



ELTE

EÖTVÖS LORÁND
TUDOMÁNYEGYETEM

SAJÓSI BENEDEK

**Propilén-oxid hidrogénatommal való reakciójának
vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával**

TDK dolgozat

Témavezetők:

Dr. Tarcay György, egyetemi tanár

Dr. Góbi Sándor, tudományos munkatárs

Szervetlen Kémiai Tanszék

Lezárva: 2025. január 8.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés	2
2. Irodalmi áttekintés	3
2.1. A propilén-oxid kimutatása a csillagközi térben	3
2.2. A propilén-oxid csillagközi keletkezése	4
3. Módszerek.....	6
3.1. Infravörös spektroszkópia.....	6
3.1.1. Elméleti háttér.....	6
3.1.2. Az infravörös spektrum általános jellemzése	8
3.1.3. A spektrométer felépítése	8
3.2. Mátrixizolációs spektroszkópia	10
3.2.1. Mátrixizolációs technika elvi alapjai	10
3.2.2. A parahidrogén, mint mátrixalkotó.....	11
4. A mérés során használt berendezések.....	13
4.1. VIZSLA	13
4.2. Külső fényforrások	15
4.3. Az IR spektrométer.....	15
5. Kvantumkémiail modellezés.....	17
6. Mérések kivitelezése.....	18
7. Eredmények és kiértékelésük	21
7.1. Számítási eredmények	21
7.2. Kísérleti eredmények	22
8. Összefoglalás és kitekintés	35
9. Köszönetnyilvánítás.....	37
Függelék	38
F1. A kvantumkémiail számítások eredményei	38
F2. A felhasznált szakirodalmi adatok.....	48
Irodalomjegyzék	49

1. Bevezetés és célkitűzés

A csillagászok sokáig úgy gondolták, hogy a csillagközi térben nem játszik szerepet a kémia. Az volt a közismert nézőpont, hogy He-nál nehezebb elemek nincsenek jelen a csillagközi térben. Ennek cáfolása után az vált általánosan elfogadottá, hogy ezek a nehezebb elemek olyan kis mennyiségben vannak jelen, hogy a molekulák képződéséhez szükséges ütközések valószínűsége túl kicsi. Azaz még a hidrogénatomokkal sem tudnak kötést létesíteni, egymással pedig elképzelhetetlen, hogy reakcióba lépjenek, így annak kémiai relevanciája sincs. Ha mégis kialakulna egy molekula, akkor a sugárzás a kémiai kötések felbontaná. Éppen emiatt volt nagy jelentősége annak, hogy a 20. század első felében felfedezték az első molekulákat, majd egyre több és nagyobb molekulát mutattak ki a csillagközi térben. Ez bizonyította, hogy ilyen körülmények között is képesek molekulák kialakulni, vagyis kémiai reakciók zajlanak még ebben a különleges környezetben is.

Az évek alatt egyre több új molekulát, iont, és gyököt mutatnak ki. Ezekre egy kissé pontatlan, de elterjedt gyűjtőnév az asztromolekula. A gyorsuló tendencia mögött az egyre több és javuló minőségű spektrum áll a még ki nem mutatott molekulákról, illetve a csillagászati adatokról is hasonló mondható el. Ennek köszönhetően ma már több száz asztromolekulát ismerünk, ezek száma 2024-ben meghaladta a 320-at.¹

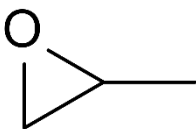
A spektrométerek fejlődése nagyjából folytonos, így az csak az állandó újabb sikeres detektálást biztosítja, de nem okoz kiugró mennyiséget belőlük. Ezzel szemben a csillagászat fejlődését sokkal látványosabban követi le az azonosítások számának növekedése. A rádiótávcsövek fejlődésével folyamatosan gyarapodnak az újonnan kimutatott asztromolekulák, minden új rádiótávcső üzembe helyezése után látványosan gyorsul az új asztromolekulák kimutatásának sebessége. Ennek oka, hogy ilyenkor ugrásszerűen javul a felvett spektrumok minősége és száma, megkönnyítve a megfigyeléseket. Erre kiváló példa a Chile-ben található Atacamai Nagyméretű Milliméteres/Szubmilliméteres Hálózat (angol rövidítés alapján ALMA) 2013-as üzembe helyezése.

A nagyszámú észlelés ellenére királis asztromolekulákat nem azonosítottak egészen 2016-ig. Ekkor azonosították a csillagközi térben a propilén-oxidot (IUPAC név: 2-metiloxirán, rövidítés: PO).² Érdekes módon azóta sem sikerült újabb királis molekulát azonosítani. TDK munkám során a PO reakcióképességét vizsgáltam hidrogénatomokkal szemben a csillagközi térhez hasonló körülmények között. Célom azoknak a kérdésnek a megválaszolása volt, miszerint a PO és a H-atomok reakciója során megmarad-e a kiralitáscentrum, és ha igen, akkor képződhetnek-e olyan gyökök, amelyekből nagyobb királis molekulák képződhetnek.

2. Irodalmi áttekintés

A csillagközi térről az onnan érkező fényen keresztül tudunk információt szerezni, így az ott lévő molekulákról spektroszkópiai módszerekkel lehetséges információt szerezni. Bevetett gyakorlat mikrohullámú, illetve IR spektroszkópiát használni a molekulák azonosítására, más módszereket ritkábban alkalmaznak ilyen célra. Ha végigtekintünk a csillagközi térben kimutatott molekulák listáján, akkor láthatjuk, hogy eleinte kisebb „molekulákat” fedeztek fel, néhány atomból álló gyököket, ionokat. A technika fejlődésével egyre bonyolultabb molekulákat kezdtek felfedezni. Logikusnak tűnne, hogy a bonyolultabb molekulák számottevő része királis legyen, ez azonban nincs így. Jelenleg egyedül a PO-ot ismerjük (2-1. ábra), amely királis és széles körben elfogadott a detektálása a csillagközi térben.² (Ugyan a szintén királis triptofán azonosításáról is megjelent egy közlemény 2023-ban, de azt azóta visszavonták.^{3,4})

2-1. ábra – Propilén-oxid szerkezeti képlete



2.1. A propilén-oxid kimutatása a csillagközi térben

A PO molekula csillagközi azonosítása a Parkes Observatórium rádiótávcsöveinek adatai alapján rádiócsillagászat segítségével történt, amelyek jó egyezést mutattak a laboratóriumban mért spektrumokkal.² A PO nem az első epoxid-gyűrűt tartalmazó asztromolekula, az etilén-oxidot (oxirán) már korábban azonosították csillagközi térben, ezzel a molekulacsalád stabilitását igazolva ilyen körülmények között. Fontos megemlíteni, hogy már azonosításakor ismert volt az a tény, hogy a PO konstitúciós izomerei, a propanal és az acetone is jelen vannak a molekulafelhőkben.²

A földi életnek központi rejtélye mai napig a homokiralitás. A Földön szinte minden királis molekulának csak az egyik enantiomere fordul elő a természetben vagy legalábbis csak annak van biológiai jelentősége. Ennek teljes magyarázata messze túlmutat az asztrokémia tárgykörén, azonban létezik egy elmélet, amely összeköti őket. A Pánspermia elmélet azt állítja, hogy az élethez szükséges molekulák a Földön kívülről származnak.⁵ Ez alapján a homokiralitás eredete a csillagközi királis molekulákkal összefügghet.

A királis információ stabilitását meteoritok analízisével bizonyították. Azt találták, hogy egyes meteoritokban nem tapasztalható különbség az enantiomerek gyakorisága között, másoknál viszont igen.⁶ Ebből az következik, hogy ebből a szempontból az Univerzum nem egyenletes. Az eredmények arra viszont nem adnak választ, hogy az enantiomerek stabilitása tér el egymástól vagy bizonyos régiókban a keletkezéskori enantiomerarány különbözik az átlagtól. A keletkezésen keresztüli magyarázatok közül a legegyszerűbb a cirkulárisan polarizált fény okozta effektus. Ez a típusú sugárzás hatással van a kiralitásra. Ha fotokémiai folyamatok során cirkulárisan polarizált fény van jelen, akkor a királis termék

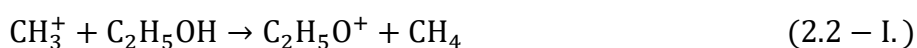
enantiomerarányát, azaz abszolút konfigurációját a cirkulárisan polarizált fény polarizációjának iránya határozza meg.^{7,8} Ez a sugárzástípus nem jellemző minden csillagászati objektumra, ez jó összhangban áll az enantiomerarány fent említett heterogenitásával.⁹

A homokiralitás kialakulására más elméletek is léteznek. Sok elmélet a β -bomlással és az ehhez kapcsolódó gyenge kölcsönhatással magyarázza a jelenséget. A magyarázat alapjául a Wu-kísérlet áll, mely bizonyította, hogy a gyenge kölcsönhatás antiszimmetrikus. A kísérlet során β -sugárforrásból kilépő elektronokat vizsgáltak. A mérést két, egymással tükörképi párban álló berendezésben elvégezve azt kapták, hogy a sugárzás iránya nem változott a tükrözés hatására.¹⁰ Ebből levezethető, hogy az elektronok energiája kis mértékben függ az őket körülvevő mágneses térnek nem csak a nagyságától, hanem az irányától is, így két enantiomer közül az egyik mindig kisebb energiájú. Ez önmagában az eltéréseket az összetételben nem magyarázza meg, de kiegészítésekkel hasznos eredmény lehet.

β -bomlásra épülő magyarázat is létezik. Ennek modelljét az aminosavak stabilitására építették fel. Az aminosavak elbontására a nitrogénatom átalakulása az egyik lehetőség. Ez úgy történhet meg, ha a nitrogén atommag egy anti-elektronneutrínóval reagál szénatommag és pozitron létrejötte közben. Ebben a folyamatban a reakció valószínűsége függ a mag spinjétől. Az egyik spinkonfiguráció ezáltal dúsulni tud, ami magával vonja az egyik enantiomer dúsulását. Ilyen reakcióhoz nagy mennyiségű neutrínóra van szükség, legnagyobb valószínűséggel szupernóvák környékén mehet végbe.¹¹ A teljes kép megismeréséhez még több jelenséget kell figyelembe vegyünk, azonban ezek azok az elméletek, melyeknek van csillagászati vonatkozása is.

2.2. A propilén-oxid csillagközi keletkezése

A PO keletkezésére számos javasolt reakcióutat javasoltak, ezeket elméleti kémiai számításokkal igazolják. Az egyik lehetséges megfontolás az epoxid-gyűrű létrejötte felől indul. Korábbi eredmények alapján már ismert volt az etilén-oxid csillagközi szintézise. Ez történhet például etanolból¹²:



vagy etilgyökből^{12,13}:

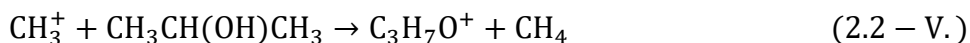


de formaldehidből is kiindulhat¹⁴:



Ezek átalakíthatóak a következő reakcióutakká:

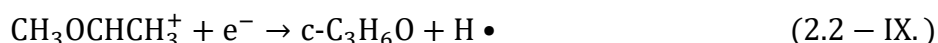
A reakcióút (izopropanolból kiindulva):



B reakcióút (propilgyökből kiindulva):



C reakcióút (acetaldehidből kiindulva):



Kvantumkémiail számításokkal ellenőrizve azt találták, hogy az **A** és **B** csatornák esetén a reakciók exotermek és azoknak energiagátja sincs, így ezek valóban PO termelésre alkalmasak. A **C** reakcióútnál azonban kizárólag az első reakció (2.2 – VIII. reakció) exoterm, a második lépés már endoterm (2.2 – IX. reakció), így azon az úton nem képződhet PO a csillagközi térre jellemző körülmények között.¹⁵

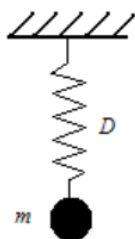
A csillagközi térben egyes reakciók a csillagközi porszemcsék felületére kifagyott jegekben tudnak hatékonyan végbe menni.¹⁶ A propén közvetlen oxidációja oxigénatommal is végbemehet ilyen környezetben.¹⁷ Ezt a reakciót a laboratóriumban a jó katalitikus képességgel rendelkező szilikátszemcsék felületén vizsgálták.¹⁶ Első lépésként a porszemcse felületén levő SiOH fragmensek egy részéről leszakad a hidrogénatom, helyére pedig egy oxigénatom köthet be, egy peroxidos szerkezetet létrehozva. A kialakuló szerkezeti elemhez egy propénmolekula tud koordinálódni. Az oxigénatom magános elektronpárja és a kettőskötés π -elektronjai delokalizált rendszert alkotnak. A rendszer egyik lehetséges disszociációja esetén PO és a SiO• felületi egység marad, azaz az képes katalizátorként viselkedni.¹⁷ Ez a reakció melléktermékként acetont és propanalt is termel, ami összhangban áll azzal a megfigyeléssel, miszerint együtt fordulnak elő.¹⁸

3. Módszerek

3.1. Infravörös spektroszkópia

3.1.1. Elméleti háttér¹⁹

Az infravörös (IR) spektroszkópia egy széles körben bevett analitikai módszer. A módszer azon alapszik, hogy az elektromágneses sugárzás ezen tartománya tipikusan a molekulák rezgéseit gerjeszti. Érdekes röviden ennek fizikai háttérét is áttekinteni. Didaktikai okokból először vizsgáljunk meg egy kétatomos molekulát. Ebben egy kötés van, amelynek a hossza rezgés során változik. Ennek legegyszerűbb modellje a harmonikus oszcillátor modell, amikor feltételezzük, hogy a molekula kötése egy rugóhoz hasonlóan viselkedik (3.1.1-1. ábra²⁰).



3.1.1-1. ábra – Harmonikus oszcillátor legegyszerűbb esete, a rezgő rugó, a kötések rezgésének demonstrálására

A két rezgő atom tömege (m_1 és m_2) helyett vezessük be a redukált tömeget (μ), amelyre fennáll az alábbi egyenlőség:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad 3.1.1 - 1.$$

Ez azért hasznos, mert így kettő helyett egy tömeg használatával tudjuk leírni a rezgést. Ezt használva, ha felírjuk a Hooke-törvényt, akkor az alábbi kifejezést kapjuk:

$$-D \cdot x = \mu \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad 3.1.1 - 2.$$

Ahol D a rugóállandó, x a térkoordináta, t pedig az időkoordináta. Ennek a fizikai szempontból releváns megoldása a következő:

$$x = x_0 \cdot \cos(2\pi\nu \cdot t + \phi) \quad 3.1.1 - 3.$$

Itt x_0 a rezgés amplitúdója, ν a frekvenciája és ϕ a kezdeti fázisa. Ha ezt visszahelyettesítjük a 3.1.1 – 2. egyenletbe, majd azt átrendezzük, az alábbi összefüggést kapjuk a rezgés frekvenciájára:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\mu}} \quad 3.1.1 - 4$$

Következő lépésként a rezgéshez tartozó potenciális energiát (E_{pot}) határozzuk meg. Ehhez az erőt kell az elmozdulás szerint integrálni, így a következő összefüggést kapjuk:

$$E_{pot} = \frac{1}{2}D(r - r_0)^2 \quad 3.1.1 - 5.$$

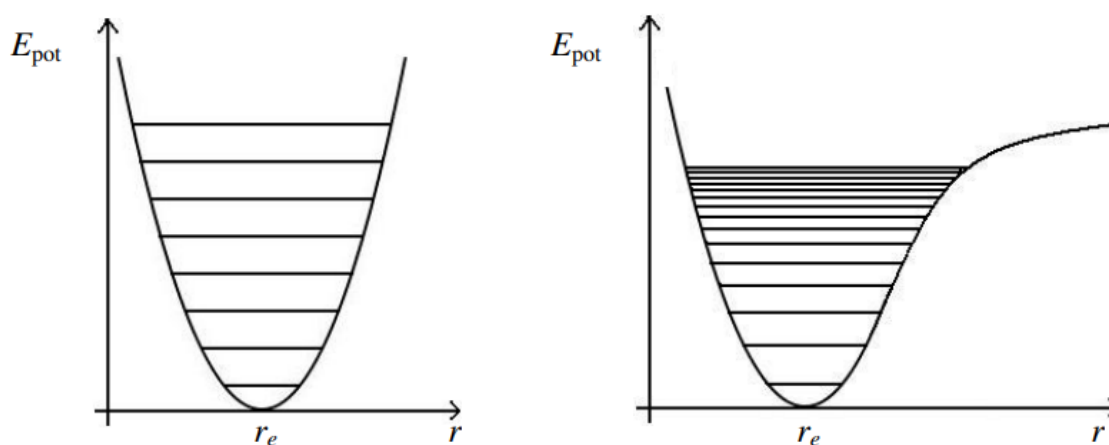
Ahol r a két atom aktuális távolsága, r_0 pedig az egyensúlyi távolságuk. Ennek a függvénynek a grafikonja egy parabola (3.1.1–2. ábra²⁰ is mutatja), amelyről elvi okokból is tudjuk, hogy nem tökéletes modell, mert egy adott távolság után már a molekula disszociál és nem nő tovább a potenciális energiája. Azonban a modell kisebb amplitúdójú rezgések esetén még jó közelítést ad (3.1.1–2. ábra).

A klasszikus fizikai kép alapján tehát bármilyen amplitúdójú rezgés lehetséges, amelyhez egy megfelelő rezgési energia tartozik, így a rezgés energiáját szabadon változtathatjuk, az amplitúdója leköveti azt. Ez azt jelenti, hogy a molekula bármekkora hullámhosszú sugárzást elnyelhet.

Ha áttérünk kvantummechanikai tárgyalásmódra, kiderül, hogy ez nem így van. A rezgési energia csak meghatározott értékeket vehet fel, kvantált, amelyet a ν kvantumszám segítségével lehet leírni:

$$E = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2} \right), \quad 3.1.1 - 6.$$

ahol h a Planck-állandó (értéke $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js). A képletből következik, hogy a rezgési energia legkisebb értéke esetén sem éri el a 0 energiaszintet (3.1.1–2. ábra). Ezt a szintet, amikor $\nu = 0$, nevezzük rezgési alapállapotnak, a többi gerjesztett állapotoknak. Az általában alkalmazott harmonikus közelítés egy megkötést ad a molekula és a foton kölcsönhatására, miszerint a rezgési kvantumszám mindig csak eggyel változhat egy fotonnak köszönhetően.



3.1.1-2. ábra – Bal oldalon a harmonikus oszcillátor modell alapján számított energiaszintek, jobb oldalon a valós, mért szintek

A többatomos molekulák esetén is hasonlóan lehet elindulni, de ott figyelembe kell venni a kötések közötti csatolásokat. Ezek erőssége is több paramétertől függ, melyek közül a legfontosabbak a kötéserősségek, az érintett atomok tömege, valamint a kötések egymástól való távolsága. Ha a kötéserősségi állandó vagy a redukált tömegek eltérnek – azaz a két kötés rezgési frekvenciája nagyon eltér – akkor a csatolás gyenge. Ebből az következik, hogy a kötések egymástól függetlenül rezegnek, mintha külön molekulában lennének. Ellenkező esetben befolyásolják egymást. Ebből az is következik, hogy egy adott molekularészlet minden molekulában ugyanolyan rezgési frekvenciák megjelenéséhez vezet, amelyre remek példát adnak a szerves molekulák funkciós csoportjai. A funkciós csoportokban ugyanis a molekula vázától nagyon eltérő kötések vannak, így azok minden molekulában hasonló frekvenciájú rezgéseket

eredményeznek. Az ezekhez tartozó frekvenciát karakterisztikus kötési- vagy csoportfrekvenciáknak nevezzük, és a molekulák azonosítását nagymértékben elősegítik. A mai modern kvantumkémiai programcsomagok segítségével pontos számításokat tudunk végezni, amelyek elősegítik az azonosítást. Ennek részletei jelen dolgozat egy későbbi fejezetében találhatók.

3.1.2. Az infravörös spektrum általános jellemzése²¹

A mérés során folytonos spektrumú IR fénnel sugározzuk be a mintát, a rezgési átmenetekhez tartozó energiájú fotonok részben elnyelődnek és gerjesztik a minta molekuláit, így ezeknél a frekvenciáknál a fény intenzitáscsökkenést szenved.

Ha az intenzitáscsökkenést a fény frekvenciájának függvényében ábrázoljuk, mindkét tengelyre többféleképpen is megválaszthatjuk az ábrázolt mennyiséget. Leggyakoribb megoldás, hogy a frekvencia helyett a fény hullámszámát ábrázoljuk ($\tilde{\nu}$, egysége cm^{-1}), úgy, hogy az jobbról balra növekedjen. A fény intenzitásának csökkenésére általában az abszorbanciát (A) használjuk, ez a transzmittancia (T) tízes alapú logaritmusának mínusz egyszerese, mely utóbbi pedig az anyagon átjutó és az arra beeső fény intenzitásának (rendre I és I_0) hányadosa, azaz:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad 3.1.2 - 1.$$

A spektrumban látható jelek egy-egy rezgési átmenethez tartoznak. Ismeretes, hogy N atomos molekula esetén, ha a molekula lineáris $3N - 5$, egyébként $3N - 6$ normálrezgés létezik. Csak azok a normálrezgések IR aktívak, ahol a rezgés közben a molekula dipólusmomentuma változik, azaz:

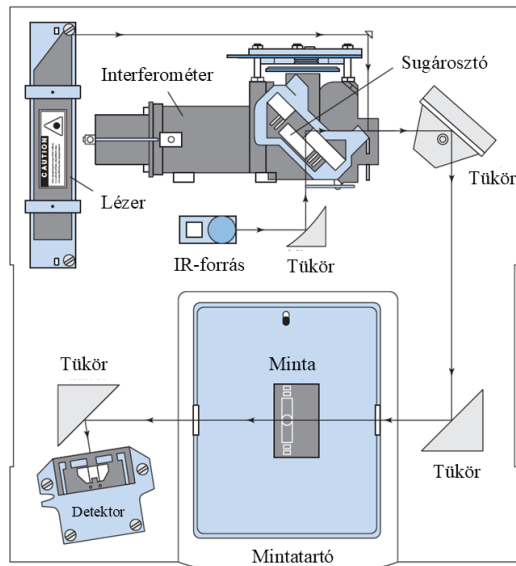
$$\left(\frac{\partial p}{\partial q} \right)_0 \neq 0, \quad 3.1.2 - 2.$$

ahol p a molekula dipólusmomentuma, q pedig a rezgés normálkoordinátája. Így sok esetben (főként a szimmetrikus molekuláknál) kevesebb jel látható a spektrumon, mint $3N - 6$ (vagy $3N - 5$).

3.1.3. A spektrométer felépítése²²

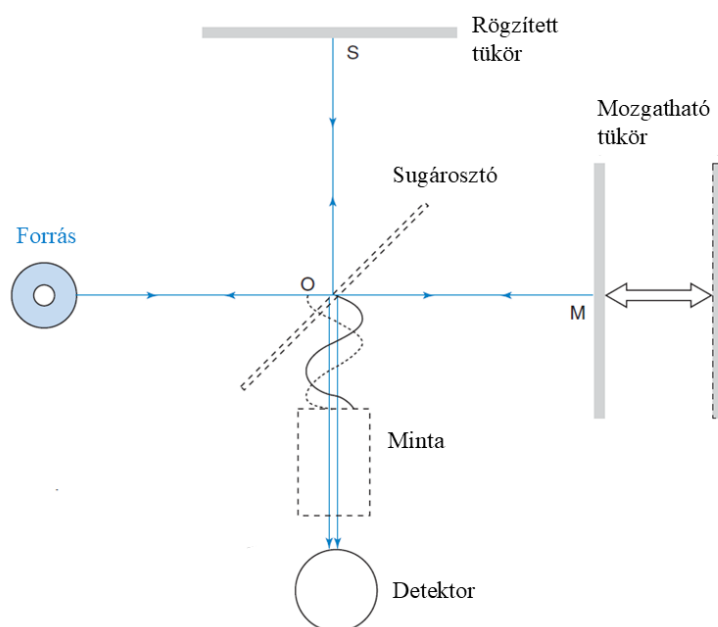
Felépítés szempontjából két fő típusa van a spektrométereknek, ezek a diszperzív és a Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrométerek. Utóbbiak számos előnyük miatt az előbbieket mára teljesen kiszorították. Méréseim során kizárólag FTIR spektrométert használtam, így részletesen csak ennek felépítését írom le (3.1.3-1. ábra²²).

Az IR fény a forrásból egy kollimátoron keresztül lép ki, amely a pontszerű fényforrás széttartó sugarait teszi párhuzamossá. Ezután a berendezés lelke, a Michelson-interferométer (3.1.3-2. ábrán²²) következik.



3.1.3-1. ábra – FTIR spektrométer felépítése. A jelzett tükrök a fizikai kompakttság kedvéért vannak beépítve, elvi jelentősége csak az interferométerben lévőeknek van

Ebben a teljes sugárzást ráirányítjuk egy féligáteresztő tükörrre, ezt sugárosztónak hívjuk. Az így kialakuló nyalábok közül az egyiket egy egyszerű beállított tükörrre irányítjuk, ahonnan a fény visszaverődik. Ezt követően a sugárosztó hátsó oldaláról a detektor irányába indul el a fény egy része, a másik vissza a sugárforrás felé. A másik nyaláb egy mozgatható tükörrre érkezik, utána ennek is egy része a detektorra érkezik a sugárosztón való áthaladás után (a másik fele itt is a sugárforrás felé halad tovább). A minta a detektor és a Michelson-interferométer között található.



3.1.3-2. ábra – Michelson-interferométer

Mivel a Michelson-interferométerben – speciális esetet leszámítva – a két tükör nem azonos távolságra van a sugárosztótól, a két nyaláb eltérő fázisban érkezik vissza, azaz a detektor fele elinduló két nyaláb interferál. Mivel a mozgatható tükör mozgása miatt mindig más a két tükörig megtett út különbsége, így mindig más hullámhosszak erősítik, illetve oltják ki egymást. Másként kifejezve a detektor irányába haladó fény domináns hullámhosszát az éppen akkor tapasztalt tükörállás határozza meg. Az úgynevezett

interferogramban az x-tengelyen a tükör elmozdulása látható. Ahhoz, hogy ebből megkapjuk a spektrumot egy matematikai átalakításra van szükség, amit Fourier-transzformációnak nevezünk. A módszer innen kapta az elnevezését.

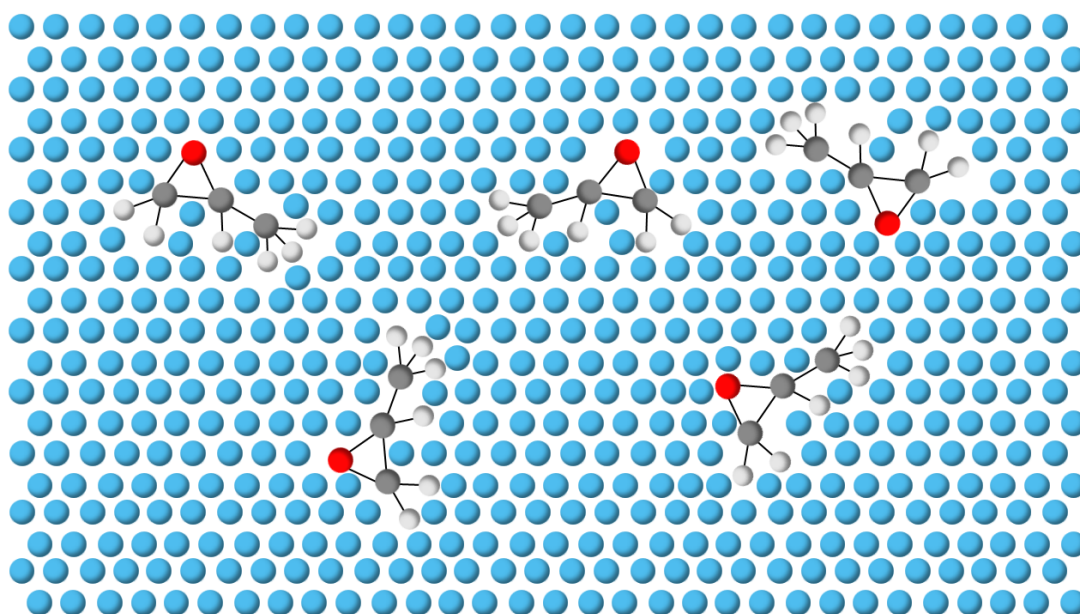
A Fourier-transzformáció adja a berendezés egyik legnagyobb előnyét. Ugyanis, ha a kiindulási spektrum (interferogram) hosszát növeljük, azzal nő a felbontás. Így a jobb felbontáshoz csupán nagyobb távolságon belül kell mozgatni a mozgatható tükröt, amely könnyebben kivitelezhető, mint a diszperzív műszerek esetén szükséges beeresztő rés szűkítése.

3.2. Mátrixizolációs spektroszkópia

3.2.1. Mátrixizolációs technika elvi alapjai²³

Kevésbé stabil molekulák esetén sokszor a hagyományos spektroszkópai módszerek kudarcot vallanak. Például, ha a minta előbb elbomlik, mint a méréshez szükséges időtartam, akkor a minta mennyiségének csökkenése, vagy a bomlástermékek jelenléte is nehezítheti a szerkezetmeghatározást.

A fenti problémát oldja meg a mátrixizolációs technika. A módszer lényege az, hogy a reaktív molekulát nagy hígításban egy inert anyagban (mátrixalkotó) csapdázzuk, vagy abban *in situ* állítjuk elő. 1:1000 hígítás mellett a mátrixalkotó részecskéinek kristályában már a molekulák 99%-a izoláltan található meg (3.2.1-1. ábra).²⁴ A módszer előnye, hogy a reaktív specieszeket stabilizálja, hiszen a mátrixalkotó inert (például kifagyasztott nemesgáz), így az izolált molekulákat fizikailag távol tartja. Emellett egy másik előnye, hogy az intermolekuláris kölcsönhatásokat minimalizálja, hiszen a vendég–vendég kölcsönhatások a nagy távolságok miatt elhanyagolhatóak, a mátrixalkotó–vendég kölcsönhatások pedig megfelelő



mátrixalkotó alkalmazásával minimalizálható.

3.2.1-1. ábra – Mátrixban izolált propilén-oxid, a kék atomok a mátrixalkotót, míg a szürke a szénatomot, a piros az oxigénatomot, a fehér a hidrogénatomot jelöli

Bár a módszert reaktív molekulák vizsgálatára alkalmazták először, azóta más területeken is hasznosnak bizonyult. Ilyen például a konformerek vizsgálata, amelyek spektrális jelei mátrixizolációs körülmények között egymástól megkülönböztethetők.²⁵ Az alacsony hőmérsékleten történő mérés olyan reakciók vizsgálatát is lehetővé teszi, amelyek szobahőmérsékleten pillanatszerűen játszódnak le.

A mátrix előállításához tehát egy nagy hígítású elegyre van szükségünk. Ehhez a mátrixalkotóval (amely szobahőmérsékleten jellemzően gáz halmazállapotú) előre kikeverhetjük a mintánkat, amennyiben a minta gáz, vagy kellően nagy gőznyomású folyadék. Ha egy szilárd minta nem elég illékony, akkor a mintát fűthető mintatartóban szublimáljuk és a minta gőzét a mátrixalkotó gázzal elkeverjük és kifagyasztjuk a lehűtött hordozóra. A megfelelő mátrixkészítési („leválasztási”) technika kiválasztása attól függ, hogy az adott minta fizikai vagy kémiai tulajdonságai mit engednek meg, mi a kényelmesen kivitelezhető, de egyúttal reprodukálható kísérlet.

A mátrixalkotó és a minta részecskéi a vákuumkamrában érintkeznek a hordozóval, amely utóbbit egy kriosztát hűt a megfelelően alacsony hőmérsékletre. A hordozó felületére fagy ki a szilárd mátrix. A megfelelő hőmérséklet függ a mátrixalkotó gáztól, ez jellemzően 3 K és 30 K közé esik. A mátrix vizsgálatára a leggyakoribb technika az IR (ma már kifejezetten a FTIR) spektroszkópia használata, de gyakori a Raman, UV-Vis (ultraibolya-látható) és az ESR (elektronspin rezonancia) spektroszkópia is.²⁶ A mátrix töménységével is lehet befolyásolni az eredményeket. Ez érdekes lehet a tökéletes mátrixizolációnál valamivel töményebb összetételnél, amikor az intermolekuláris kölcsönhatások is kezdenek megjelenni. Ezáltal a H-kötésekről, vagy az esetlegesen kialakuló molekula komplexekről nyerhetünk ki információt.²⁷

3.2.2. A parahidrogén, mint mátrixalkotó^{28,29}

A parahidrogénnek, mint mátrixalkotónak több előnye is van. Spektroszkópiai szempontból egyik legfontosabb előnye a parahidrogén mátrixnak az, hogy a tradicionálisan alkalmazott mátrixokhoz (például argon) képest a kölcsönhatás még kisebb a vizsgálandó molekulákkal. Ez a spektrumban általában élesebb jeleket eredményez, amelyek ráadásul közelebb vannak a gázfázisban mérhető értékekhez.

Másik pozitívuma a nemesgázmátrixokhoz képest, a parahidrogén-mátrix lágyabb volta. Ennek jelentősége elsősorban a fotokémiai vizsgálatoknál jelentkezik. Előbbiek merev mátrixot alkotnak, tehát ha a mérendő molekula több fragmensre bomlik (fotokémiában ez gyakori), akkor az új részecskék nem távolodnak el egymástól, hanem ugyanabban a mátrixüregben maradnak. Ennek következtében azok rekombinálódhatnak, nem tudjuk őket kimutatni rövid élettartamuk miatt. Ezt üregeffektusnak nevezzük és a parahidrogén esetén kevésbé jellemző, mint sok másik mátrixalkotónál.

Következő előnyei már az alkalmazhatóságáról szólnak. Nagy asztrokémiai jelentőséggel bírnak a hidrogénatommal, illetve hidrogénionnal történő reakciók, hiszen a csillagközi térben ezek gyakran mennek végbe. A parahidrogén-mátrix kiválóan alkalmazható ilyen reakciók vizsgálatára, mert ebben közvetlenül tudunk hidrogénatomot, illetve hidrogéniont generálni, és ezek a részecskék hatékonyan diffundálnak ebben a mátrixban.

Munkám során a hidrogénatommal való reakciót tanulmányoztam, ezért csak ennek a részleteit mutatom be. Hidrogénatomok generálásához a leválasztás során a mátrixba klórmolekulákat is juttattunk. A klór koncentrációja a mintánál nagyobb kell legyen. Azonban a koncentrációja nem lehet túl magas sem, hisz a klór és a hidrogénmolekula reakciója erősen exoterm, a túl nagy mennyiségű reakcióhő túlmelegítené a mátrixot és az elszublimálna. Továbbá túl nagy klórkoncentráció esetében túl sok klórmolekula kerülhet a vizsgált molekula közelébe a mátrixban, ami mellékreakciókat eredményezhet. Az így elkészített mátrixot olyan fénnel kell besugározni, amelytől a klórmolekulák disszociálnak, de a vizsgált molekulánk nem bomlik. Erre a 365 nm hullámhosszúságú fényt szokás használni, amely a következő bomlási reakciót eredményezi:



A klóratomok ilyen alacsony hőmérsékleten nem reagálnak a körülöttük lévő hidrogénmolekulákkal. Azonban a parahidrogén-molekulákat 2217 nm hullámhosszúságú fénnel gerjesztve azok reakcióba lépnek a klóratomokkal:



Az így létrejövő hidrogénatom az úgynevezett kvantumdiffúzió útján halad a mátrixban, amely a hidrogénionok folyékony vízben történő diffúziójával analóg mechanizmussal megy végbe: a hidrogénatom reagál egy H₂-molekulával, melynek során a H₂-molekula túloldalán levő hidrogénatom leszakad. Ennek a reakciónak van energiagátja, de a folyamat az alagúteffektusnak köszönhetően végbe tud menni. Ezért ezt a fajta diffúziót kvantumdiffúciónak nevezik.

4. A mérés során használt berendezések

Munkámhoz elsősorban egy egyedi építésű berendezést használtam, ami a VIZSLA mozaiknevet viseli (Versatile Ice Zigzag Sublimation Setup for Laboratory Astrochemistry). Ezenkívül lézer és LED külső fényforrásokat használtam a fotokémiai reakciók beindításához, a mátrixban végbemenő változásokat egy FTIR spektrométerrel detektáltam.

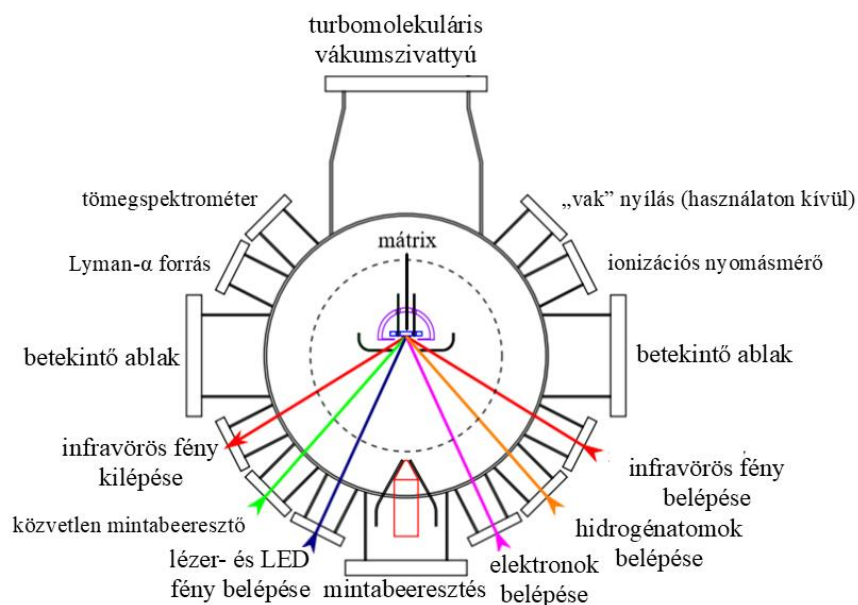
4.1. VIZSLA²⁹

A VIZSLA (4.1-1. ábra) nevében a „versatile”, azaz „sokoldalú” szó arra utal, hogy a mátrixizolációs mérések mellett egyéb kísérletek elvégzésére is alkalmas. Ennek köszönhetően a berendezés asztrofizikailag releváns jegekben (azaz szilárd filmrétegekben) végbemenő reakciók követését is lehetővé teszi. Méréseim során a parahidrogénben történő mátrixizolációs technikát alkalmaztam, hogy a PO hidrogénatomokkal lezajló reakcióját tanulmányozzam a csillagközi tér körülményeit szimulálva. Ehhez a kísérlethez elengedhetetlen az alacsony hőmérséklet, erre a célra a VIZSLA két kriosztáttal van felszerelve, melyek nagyjából 3,1 K, illetve 12 K hőmérsékletre képesek lehűteni a rájuk erősített aranyozott ezüst hordozókat. A mátrix leválasztására minden esetben az előbbit használtam, a másik kriosztát hordozóját egyéb típusú kísérletek elvégzésekor használjuk.

A berendezésben ultranagy vákuum uralkodik, amelynek két fő funkciója van. Egyrészt a hordozó és a laboratórium közötti nagyjából 300 K különbséget szigeteli. Másrészt a mátrixot védi a szennyeződéstől (például a levegőtől). A vákuumot turbomolekuláris szivattyú segítségével tudjuk elérni, amelynek működéséhez szükséges egy elővákuum-szivattyú rendszer. Ez utóbbi egy rotációs, illetve egy Roots-típusú rásegítő vákuumszivattyúból áll. Ezzel a vákuumrendszerrel az $1 \cdot 10^{-9}$ mbar nyomás is elérhető a kriosztátok működése közben.

A készülék szimulációs kamrájának összesen tizennégy nyílása van, abból egy a turbomolekuláris szivattyúhoz vezet (4.1-1. ábra²⁹). Ezzel átellenben található a mintabeeresztő csatlakozása, ezekre merőlegesen mindkét oldalon található egy-egy betekintő ablak. A maradék tíz nyílás ezeknél kisebb méretű, amelyeken keresztül lehet a mátrixot különböző módszerekkel besugározni, illetve analitikai módszerekkel vizsgálni. Ezekből négy nyílás van fenntartva a mátrix kémiai módosítására: egy a lézerfény és a LED lámpák fényének, egy másikhoz egy Lyman- α sugárforrás illeszthető, a harmadikon keresztül

hidrogénatommal, a negyediken keresztül elektronokkal lehet bombázni a mintát. További három nyílás az analitikai vizsgálatoknak van fenntartva: IR spektroszkópiához egy bemenő és egy kimenő, illetve tömegspektrometriához egy nyílás szükséges. A maradék három nyílásból egy használaton kívül van, egyen egy ionizációs vákuummérő található, az utolsóra pedig egy közvetlen mintabeeresztő csatlakoztatható kis tenziójú szilárd vagy folyadékminták beeresztéséhez.



4.1-1. ábra – A VIZSLA vákuumkamrájának keresztmetszeti képe

A mérés során a parahidrogén előállítása is feladatunk, amely szobahőmérsékleten a hidrogénmolekulák negyedét adja ki, azonban alacsony hőmérsékleten annak kizárólagosan előforduló magspinizomere. Az ortohidrogén parahidrogénbe való katalitikus átalakítása nagyjából 13,9 K hőmérsékleten történik. Az ehhez szükséges hőmérsékletet a kisebb teljesítményű kriosztáttal érjük el. A szobahőmérsékletű normál hidrogén (azaz a parahidrogén és az ortohidrogén keveréke) a gázpalackból egy rézcsövön keresztül jut be a konverterbe, ahol a lehűtött rozsdamentes acélkapillárisba töltött Fe_2O_3 katalizátoron keresztül áramlik a hidrogén. A katalizátor a magspinkonverziót segíti elő, lehetővé téve a tiszta parahidrogén előállítását.

A vákuumrendszerhez tartozik egy mintaelőkészítő-rendszer, amely a vákuumszivattyúk által evakuálható cső, amelyen csappal zárható leágazások találhatóak. Ez utóbbiakra lombikokat és mintatartókat lehet csatlakoztatni. A parahidrogén gyűjtése az egyik erre csatlakoztatott lombikba történik. A folyadékfázisú mintákat tartalmazó edényt vagy a mintaelőkészítő-rendszer egyik csapjához közvetlen rögzítjük, vagy egy erre kialakított üvegfeltét segítségével a mintabeeresztő elé helyezzük, majd azt a mintaelőkészítő-rendszerhez egy rézcső segítségével csatlakoztatjuk. Munkám során csak folyadék halmazállapotú mintákkal dolgoztam, így a többi beeresztési mód részletezésére nem térek ki.

A mintabeeresztő nyílása két rozsdamentes acélkapillárisból áll, ezeken át a beáramlási sebességet finomszelepek biztosítják. Az egyik „ágon” a parahidrogénnel elkeveredett minta áramlik a kamrába, a másikon keresztül a klórgáz. Méréseim során az ideális klór–parahidrogén arány 1 : 300 – 1 : 500 között volt.

4.2. Külső fényforrások

A besugárzások nagy részét lézerfénnel végeztem, ez alól kivételt jelent a klóratomok generálásához alkalmazott 365 nm hullámhosszú fénnel való besugárzás, amelyhez egy M365L3 típusú LED-forrás³⁰ használtam. A LED-forrást jellemzően 30–60 percig volt szükséges használni és 0,33–0,67 A közötti áramerősséggel célszerű üzemeltetni, a pontos paraméterek függenek a mátrix tulajdonságaitól.

A többi fotokémiai lépéshez lézerfényt használtam. Ehhez egy Spectra-Physics Quanta-Ray LAB 150-10 Nd:YAG típusú lézergyűttest használtunk.³⁰ A lézerforrásból közvetlenül egy 355 nm hullámhosszúságú fény lép ki, amely egy optikai parametrikus oszcillátoron (OPO, Spectra-Physics versaScan) halad át. Ez a belépő lézernyaláb minden fotonját két olyan fotonra bontja, amelyek energiáinak összege megegyezik a kiindulási foton energiájával, egy látható és egy infravörös nyalábot eredményezve. A következő részegység egy frekvenciakétszerező (Spectra-Physics UVScan), mely a kiválasztott nyaláb fotonenergiáit duplázza (azaz a hullámhosszát felezi, emiatt lehet 355 nm-nél kisebb hullámhosszú fényt is generálni). A lézergyűttes ennek köszönhetően 213–2800 nm hullámhosszú kilépő fénysugarat képes létrehozni. A kilépő fényt tükrök segítségével ugyanazon a nyíláson keresztül tudjuk a vákuumkamrába irányítani, mint amin keresztül a LED-es besugárzást is elvégeztük.

4.3. Az IR spektrométer

Munkám során a mátrixot IR spektroszkópiával vizsgáltam, ehhez egy Bruker Invenio-R FT-IR spektrométert használtam.³⁰ A műszerben szilícium-karbid (SiC) sugárforrás található, amely hőmérsékleti feketetest-sugárzásának intenzitási maximuma az analitikai IR tartományban található.³⁰ A spektrumok felvétele abszorpciós–reflexiós módban történik. A vákuumkamra FTIR spektrométerrel átellenes oldalán

egy félvezető higany-kadmium-tellurid (MCT) detektor van elhelyezve, amelyet a spektrumok felvétele közben folyékony nitrogénnel szükséges hűteni. A spektrométer vezérlésére, a spektrumok felvételére, és azok kiértékelésére a spektrométer gyártója által fejlesztett OPUS programot használtuk.

5. Kvantumkémiai modellezés

A mérések során kapott spektrumok értelmezéséhez támpontot adhat egy korábbi, mások által felvett adatsor. Azonban ez nem mindig érhető el. Ilyenkor az értelmezést, azonosítást segítheti az elméleti úton kapott, szimulált spektrumok használata, amelyekhez kvantumkémiai számítások elvégzése szükséges.

A modellezés során ki kell választani a szakirodalom és a kémiai intuíció alapján a legnagyobb valószínűséggel keletkező termékeket Ezeknek a molekuláknak először (az ún. egyensúlyi) térszerkezetét, majd az ahhoz tartozó harmonikus rezgési frekvenciákat és azok intenzitásait szükséges kiszámítani. Amennyiben a prekuzorról sem érhető el kísérleti spektrum, akkor a rezgési színekép számítását arra a molekulára is el kell végezni. Ehhez a Gaussian programcsomagot használtam, DFT-módszerrel, B3LYP-funkcionállal, cc-pVTZ-bázison.

6. Mérések kivitelezése

A kísérlet nagyjából 900 mbar parahidrogén gyűjtésével indul. Ezt az elsőként összegyűjtött parahidrogént eleresztjük, mert a tisztasága még nem megfelelő. A mintaelőkészítő-rendszerhez csatlakoztatott lombikban másodjára gyűjtött parahidrogént használjuk a továbbiakban.

Minden új folyékony minta esetén szükséges a benne oldott levegő nyomait eltávolítani. Ehhez a mintaelőkészítő-rendszerhez illesztett, attól csappal elválasztott mintatartót folyékony nitrogénbe mártva a minta megfagy, a levegő a benne levő zárványokban reked. A minta lassú felmelegedésekor a szivattyúhoz vezető csapot kinyitjuk, a mintát hagyjuk kiolvadni, miközben a levegő távozását tapasztaljuk. Ezt a fagyasztás–kiolvasztás ciklust érdemes legalább 3-4-szer elvégezni a hatékony levegőmentesítés érdekében.

A PO esetén a minta gőznyomása kellően nagy ahhoz, hogy előre elkészítsük a keverékét a parahidrogénnel. Ehhez a mintát a mintaelőkészítő-rendszer egyik csapjára szereljük fel. A parahidrogén fejlesztését egy egyliteres lombikban, 700 mbar nyomás körül befejezzük. Ekkor a gyűjtő lombikot lezárjuk, a mintaelőkészítő-rendszer többi részét vákuum alá helyezzük. A mintatartó csapját megnyitjuk, hagyjuk, hogy a minta gőze kitöltse a mintaelőkészítő-rendszert és egy másik, arra csatlakoztatott félliteres lombikot, amely előzetesen vákuum alatt volt. A mintatartót lezárva óvatosan elkezdjük elszívani a minta gőzét, amíg annak nyomása hozzávetőlegesen 7 mbar-ra csökken. Ekkor a félliteres lombikot lezárva evakuáljuk a mintaelőkészítő-rendszert. Amennyiben a mintaelőkészítő-rendszerben már nagyvákuum mérhető, egy gyors nyitó–záró mozdulattal elárasztjuk a mintaelőkészítő-rendszert parahidrogénnel. Ezt követően egy hasonló mozdulattal a PO-ot tartalmazó félliteres lombik csapját megnyitva majd lezárva nagyjából 300 mbar parahidrogént keverünk a mintához. A keveréket 45 percig keveredni hagyjuk, mialatt a mintaelőkészítő-rendszert ismét vákuum alá helyezzük, majd újra indítjuk a parahidrogén gyűjtését az egyliteres lombikba. Amennyiben a lombikban a parahidrogén nyomása ismét eléri a 700 mbar-t, annak gyűjtése befejezhető, majd a mintaelőkészítő-rendszer evakuálható. A 45 perces keveredési idő elteltével a lombikot megnyitva az abban uralkodó nyomást 7 mbar-ig csökkentjük a szivattyú segítségével, majd újra megismételjük a keverési eljárást. Ezt elvégezve a második, hígított keveréket is hagyjuk 45 percig keveredni. Eközben a mintaelőkészítő-rendszert és a parahidrogén gyűjtésére használt egyliteres lombikot

evakuáljuk. A részletezett keverési eljárással nagyjából 1 : 2000-es PO : parahidrogén keverési arányt lehet elérni.

Előzetes feltételezésünk szerint propán-1,2-diol (rövidítés: PD) szennyezés található a mintában, emiatt ezzel az anyaggal is végeztem kísérleteket. Ebben az esetben más mintaelőkészítési módszerhez kell folyamodnunk. Ehhez egy külön erre a célra készített üvegfeltétet használtam. Ez egy tefloncsappal ellátott T-alakú csatlakozó, amelyet a vákuumkamra beeresztő finomszelepe és a mintaelőkészítő-rendszer felől jövő rézcső közé iktatunk. A harmadik, tefloncsappal ellátott kiágazásához rögzítjük a már mintát tartalmazó edényt. Az első kísérlet előtt a levegőmentesítést ennél a mintánál is szükséges volt elvégezni. A mintatartót a mérés során egy fűthető mágneses keverő segítségével szilikonolaj-fürdőben melegítettem. A minta valós hőmérsékletét egy termopár segítségével követtem, amelyet 56 °C-on tartottam.

Egy méréssorozat esetén az első alkalommal egy kisebb, kb. 1 literes rozsdamentes acéltartály szükséges feltölteni klórgázzal a klórpalackból. Innen eresztjük be a másik finomszelepen keresztül a klórgázt a vákuumkamrába. Erre azért van szükség, mert a nagy nyomású palackból a beeresztési sebesség finomszabályozása nem lenne lehetséges. A kisebb tartályban 9 mbar nyomás uralkodik, melynek változása ezred mbar pontossággal követhető egy kapacitív nyomásmérő segítségével.

Ezután egy közeli IR (NIR), illetve egy középső IR (MIR) spektrumot vettem fel a már lehűlt aranyozott ezüsthordozóról, ezek szolgáltak a későbbiekben háttér- (más néven referencia-)spektrumként. A hidrogénatomok előállítása közben NIR lézert használunk, amelynek fotonjai az IR spektrométer detektorját megzavarhatják. Ezt kiküszöbölendő a detektor elé egy a NIR fotonokat elnyelő, felülvágó-szűrőt helyezünk be, így felvéve egy MIR hátteret. A spektrális felbontás a mérés ideje alatt végig $0,5\text{ cm}^{-1}$ volt.

Ezt követően kezdtem el a minta beeresztését, amelynek időbeli alakulását MIR spektrumok percenként történő felvételével követtem. A minta jelének megjelenését követő tizedik percben kezdtem el a klórgázt bevezetni. A leválasztás 2-2,5 órát vett igénybe, amelynek végén felvettem egy NIR és egy MIR spektrumot. A leválasztott mátrixról felvett NIR spektrum a parahidrogén tisztaságának ellenőrzésére szolgál.

Ezt követte a 365 nm hullámhosszúságú LED besugárzás. Ennek során a szabad klóratomok jelét követtem a minta NIR spektrumában 5095 cm^{-1} -es hullámszámnál. A LED-es besugárzást félóránként

félbeszakítva felvettem a minta NIR spektrumát. Amikor a Cl-atomokhoz köthető jel nem növekedett szignifikánsan, a LED-es besugárzást befejeztem. A klóratomok gyártását követően egy MIR spektrumot is rögzítettem, hogy kiderüljön a mintában történt-e változás.

A hidrogénatomok generálásához a 2217 nm hullámhosszú lézerbesugárzás következett. Ez alatt percenként követtem a minta MIR spektrumának változását, a NIR fotonokat elnyelő felülvágó-szűrő beiktatásával. Ennek a reakciónak az előrehaladását a HCl elnyelése jelzi 2894 cm^{-1} -nél. A hidrogénatomok generálását követően a mátrix NIR és MIR spektrumát is rögzítettem, hogy a klóratomok és a reakció termékeinek mennyiségét meghatározzam.

A kísérlet legvégén másodlagos fotolízis vizsgálatot végeztem el, amelynek során a mátrixot több alkalommal, egyre kisebb hullámhosszú ultraibolya (UV) fénnel világítottam be. A kísérlet ezen fázisa segít az asszignálásban, azaz a jelek molekulához, illetve annak rezgéseikhez rendelésében. Az egy besugárzás alatt együtt csökkenő jelek valószínűsíthetően ugyanahhoz a részecskéhez tartoznak. Hasonló megfontolás alapján a besugárzások alatt kvalitatíve másként viselkedő spektrális jelek – ha nincs véletlen spektrális átfedés – biztosan más specieszekhez tartoznak. A használt hullámhosszak a következők voltak: 300, 270, 240, és 216 nm. A fotolízis minden esetben 30 percig történt. Mindeközben percenként ismételt MIR spektrumfelvétel zajlott, illetve minden besugárzás után felvettem egy hosszabb MIR spektrumot.

Mindkét mintával elvégzett mérésorozat tartalmazott egy-egy úgynevezett „vak” mérést is, melynek során a kísérletből a klórgáz bevezetése maradt el. Ezzel ki tudjuk szűrni a nem a hidrogénatommal lezajló reakciókat, azaz a melléktermékek jeleit. A PD-vel azért végeztünk mérést, mert ez a PO leggyakoribb szennyezője, ezért meg akartunk győződni arról, hogy ez nincs jelen a mintáinkban.

7. Eredmények és kiértékelésük

7.1. Számítási eredmények

A PO és a hidrogénatom között két fő reakció típus történhet. Egyrészt a hidrogénatom addicionálódhat az egyik atomra $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^\bullet$ gyököt létrehozva, másfelől a szabad hidrogénatom leszakíthat egy másik hidrogénatomot a molekuláról, így a termék összegképlete $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^\bullet$ lesz.

A hidrogénatom-addíció esetén háromféle reakció képzelhető el. Lehetséges, hogy a hidrogénatom az oxigénatomra addicionálódik. Ebből háromféle terméket tudunk elképzelni, a közvetlen terméket, mikor a molekula alapváza sértetlen (F1-3. ábra), illetve a két olyan terméket, mikor ennek hatására az egyik C–O kötés felszakad (F1-4. és F1-5. ábrák). Ezek közül a két utóbbi stabilabbnak tűnik, hisz nem tartalmaznak trivalens oxigénatomot, így valószínűleg a kötésfelszakadás meg fog történni. A másik két esetben a hidrogénatom a gyűrű egyik szénatomjára addicionálódik. Ennek hatására az érintett szénatom és az oxigénatom között felszakad a kötés, egyik esetben izopropoxigyök ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3$, F1-6. ábra), másik esetben propoxigyököt ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$, F1-7. ábra) eredményezve. A metilcsoport szénatomjának hidrogénezése C–C kötés felszakadásával járna, emiatt ennek jelentősen kisebb a valószínűsége.

Hidrogénatom leszakítása (absztrakciója) is háromféleképpen, a három szénatomról történhet. Ezek során is elképzelhető átrendeződés. Ha a metilcsoport szénatomjáról történik a hidrogénatom-leszakítás (F1-10. ábra), akkor nem várunk további reakciót. Ha a középső szénatom hidrogénatomja szakad le (F1-9. ábra), az átrendeződhet 2-oxopropilgyökké ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}^\bullet)\text{H}_2$, F1-12. ábra). Végül pedig a harmadik lehetséges gyök (F1-8. ábra) átrendeződhet $\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{HCHO}$ gyökké (F1-11. ábra).

A keletkezett gyökök további hidrogénatommal is reagálhatnak. Ehhez már nem érdemes minden lehetőséget végigtekinteni, csak azokat, melyeket nagyobb mennyiségben sikerül kimutatni a reakció során. Emiatt csak az izopropoxigyök, az 2-oxopropilgyök és a propoxigyök reakcióit szükséges vizsgálni (ld. 7.2. fejezetben ismertetett eredményeket). Az izopropoxigyök hidrogénatom-addíció során izopropanollá tud alakulni. Erről azonban nem készítettem szimulált spektrumot, mert csoportunk egy korábbi kísérlet során már felvette a parahidrogén-mátrixban leválasztott izopropanol spektrumát³¹, és ezzel összehasonlítva nagyobb bizonyossággal azonosíthatóak a sávok. Ha az izopropoxigyökről hidrogénatomot szakítunk le, annak legvalószínűbb terméke az acetone lesz. Az izopropanolhoz hasonlóan erről is vett már

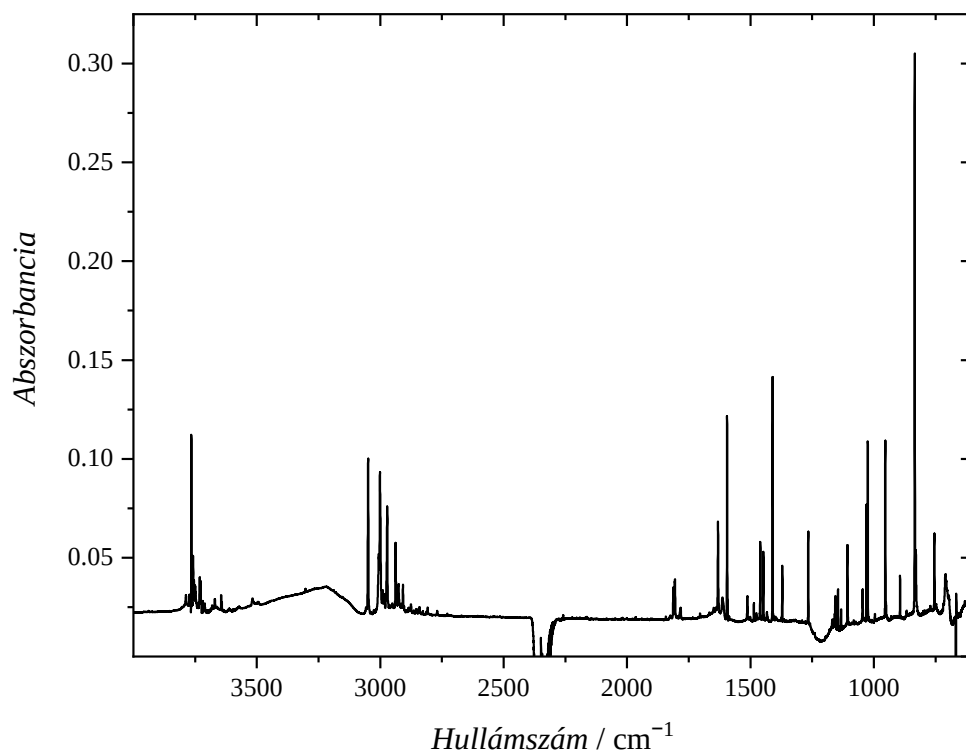
fel csoportunk korábban spektrumot³¹, így erről sem készítettem szimulált spektrumot. A 2-oxopropil-gyök hidrogénatom-addíciós reakciójának terméke szintén az acetone, hidrogénatom-leszakításos reakciója során pedig biradikális gyök képződne, melynek valószínűsége kisebb. A propoxigyök hidrogénatom-addícióval propanollá³², hidrogénatom-leadással pedig propanallá³³ alakul, amelyek azonosítására a szakirodalomban található kísérleti adatokat használtam.

7.2. Kísérleti eredmények

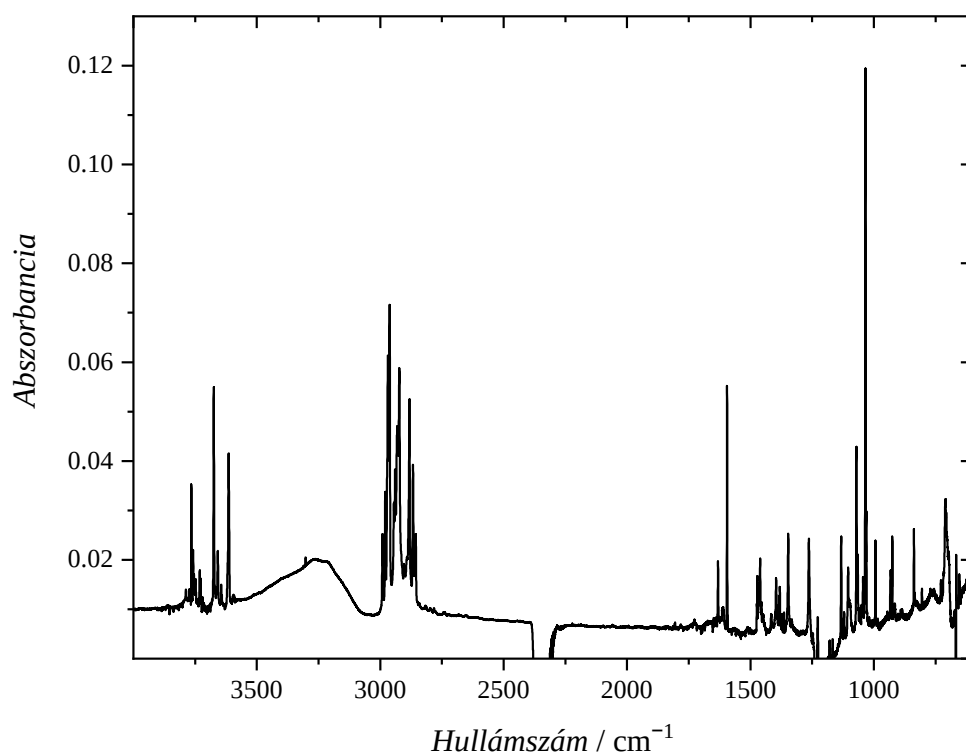
Ahhoz, hogy tudjuk mi történt egy lépés hatására, egy a lépést megelőző, illetve egy azt követő mért MIR spektrum felhasználásával különbségi spektrumot képeztem, amely egyszerűen a két említett spektrum egymásból való kivonásával állítható elő. Ezen a spektrumon az alapvonaltól negatív irányba azoknak az anyagoknak a rezgési elnyelései láthatóak, amelyek mennyisége az adott lépés során csökkent. Ezzel szemben pozitív jeleket adnak a hidrogénatom-reakció termékei. Az elnyelési sávok maximumának frekvenciaértékeit vetettem össze az elméleti módszerekkel kapott értékekkel. Az elméleti és kísérleti jelek egymáshoz rendelését (asszignációját) a jelek relatív intenzitásával és azok időbeli változásával ellenőriztem.

A hidrogénatomokkal való reakciók mellett esetlegesen lezajló egyéb, mellékreakciók kiszűréséhez „vak” méréseket is elvégeztem. Azok a jelek tartoznak az általam vizsgált reakció termékeihez, amelyek a „vak” mérés különbségi spektrumán nem szerepelnek, de megjelennek a klórt is tartalmazó minta különbségi spektrumában.

A parahidrogénben kifagyasztott PO és PD spektrumát rendre a 7.2-1., illetve a 7.2-2. ábrák mutatják.



7.2-1. ábra – A parahidrogénben kifagyasztott PO IR spektruma



7.2-2. ábra – A parahidrogénben kifagyasztott PD IR spektruma

A spektrumokat megvizsgálva látható, hogy a mátrixba kifagyasztott PO minta a feltételezésünkkel ellentétesen nem tartalmazott PD szennyezést, a legnagyobb intenzitású csúcsait sem látjuk megjelenni a PO leválasztása után. A mindkét spektrumon megjelenő sávokat a számított spektrumok jeleivel (F1-1.

táblázat) összevetve látszódik, hogy azok egyéb szennyezőkhöz tartoznak, melyek mindkét mérés során előfordultak, például a vízhez. A PO-hoz tartozó csúcsok asszignációját a 7.2-1. táblázat mutatja be.

7.2-1. táblázat – A PO parahidrogénben észlelt, valamint a számított rezgési frekvenciái és intenzitásai

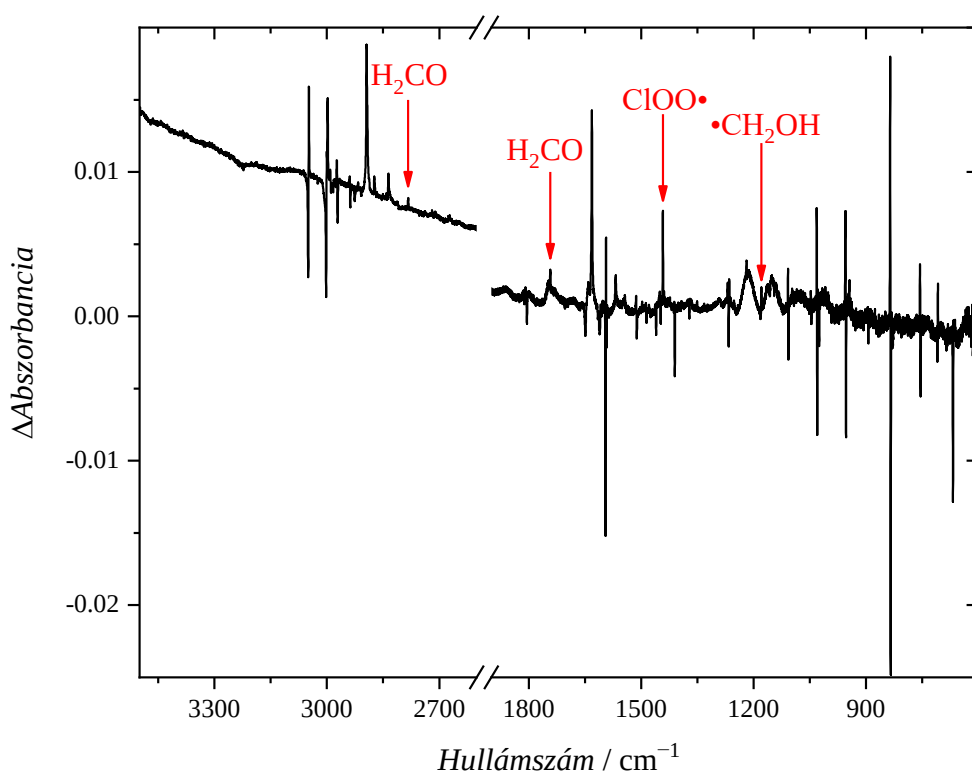
PO		
$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{számított}} / \text{cm}^{-1}$	Intenzitás
755	772	gyenge
834	845	erős
894	908	gyenge
954	974	közepes
1024	1042	közepes
1107	1130	gyenge
1145	1165	gyenge
1266	1294	gyenge
1371	1407	gyenge
1410	1440	erős
1447	1484	gyenge
1460	1498	gyenge
1486	1531	gyenge
2908	3028	gyenge
2937	3078	gyenge
3000	3085	gyenge
3006	3086	gyenge
3049	3109	gyenge

A 365 nm hullámhosszúságú lézeres besugárzás hatására végbemenő változások nyomon követéséhez a leválasztás végén felvett, fenti spektrumot vontam ki a besugárzás végén felvett spektrumból. Az így kapott különbségi spektrumon látható, hogy a fenti rezgési frekvenciáknál kis negatív jelek láthatóak, tehát a minta

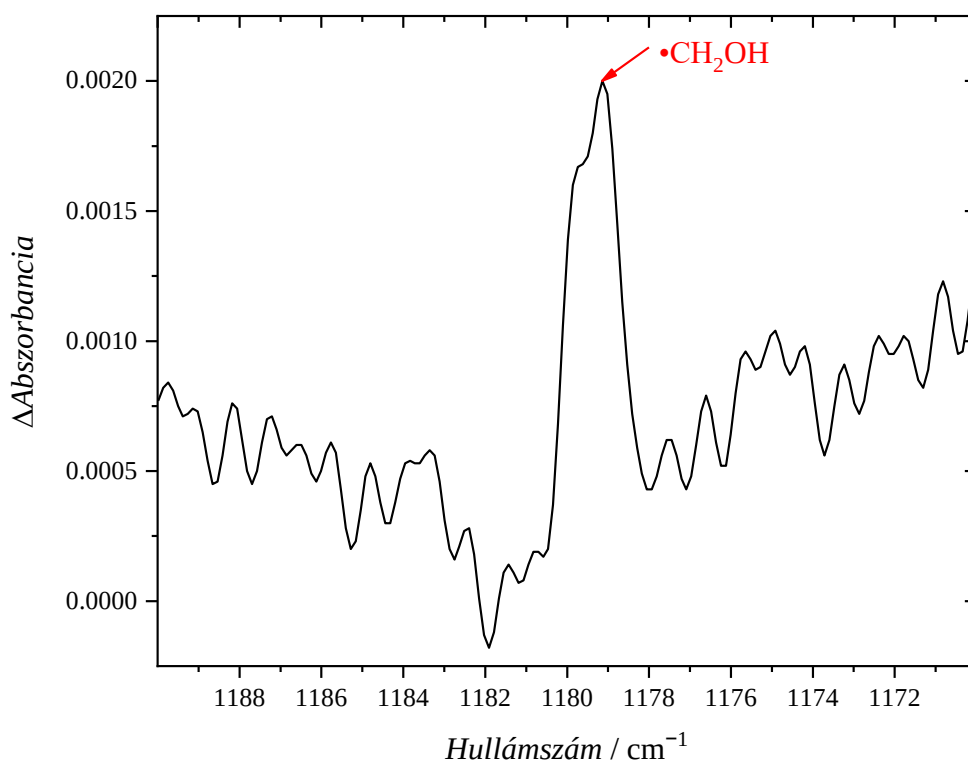
egy része fotolízist szenvedett (a teljes jelnek csak a töredéke, a PO jele a besugárzás után is kellően nagy intenzitású maradt). Mindamellet pozitív sávok jelentek meg 1179 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 1743 cm^{-1} , 2783 cm^{-1} hullámszámoknál (7.2-3.–7.2-7. ábrák). Ezeket a sávokat szakirodalmi adatok alapján azonosítani tudtam, a hidroximetilgyökhöz³⁴ ($\bullet\text{CH}_2\text{OH}$, 1179 cm^{-1}), a formaldehidhez³⁵ (H_2CO , 1743 cm^{-1} és 2783 cm^{-1}) és a klórperoxi gyökhöz³⁸ ($\text{ClOO}\bullet$, 1442 cm^{-1}). A legutóbbi egy gyakori szennyező és az oxigénmolekula (amely szennyeződés a klórpalackból származik, így kizárni nem lehetséges) klóratommal való reakciójának terméke (a továbbiakban nem is veszem figyelembe). A hidroximetilgyök és a formaldehid a PO bomlásából keletkeztek. A hidroximetilgyök esetében csak egy sávot tudtam egyértelműen beazonosítani, a kisebb intenzitású sávok ebben az esetben a zajba olvadtak. Az asszignációt a 7.2-2. táblázat mutatja be.

7.2-2. táblázat – A 365 nm hullámhosszúságú fény hatására keletkező molekulák és a hozzájuk tartozó mért, illetve irodalmi rezgési frekvenciák

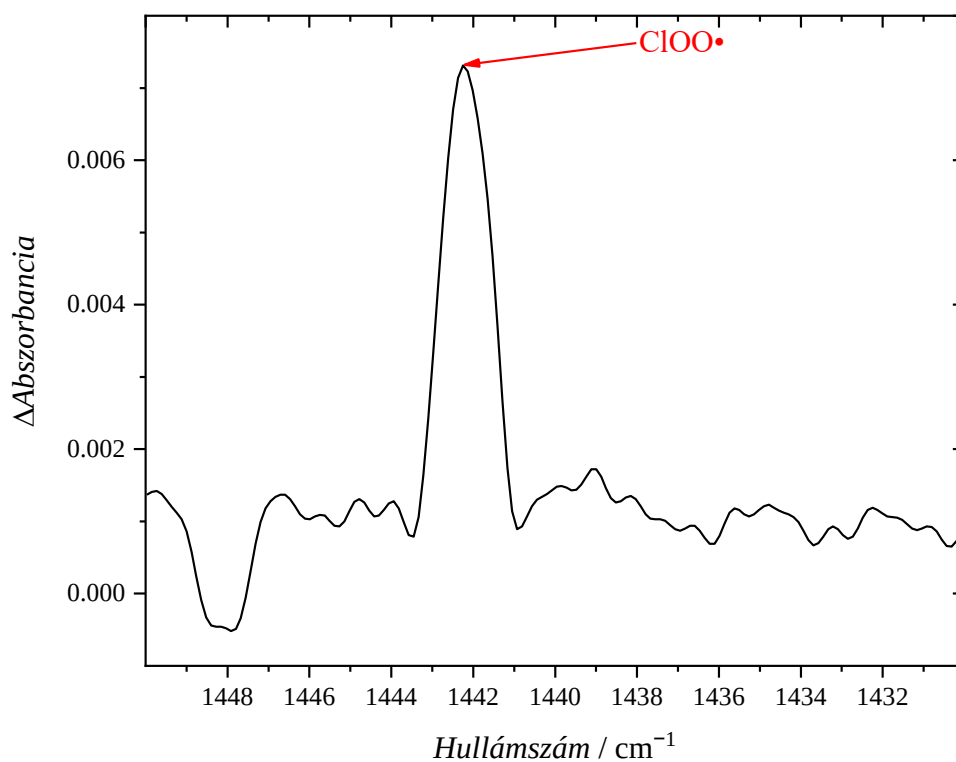
Molekula	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{számolt}} / \text{cm}^{-1}$
$\bullet\text{CH}_2\text{OH}$	1179	1183
$\text{ClOO}\bullet$	1442	1443
H_2CO	1743	1746
	2783	2783



7.2-3. ábra – 365 nm hullámhosszúságú besugárzás hatására megjelenő sávok. A pozitív és negatív irányba is mutató sávok jelalakváltozásra utalnak, nem triviális, hogy közben mennyiségi változás történik-e

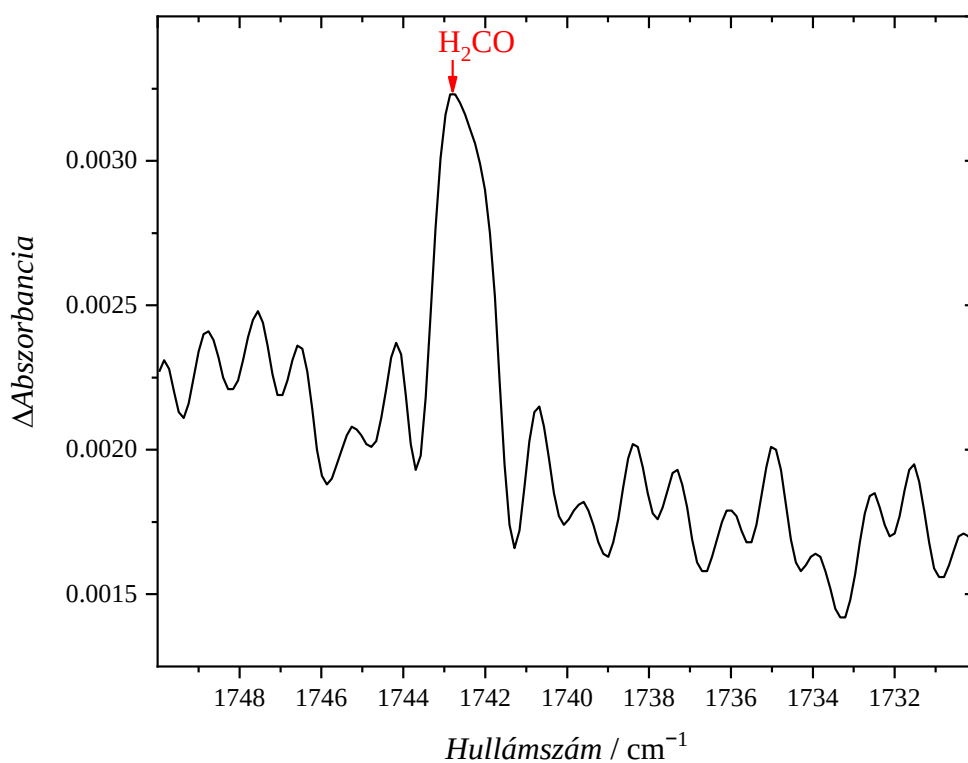


7.2-4. ábra – A hidroximetilgyök kis intenzitású sávja 1179 cm⁻¹ hullámszámnál 365 nm hullámhosszúságú besugárzás hatására



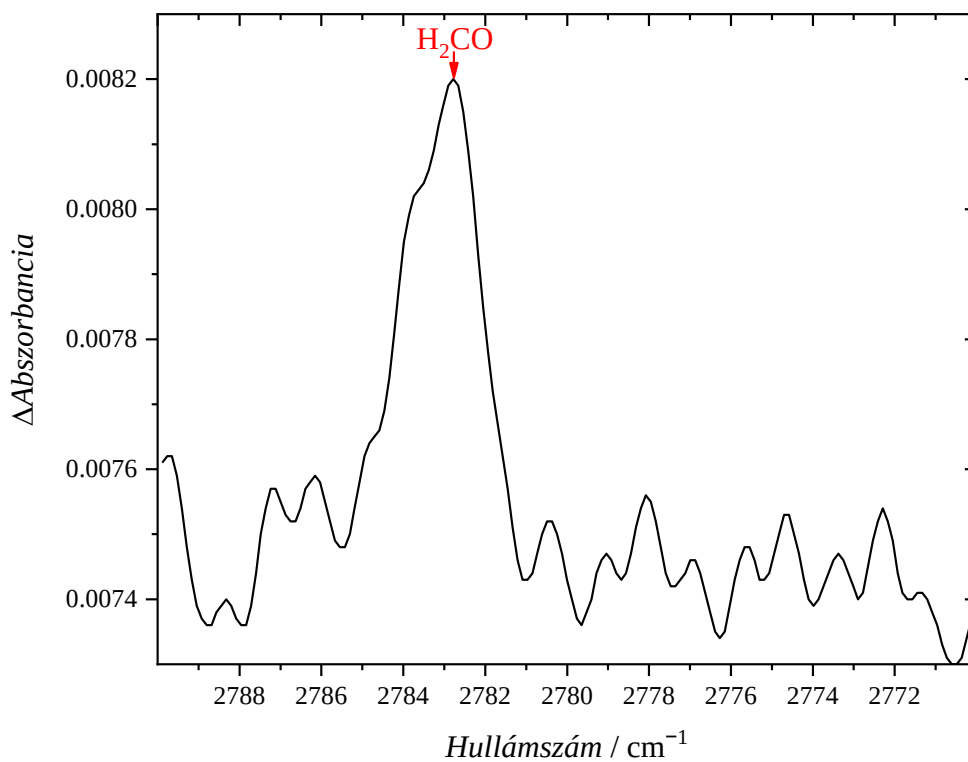
7.2-5. ábra – A klórperoxi-gyök sávja 1442 cm^{-1} hullámszámnál 365 nm hullámhosszúságú

besugárzás hatására



7.2-6. ábra – A formaldehid sávja 1743 cm^{-1} hullámszámnál 365 nm hullámhosszúságú besugárzás

hatására



7.2-7. ábra – A formaldehid kis intenzitású sávja 2783 cm^{-1} hullámszámnál 365 nm hullámhosszúságú

besugárzás hatására

A következő lépés a 2217 nm hullámhosszú lézeres besugárzás. Annak érdekében, hogy a reakció biztosan teljesen végbemenjen, éjszakára magára hagyjuk a mátrixot. Ez egy fontos lépése a kísérletnek, hiszen a jelenlévő hidrogénatomoknak elegendő idő áll rendelkezésükre ahhoz, hogy a mátrixban diffundálva hidrogénatom-reakciókban vegyenek részt. A 365 nm hullámhosszúságú besugárzás és a 2217 nm hullámhosszúságú besugárzást követő éjszakányi várakozás utáni spektrumok különbségi spektrumában tapasztalható pozitív csúcsok pozícióit vetettem össze a lehetséges termékek számított rezgési frekvenciáival. E lépés során a hidrogénatommal való reakció termékeit várjuk, melyek koncentrációja várhatóan nagyon kicsi lesz, így csak a legintenzívebb sávok megjelenését vártam. A várakozásoknak megfelelően a PO-hoz tartozónak azonosított sávok negatív irányba mutattak ezeken a spektrumokon (a „vak” mérésen kívül), azaz a prekursor valóban reagált a hidrogénatomokkal. Az előző lépésben keletkező termékek esetén pedig azt tapasztaltam, hogy a hidroximetilgyökhöz tartozó sáv intenzitása tovább nő, míg a formaldehidhez tartozó csúcs pedig változatlan. A csúcsok termékek szerinti csoportosításához felhasználtam továbbá a másodlagos fotolízis lépései között tapasztalható kvalitatív spektrális változásokat is.

A 2217 nm hullámhosszúságú fénnel történő besugárzás után a következő pozitív csúcsokat találtam (7.2-8. ábra): 624 cm^{-1} , 799 cm^{-1} , 825 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 928 cm^{-1} , 1005 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1251 cm^{-1} , 1308 cm^{-1} , 1332 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} , 1676 cm^{-1} , 1713 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 2146 cm^{-1} , 3067 cm^{-1} , 3171 cm^{-1} , 3353 cm^{-1} , 3417 cm^{-1} , 3427 cm^{-1} , 3517 cm^{-1} , 3712 cm^{-1} . Ezek közül bizonyos csúcsok ismert szennyezőkhöz tartoznak. A 1100 cm^{-1} és 1392 cm^{-1} rezgési frekvenciák a hidroperoxilgyökök³⁹ ($\text{HO}_2\bullet$) jelei, amely molekula az O_2 -szennyezés hidrogénezési reakciójának mellékterméke. A hidrogénatom-generálás során keletkezett HCl monomerek, oligomereket, komplexeket alkothat, ezek elnyelési sávjai jellemzően 2900 cm^{-1} és 2800 cm^{-1} rezgési frekvencia közé esnek.

Kis intenzitású pozitív sávként jelennek meg a metilgyökök ($\bullet\text{CH}_3$, 624 cm^{-1} és 3171 cm^{-1}). Metán³⁵ (1308 cm^{-1}) keletkezése tapasztalható.

Megállapítható, hogy a hidroximetilgyökök korábban tapasztalt sávja továbbra is pozitív ebben a különbségi spektrumban is, illetve ebben az esetben már a azaz keletkezése folytatódik. Ezt valószínűleg a formaldehid hidrogénatommal való reakciója eredményezi, amely reakciónak egy másik lehetséges

terméke a CO^{40} (2146 cm^{-1}). A hidroximetilgyök hidrogénatom-addíciós reakcióban metanollá³⁵ (1038 cm^{-1}) alakulhat.

A PO egy hidrogénatommal történő reakcióinak termékei közül az izopropoxigyök (825 cm^{-1} , 1126 cm^{-1}), továbbá kis mennyiségben a propoxigyök (3067 cm^{-1}) azonosítható. Mindemellett további három gyök keletkezése is feltételezhető kis mennyiségben: a gyűrű felszakadása nélküli termék, amikor a középső szénatom hidrogénatomja szakad le (876 cm^{-1}), a kötésfelszakadással keletkező 2-oxopropilgyök (1251 cm^{-1} , 1568 cm^{-1}), illetve az egyik olyan termék, ami az oxigénre történő hidrogénatom-addíció terméke, a hidroximetil-etilgyök ($\text{H}_3\text{CC}\cdot(\text{OH})\text{CH}_3$, 1005 cm^{-1}).

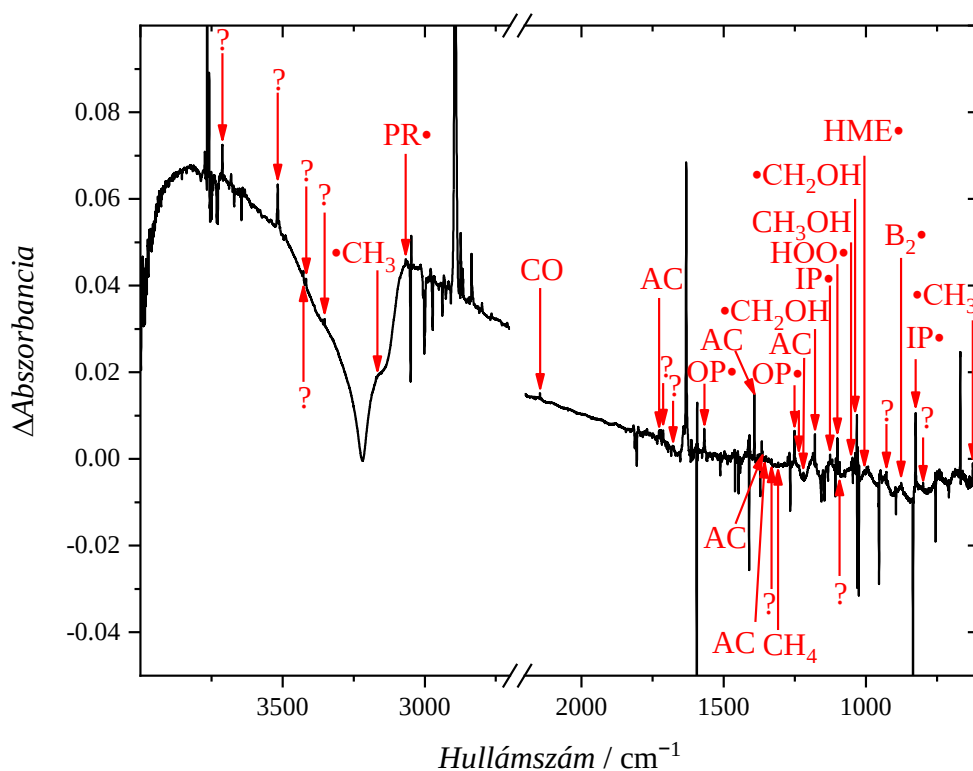
Ezekből a gyökökből további hidrogénatom-addícióval vagy -absztrakcióval keletkezett acetone (1220 cm^{-1} , 1356 cm^{-1} , 1364 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} ; a 1364 cm^{-1} és a 1366 cm^{-1} hullámszámnál valójában ugyanazt a jelet látjuk, csak a jelalak változása miatt tűnik két külön csúcsnak a különbségi spektrumon). Izopropanol³¹, propanol³⁹ és propanal³³ keletkezését nem tapasztaltam, a szakirodalmi értékekkel nem mutattak kellő egyezést a sávok. A további, többnyire kisebb intenzitású sáv azonosítása egyelőre nem volt sikeres.

Az asszignációt a 7.2-3. táblázat mutatja be.

7.2-3. táblázat – A 2217 nm hullámhosszúságú fény hatására keletkező molekulák és a hozzájuk tartozó mért, illetve irodalmi vagy számított rezgési frekvenciák. A rövidítések feloldása: IP•: izopropoxigyök, OP•: 2-oxopropilgyök, HME•: hidroximetil-etilgyök, PR•: propoxigyök, AC: acetone

Molekula	$\nu_{\text{mért}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{irodalmi/számított}} / \text{cm}^{-1}$	Közeg/ számítás
•CH ₃	624	624	parahidrogén-mátrix
	3171	3171	parahidrogén-mátrix
IP•	825	890	számítás
	1126	1157	számítás
B ₂ •	876	891	számítás
HME•	1005	979	számítás
CH ₃ OH	1038	1033	gázfázis
HOO•	1100	1104	argonmátrix

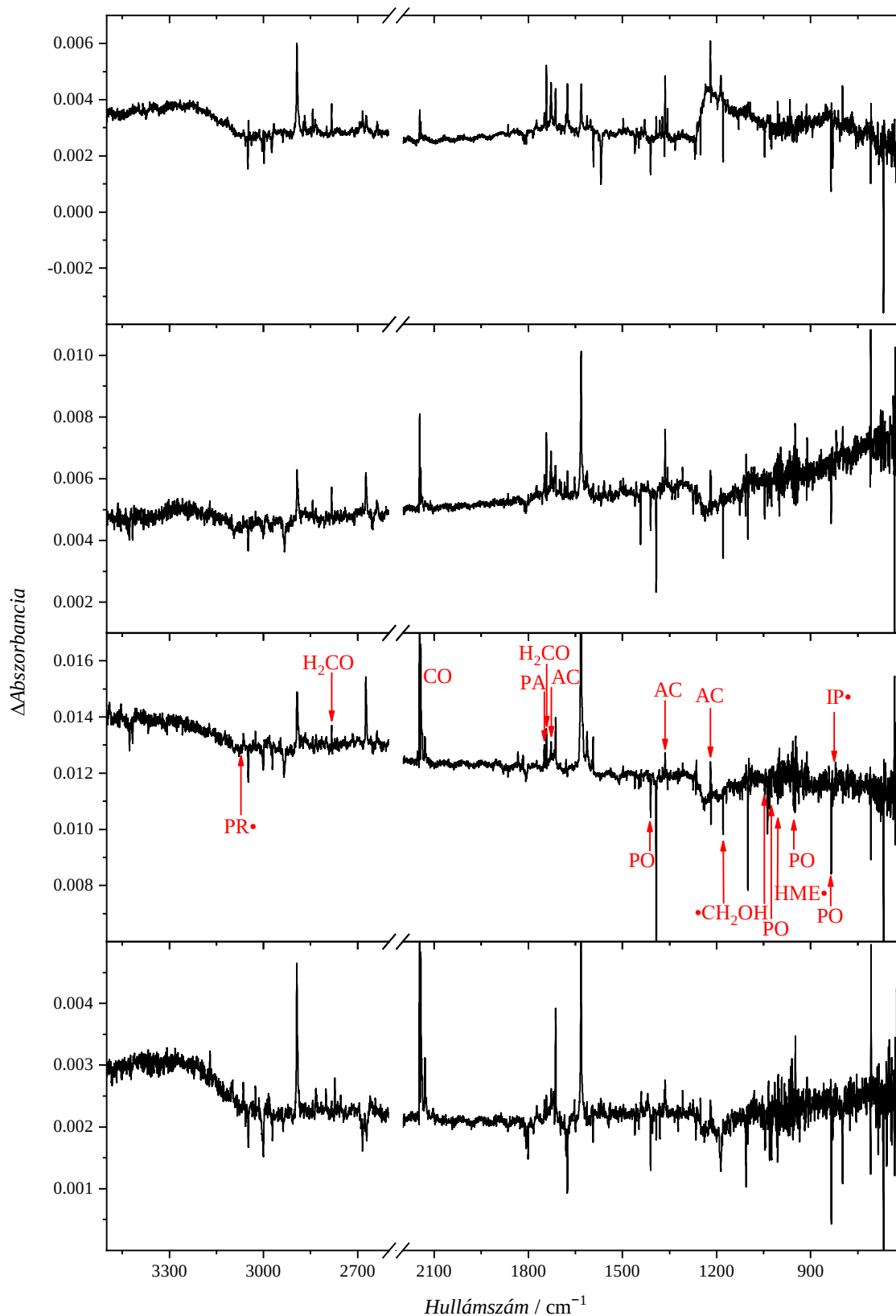
	1392	1390	argonmátrix
AC	1220	1220	parahidrogén-mátrix
	1356	1356	parahidrogén-mátrix
	1364	1364	parahidrogén-mátrix
	1727	1727	parahidrogén-mátrix
OP•	1251	1269	számítás
	1568	1588	számítás
CH ₄	1308	1306	gázfázis
CO	2146	2138	argonmátrix
PR•	3067	3087	számítás



7.2-8. ábra – A 2217 nm hullámhosszúságú besugárzás után egy éjszakára magára hagyott mintában megjelenő sávok. A kérdőjellel jelölt sávok az azonosítatlanok. A kis intenzitású sávok közül van, ami az ábrán nem látszik egyértelműen. A sávokat minden esetben pozitívak, a nyilak iránya csak esztétikai okoktól függ.

Az asszignáció alátámasztásához érdemes megnézni az eddig tárgyalt új sávok viselkedését a másodlagos fotolízis során (7.2-9. ábra). Ehhez minden besugárzás kezdetén és végén felvettem MIR spektrumot, az ezekből képzett különbségi spektrumok alapján dolgoztam. A rövidebb leírás érdekében ennek eredményeit részecsként írom le, hiszen az ugyanahhoz a specieszhez azonosított jeleknek együtt kell változniuk. A PO jeleinél mind a négyféle besugárzás (300 nm, 270 nm, 240 nm, 216 nm) hatására negatív jelek mutatkoztak, azaz a prekursor az összes fotolízis során bomlott. A metilgyök jeleinél minden besugárzási lépés hatására kis pozitív sávot tapasztaltam a különbségi spektrumon, ami a nagyobb molekulák és gyökök bomlása során történő keletkezésével magyarázható. A metán keletkezése 300 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú besugárzásnál detektálható

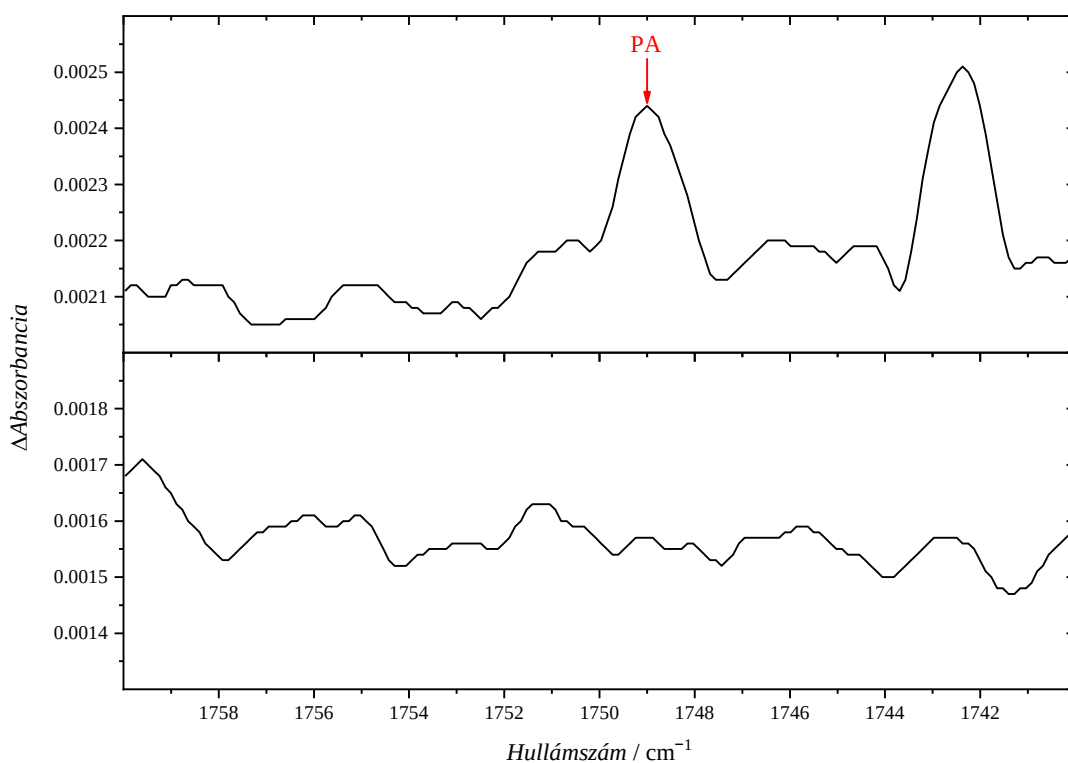
Az acetone jelei mind a négy besugárzás esetén pozitív irányba mutattak. Ez a „vak” mérés másodlagos fotolízisére is igaz, tehát UV fény hatására a PO átizomerizálódhat acetonná. A gyűrűfelnyílás nélkül történő hidrogénatom-leszakításos termék a 240 nm hullámhosszúságú fény hatására ismeretlen termékekre bomlik.



7.2-9. ábra – A másodlagos UV fotolízist bemutató különbségi spektrumok. A rövidítések megegyeznek a 7.2-8. ábrán használtakkal, illetve PA: propanal. A spektrumok fentről lefelé rendre a 300 nm, a 270 nm, a 240 nm és a 216 nm hullámhosszúságú besugárzás során tapasztalhatókat mutatja. A 240 nm hullámhosszúságú besugárzás esetén jelöltem az asszignációt, a spektrum felé írva a pozitív, alá pedig a negatív sávokat

A hidroxi-metil-etilgyök a 216 nm hullámhosszúságú besugárzás hatására bomlik, valószínűleg acetonná, ezzel is hozzájárulva annak pozitív csúcsához. Az izopropoxigyök 270 nm hullámhosszúságú UV hatására bomlik, azonban ennek olyan alacsony a mennyisége, hogy csak a nagyobb intenzitású csúcs válik láthatóvá. Ez a gyök is valószínűsíthetően acetonná fotolizál.

A 2-oxopropilgyök a 300 nm hullámhosszúságú besugárzás hatására bomlik. Mivel itt nincs olyan hidrogénatom, amit leszakítva kettőskötést tudna kialakítani a molekula, így ennek bomlási mechanizmusa kevésbé egyértelmű. A propoxigyök jele UV hatására nem mutat érdemi változást, azonban bomlása mindenképpen propanalt³³ (1749 cm^{-1}) eredményez (7.2-10. ábra), amelynek jele 300 nm, illetve 270 nm hullámhosszúságú UV esetén sejthető, 240 nm és 216 nm hullámhosszúságú besugárzásnál már határozottan látható. Ez a kísérlet korábbi szakaszaiban és a „vak” kísérlet esetén sem volt tapasztalható, ezzel igazolva, hogy az izomerizáció a propoxigyökön keresztül történik.



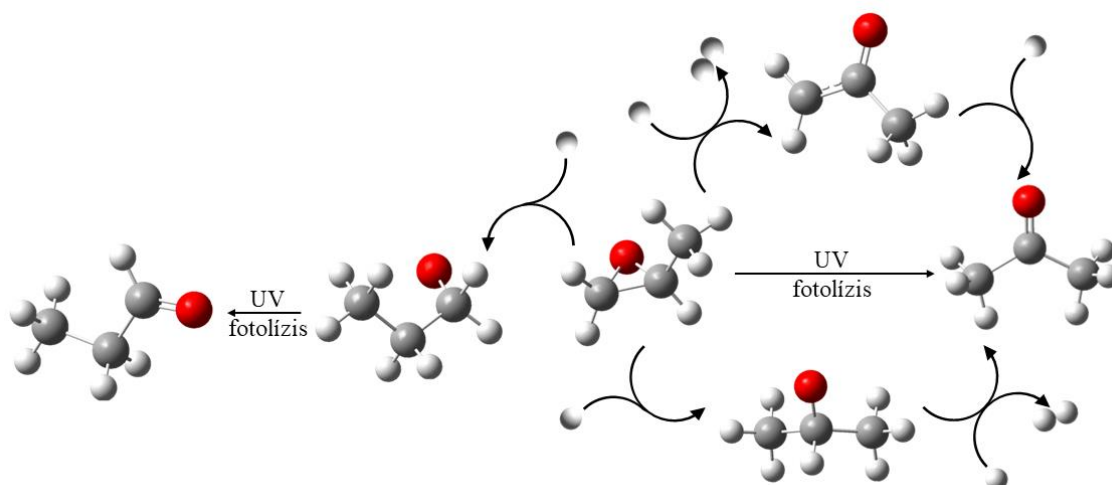
7.2-10. ábra – A propanal keletkezése 216 nm hullámhosszúságú UV hatására. Az alsó spektrum a „vak” mérés spektrumát, a felső spektrum a klórt is tartalmazó mérés spektrumát jelöli

A 365 nm hullámhosszúságú besugárzás során létrehozott COH_x összegképletű molekulák közül a másodlagos fotolízis során a metanolnak a 240 nm és 216 nm, a hidroximetilgyöknek a 270 nm vagy annál kisebb hullámhosszúságú UV besugárzásra csökkent a mennyisége. Ezzel szemben a formaldehidé minden hullámhossz esetén növekedett, a CO csúcsa pedig a hullámhosszat csökkentve egyre nagyobb mértékben

növekedett. Ennek oka, hogy a nagyobb energiájú fény egyre több nagyobb molekulát és gyököt bont kisebb fragmenseire, ezek egy részéből pedig további bomlással CO vagy formaldehid keletkezhet.

Az azonosítatlan sávok esetén a 799 cm^{-1} hullámszámnál tapasztalt jel intenzitása csak a 216 nm hullámhosszúságú UV besugárzás hatására csökkent, ez alapján valószínűleg egy viszonylag stabil specieszhez tartozhat a jel. Ugyanez igaz az 1332 cm^{-1} és a 3353 cm^{-1} hullámszámú jelekre, azonban ez nem feltétlenül jelenti, hogy ugyanahhoz a specieszhez tartozhatnak. A 928 cm^{-1} hullámszámú jel intenzitása a 240 nm hullámhosszúságú fény hatására növekedett, így ez valamely speciesz bomlásának termékéhez tartozik. Az 1034 cm^{-1} hullámszámú jel intenzitása a fotolízis során egyáltalán nem változott, valószínűleg egy kifejezetten stabil speciesz. Ugyanez mondható el az 1093 cm^{-1} hullámszámnál található jel esetén is. Az 1676 cm^{-1} hullámszámnál található jel minden hullámhossz esetén bomlást mutat, így ez egy kevésbé stabil speciesz jele lehet. Az 1713 cm^{-1} hullámszámmal jellemezhető jel minden hullámhossz esetén pozitív jelet eredményez a különbségi spektrumon, tehát ez egy fotolízis termék. A 3417 cm^{-1} és a 3428 cm^{-1} hullámszámú jelek a 270 nm hullámhosszúságú besugárzás hatására bomlottak. Ez a két jel hasonló intenzitásarányokkal rendelkezett az összes ellenőrzött spektrumon, így valószínűsíthető, hogy ugyanahhoz a specieszhez tartoznak. A 2-oxopropilgyök, illetve az azonosítatlan jelek közül az 1034 cm^{-1} , a 3517 cm^{-1} és a 3712 cm^{-1} hullámszámú jelek egyik besugárzás esetén sem mutattak változást, azaz feltehetőleg viszonylag stabil specieszek.

A reakció legfontosabb termékeit a 7.2-11. ábra mutatja be.



7.2-11. ábra – A PO és a hidrogénatom között lejátszódó legfontosabb reakciók sematikus ábrája

8. Összefoglalás és kitekintés

Dolgozatomban a PO-dal végzett kísérleteket mutatom be. A kísérleteket IR spektroszkópia és parahidrogén mátrixizolációs technika alkalmazásával hajtottam végre. Elsőként ismertettem az IR spektroszkópia elméleti hátterét, a molekulák rezgésének fizikai leírását, illetve a FTIR spektrométerek működési elvét.

A parahidrogén mátrixizolációs technika számos előnnyel rendelkezik. Reaktív specieszek csapdázását teszi lehetővé a módszer, ezáltal szabad gyökök vagy atomok vizsgálatát. Klórmolekulákkal együttesen kifagyasztott mátrixot UV, majd IR fénnel besugározva szabad hidrogénatomokat in situ állíthatunk elő. Ezek a szabad hidrogénatomok a kvantumdiffúzió segítségével rendkívül gyorsan tudnak terjedni a mátrixban.

A PO és hidrogénatom között elképzelhető reakciók lehetséges termékeinek szerkezetét és az azokhoz tartozó rezgési frekvenciákat kvantumkémiai számítások segítségével meghatároztam, illetve szakirodalmi kísérleti adatokkal kiegészítettem. A mért spektrumokat ezekkel összevetve a PO hidrogénatom-addíciós és hidrogénatom-leszakításos termékeinek keletkezésére következtettem. Ezek a reakciók számos esetben a gyűrű felnyílását vonják maguk után. Az így kialakuló gyökök egy további hidrogénatommal reagálhatnak, amely során zárthéjú molekula keletkezik. Az első lépésben izopropoxigyök, illetve 2-oxopropilgyök keletkezik, melyek tovább reagálva acetonná alakulnak. Az aceton a PO UV fotolízise során izomerizációval is létrejöhet. Propanal nem keletkezik sem a PO UV fotolízise, sem annak hidrogénatommal való reakciója során. Azonban utóbbi során kis mennyiségű 1-propoxigyök keletkezik, amelynek UV fotolízise során propanal keletkezik. A gyűrű felszakadása nélkül lejátszódó reakciók termékei közül egyet sikerült megtalálni, bizonytalan asszignációval..

Eredményeimmel alátámasztottam azt az állítást, hogy a PO jelenléte egy sűrű, hideg molekulafelhőben magával vonhatja az aceton és a propanal jelenlétét is. Ez a korábbi irodalmi eredményeket megerősíti, illetve kiegészíti azzal, hogy más úton keletkező PO esetén is találhatunk mellette acetont és kis mennyiségben propanalt.

Eredményeim további megerősítése céljából jövőbeli terveim között szerepel izopropilnitrit fotolízisének parahidrogén mátrixizolációs technikával való nyomon követése. Szakirodalmi előzmények

alapján az izopropilnitrit hidrogénatomos reakciójának szintén izopropoxigyök a főterméke, megerősítve az ebben a munkában közölt asszignációját.

9. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek Góbi Sándornak és Tarczay Györgynek a rengeteg segítségért, amit a kísérletek előkészítésében, kivitelezésében és értékelésében nyújtottak.

Hálával tartozom Keresztes Barbarának és Schneiker Anitának a kísérletek kivitelezésében való rengeteg segítségért.

Szeretném megköszönni a segítséget csoportunk minden más tagjának is.

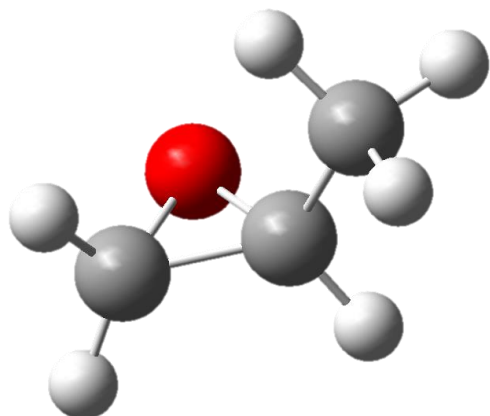
A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-23-6 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

A Kulturális és Innovációs Minisztérium EKÖP-24 kódszámú Egyetemi Kiválósági Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

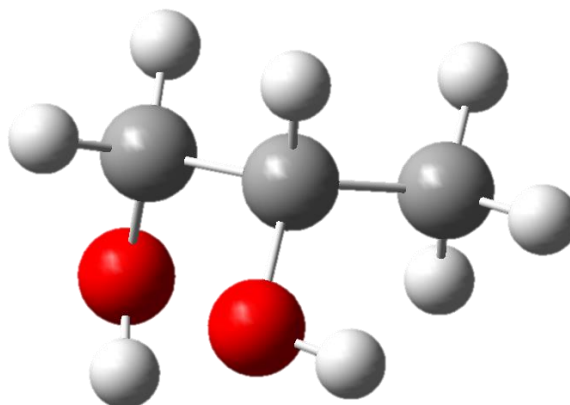


Függelék

F1. A kvantumkémiai számítások eredményei



F1-1. ábra – PO szerkezete



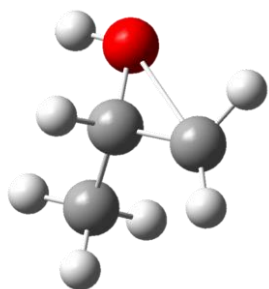
F1-2. ábra – PD szerkezete

F1-1. táblázat – A kiindulási anyagok számított rezgési frekvenciái és azok intenzitásai

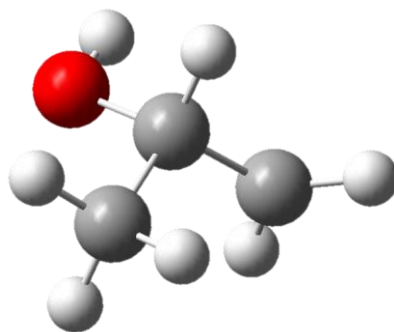
PO		PD	
ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$
772	7,2	658	15,3
845	40,7	805	10,1
908	2,5	923	18,7
974	15,3	937	29,0
1042	8,7	1006	35,0
1130	6,6	1075	62,9
1156	1,1	1119	58,1
1165	4,0	1138	14,6
1188	0,7	1199	22,9
1294	5,9	1275	37,3
1407	3,5	1361	15,9
1440	21,7	1379	7,0
1484	5,1	1404	10,8
1498	5,5	1423	27,2

1531	5,1	1428	34,0
3028	18,1	1489	4,5
3078	29,3	1501	7,5
3085	21,9	1505	1,8
3086	9,3	2971	34,4
3109	38,2	2997	89,4
3161	31,8	3025	19,0
		3077	9,9
		3082	46,4

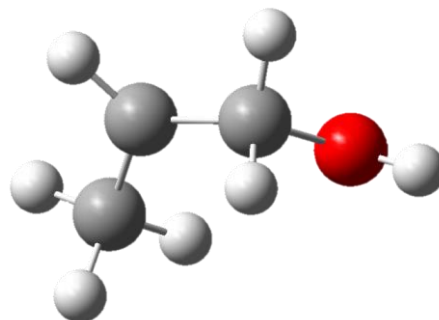
A PO csúcsainak asszignációja a 7.2-1. táblázatban található. A 7.2-1. ábrán látható spektrum sávjait akár a F1-1. táblázat 3. oszlopának adataival akár a 7.2-2. ábrán látható spektrummal összehasonlítva látható, hogy PD szennyezést nem tapasztalunk.



F1-3. ábra – A• jelű termék szerkezete



F1-4. ábra – 2-hidroxi-propilgyök szerkezete



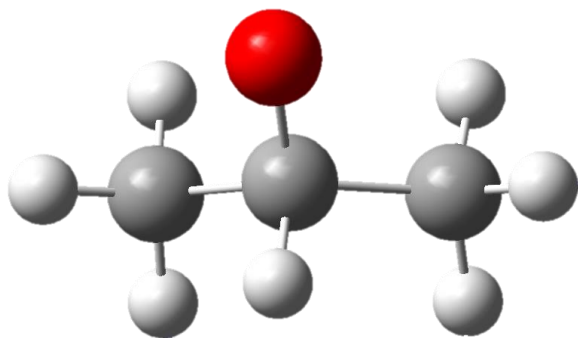
F1-5. ábra – Hidroxi-metil-etilgyök szerkezete

F1-2. táblázat – Az oxigénatomra történő hidrogénatom-addíciós reakció lehetséges termékeinek számított rezgési frekvenciái és azok intenzitásai

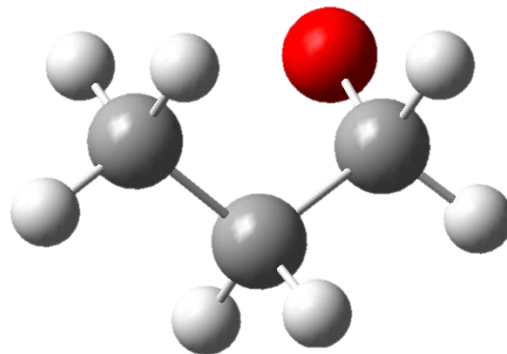
A•		2-hidroxi-propilgyök		Hidroxi-metil-etilgyök	
ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$
835	8,0	834	7,2	865	3,8
908	21,8	922	6,3	925	3,0
970	21,1	959	20,4	979	50,3
1047	4,2	1022	62,9	1018	20,6
1101	10,7	1127	10,6	1126	12,8
1162	49,7	1153	2,8	1141	32,9
1235	58,2	1277	55,2	1211	28,5
1338	16,1	1368	12,3	1272	17,4
1394	10,4	1375	13,6	1383	3,7
1398	7,1	1397	5,3	1410	6,1
1451	7,4	1451	6,8	1439	7,4
1491	3,8	1485	4,4	1473	5,4
1498	2,7	1496	2,1	1487	5,4
2866	60,4	2959	49,9	1496	2,8
3022	23,6	3033	17,9	2872	73,1
3083	31,1	3102	20,9	2932	39,0
3106	21,9	3110	24,1	2986	59,4

3156	6,2	3135	8,2	3099	11,5
3266	5,0	3243	10,0	3173	20,2
3818	19,1	3806	19,7	3828	21,5

A fenti adatokat a mért spektrumokkal összehasonlítva megállapítható, hogy az 1251 cm^{-1} hullámszámú jel tartozhatna az $\text{A}\cdot$ gyökhöz, azonban annak többi nagy intenzitású sávja nem volt detektálható. Ezzel ellentétben az említett sáv a 2-oxopropilgyökhöz is asszignálható. A hidroximetil-etilgyök egyik legnagyobb számított intenzitású sávjának számított frekvenciája 979 cm^{-1} hullámszámhoz esik. Valószínűleg ehhez tartozik a kis intenzitású mért sáv 1005 cm^{-1} -nél, a másik legnagyobb számolt intenzitású sávja (2872 cm^{-1}) a HCl és annak oligomerjei környékére esik, emiatt ennek azonosítását csak valószínűsíthetően lehet megtenni. A harmadik gyöknek, a 2-hidroxipropilgyöknek nincs olyan nagy intenzitású sávja, amelyhez a kísérleti spektrumban jel volna köthető.



F1-6. ábra – Izopropoxigyök szerkezete



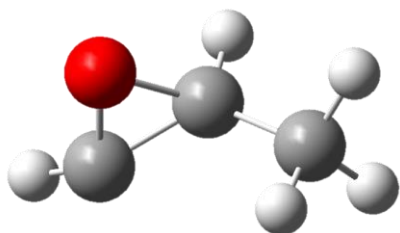
F1-7. ábra – Propoxigyök szerkezete

F1-3. táblázat – A gyűrűfelnyílással járó hidrogénatom-leszakításos reakció lehetséges termékeinek számított rezgési frekvenciái és azok intenzitásai

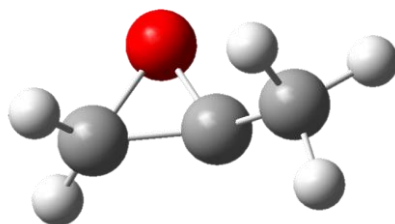
Izopropoxigyök		Propoxigyök	
ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$
803	0,1	786	1,7
890	20,4	862	6,5
914	2,7	970	1,0
977	3,3	990	5,6
1041	3,8	1080	8,3
1069	2,4	1103	5,0
1157	20,4	1211	1,2
1199	15,3	1291	1,4
1246	6,9	1341	9,2
1387	2,2	1345	16,4
1409	2,9	1382	8,5
1480	1,4	1418	2,7
1485	3,2	1484	1,2
1495	8,4	1499	8,0
1503	10,3	1509	6,6
2817	21,0	2854	15,6
3029	27,4	2907	23,5
3036	14,9	3021	25,7

3093	0,8	3026	27,5
3100	41,3	3051	15,8
3114	15,5	3087	41,1
3115	23,4	3102	23,3

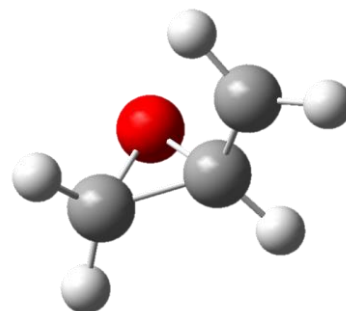
A fenti két gyököt sikeresen azonosítottam. Az izopropoxigyök esetén az elméleti 890 cm^{-1} hullámszámhoz a mért 825 cm^{-1} hullámszámot, az 1157 cm^{-1} hullámszámhoz pedig 1126 cm^{-1} hullámszámot társítottam. A propoxigyököket 3067 cm^{-1} hullámszámnál tapasztalható sávja alapján azonosítottam, amely a legnagyobb számított intenzitással rendelkező 3087 cm^{-1} hullámszámhoz tartozó számított sávjához köthető.



F1-8. ábra – B₁• szerkezete



F1-9. ábra – B₂• szerkezete



F1-10. ábra – B₃• szerkezete

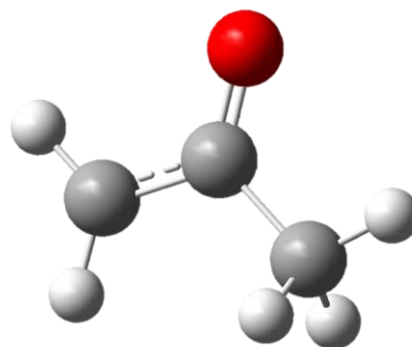
F1-4. táblázat – A gyűrűfelnyílás nélküli hidrogénatom-leszakítási reakció lehetséges termékeinek számított rezgési frekvenciái és azok intenzitásai

B ₁ •		B ₂ •		B ₃ •	
ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$
719	20,9	713	15,5	713	28,7
809	28,2	891	37,7	824	26,8
878	19,4	909	8,5	903	6,0
1015	30,7	967	11,6	989	19,1
1032	13,4	1078	6,7	1083	0,4
1086	3,2	1115	6,4	1152	1,6
1142	4,9	1122	12,5	1161	2,5
1198	6,7	1179	3,9	1187	0,8
1315	5,2	1392	2,0	1247	12,5
1411	5,0	1446	19,8	1397	2,1
1453	24,7	1471	5,2	1471	3,6
1487	8,4	1479	6,6	1516	1,8
1499	5,6	1537	13,0	3067	34,6
3031	15,6	2970	29,7	3123	13,4
3086	18,3	3069	16,1	3154	15,2
3095	14,4	3079	27,1	3155	20,5
3200	26,3	3108	11,8	3261	5,9
3127	20,4	3170	16,8		

A fenti három gyök közül csak a $B_2\bullet$ gyök azonosítása volt lehetséges, azonban az is csak valószínűsíthetően. Ennek legnagyobb számított intenzitású számított frekvenciája 891 cm^{-1} hullámszámnál található. Ez okozhatja a mért spektrumon a 876 cm^{-1} hullámszámnál tapasztalható kis intenzitású sávot, azonban annak kis intenzitása miatt az azonosítás nem egyértelmű. A $B_3\bullet$ gyök legnagyobb számított intenzitásához 3067 cm^{-1} frekvencia tartozik, pontosan itt található a mért spektrumban is egy sáv. A következő két legnagyobb intenzitású rezgési módja közül a 824 cm^{-1} hullámszámú sávot tapasztaltam a mért spektrumban is. A harmadik nagy intenzitású sáv (713 cm^{-1}) a mért spektrumban nem volt detektálható. A két azonosítható sáv más gyökök azonosítására alkalmasnak bizonyult, így feltételezhető, hogy $B_3\bullet$ gyök a reakció során nem keletkezett.



F1-11. ábra – $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HCHO}$ gyök szerkezete



F1-12. ábra – 2-oxopropilgyök szerkezete

F1-5. táblázat – A gyűrűfelnyílással járó hidrogénatom-leszakításos reakció lehetséges termékeinek számított rezgési frekvenciái és azok intenzitásai

$\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HCHO}$		2-oxopropilgyök	
ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$	ν / cm^{-1}	$I / \text{km mol}^{-1}$
737	21,8	762	26,6
903	31,2	817	3,7
924	0,0	928	5,7
1020	0,3	1028	5,1
1140	2,4	1068	5,5
1191	15,7	1269	53,3
1346	0,8	1393	27,1
1165	4,0	1459	29,8
1403	10,2	1476	14,3
1434	22,5	1479	7,8
1464	7,4	1588	66,9
1494	13,5	3031	3,9
1563	59,9	3084	10,7
2903	92,0	3139	4,6
2998	6,6	3142	5,7
3030	8,5	3255	3,1
3094	14,1		
3164	7,5		

A két gyök közül csak a 2-oxopropilgyököt tudtam azonosítani a termékek között. Ezt két legnagyobb számított intenzitású jele alapján azonosítottam. 1588 cm^{-1} számított frekvenciához 1568 cm^{-1} mért frekvencia, 1269 cm^{-1} számított frekvenciához pedig 1251 cm^{-1} mért frekvencia tartozik. A $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{HCHO}$ gyök egyik nagy számított intenzitású csúcsánál sem találtam jelet a mért spektrumon.

F2. A felhasznált szakirodalmi adatok

Az alábbi molekulák spektrumát szintén a VIZSLA segítségével, parahidrogén mátrix alkalmazásával vették fel, így pontos egyezést várok csúcsaival:

Izopropanol³¹: A három legnagyobb intenzitású sáv intenzitás szerint csökkenő sorrendben (parahidrogén mátrix): 953 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} , 1252 cm^{-1}

Aceton³¹: Az négy legnagyobb intenzitású sáv intenzitás szerint csökkenő sorrendben (parahidrogén mátrix): 1364 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1727 cm^{-1} , 1356 cm^{-1}

Propanal³³: egy azonosított sáv (parahidrogén mátrix): 1749 cm^{-1}

Az alábbi molekulák és gyökök spektrumát más műszeren, vagy akár más technikával vették fel, így pontos egyezést nem várunk el.

Propanol (gauche-trans konformer) (Ar mátrix)³⁹: Legnagyobb intenzitású sávok: 859 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} , 3665 cm^{-1} , 3682 cm^{-1}

Formaldehid (gázfázis)³⁵: két legnagyobb intenzitású sávja: 1746 cm^{-1} , 2843 cm^{-1} , további sávjai 1167 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 2783 cm^{-1}

Hidroximetilgyök (Ar mátrix)³⁴: Legnagyobb intenzitású sáv: 1183 cm^{-1} , további sávok: 1048 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} , 3650 cm^{-1}

Metilgyök: 3171 cm^{-1} (parahidrogén mátrix)³⁶, 1402 cm^{-1} (parahidrogén mátrix)³⁶, 624 cm^{-1} (parahidrogén mátrix)³⁷

Metán (gázfázis)³⁵: 1306 cm^{-1} , 3019 cm^{-1}

Szén-monoxid (Ar mátrix)⁴⁰: 2138 cm^{-1} , 2149 cm^{-1}

ClOO• gyök (Ar mátrix)³⁸: 1443 cm^{-1}

HO₂• gyök (Ar mátrix)³⁹: Legnagyobb intenzitású sávok: 1390 cm^{-1} , 1004 cm^{-1}

Metanol (gázfázis)³⁵: Legnagyobb intenzitású sávja: 1033 cm^{-1} , további jelentős sávok: 1345 cm^{-1} , 2844 cm^{-1} , 2960 cm^{-1}

Irodalomjegyzék

1. https://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html.
2. McGuire, B. A. *et al.* Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide ($\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$). *Science* **352**, 1449–1452 (2016).
3. Iglesias-Groth, S. A search for tryptophan in the gas of the IC 348 star cluster of the Perseus molecular cloud. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **523**, 2876–2886 (2023).
4. Dhariwal, A. *et al.* On the Origin of Infrared Bands Attributed to Tryptophan in Spitzer Observations of IC 348. *Astrophys. J. Lett.* **968**, L9 (2024).
5. Berzelius, J. J. Analysis of the Alais meteorite and implications about life in other worlds. *Ann. Chem. Pharm.* **10**, 134–135 (1834).
6. Pizzarello, S. & Yarnes, C. T. Chiral molecules in space and their possible passage to planetary bodies recorded by meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **496**, 198–205 (2018).
7. Griesbeck, A. G. & Meierhenrich, U. J. Asymmetric Photochemistry and Photochirogenesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3147–3154 (2002).
8. Moore, B. *et al.* Significant Chiral Asymmetry Observed in Neutral Amino Acid Ultraviolet Photolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 34333–34340 (224AD).
9. Gleiser, M. Biological Homochirality and the Search for Extraterrestrial Biosignatures. *Orig. Life Evol. Biospheres* **52**, 93–104 (2022).
10. Wu, C. S., Ambler, E., Hayward, R. W., Hoppes, D. D. & Hudson, R. P. Experimental Test of Parity Conservation in Beta Decay. *Phys. Rev.* **105**, 1413–1415 (1957).
11. Famiano, M. A., Boyd, R. N., Kajino, T., Onaka, T. & Mo, Y. Amino Acid Chiral Selection Via Weak Interactions in Stellar Environments: Implications for the Origin of Life. *Sci. Rep.* **8**, 8833 (2018).
12. Dickens, J. E. *et al.* Detection of interstellar ethylene oxide ($\text{c-C}_2\text{H}_4\text{O}$). *Astrophys. J.* **489**, 753 (1997).
13. Turner, B. E. & Apponi, A. J. Microwave detection of interstellar vinyl alcohol, $\text{CH}_2=\text{CHOH}$. *Astrophys. J.* **561**, L207 (2001).

14. Bennett, C. J., Osamura, Y., Lebar, M. D. & Kaiser, R. I. Laboratory Studies on the Formation of Three C₂ H₄ O Isomers—Acetaldehyde (CH₃ CHO), Ethylene Oxide (c-C₂ H₄ O), and Vinyl Alcohol (CH₂ CHO₂H)—in Interstellar and Cometary Ices. *Astrophys. J.* **634**, 698–711 (2005).
15. Hori, Y. *et al.* Theoretical Investigation into a Possibility of Formation of Propylene Oxide Homochirality in Space. *Astrobiology* **22**, 1330–1336 (2022).
16. Herbst, E. Three milieux for interstellar chemistry: gas, dust, and ice. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 3344–3359 (2014).
17. Fioroni, M., Tartera, A. K. & DeYonker, N. J. Propylene Oxide Formation on a Silica Surface with Peroxo Defects: Implications in Astrochemistry. *J. Phys. Chem. A* **122**, 9100–9106 (2018).
18. Singh, S. K., Fabian Kleimeier, N., Eckhardt, A. K. & Kaiser, R. I. A Mechanistic Study on the Formation of Acetone (CH₃ COCH₃), Propanal (CH₃ CH₂ CHO), Propylene Oxide (c-CH₃ CHOCH₂) along with Their Propenol Enols (CH₃ CHCHOH/CH₃ C(OH)CH₂) in Interstellar Analog Ices. *Astrophys. J.* **941**, 103 (2022).
19. Atkins, P. W., de Paula, J. & Keeler, J. J. *Atkins' Physical Chemistry*. (Oxford University Press, Oxford, 2023).
20. Vörös T. Nemesgázvegyületek előállítása mátrixizolációs technikával. (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2012).
21. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. (Wiley, 2004). doi:10.1002/0470011149.
22. Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. (Freeman, New York, 2007).
23. Moss, R. A., Platz, M. S. & Jones Jr., M. *Reactive Intermediate Chemistry*. (Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2004). doi:10.1002/0471721492.
24. Bazsó G., Magyarfalvi G. & Tarczay G. A mátrixizolációs technika: molekulakomplexeiktől reaktív gyökökig. *Magy. Kémiai F.* **112**, 137 (2006).
25. Venkatesan, V., Sundararajan, K. & Viswanathan, K. S. Conformations of Diethoxymethane: Matrix Isolation Infrared and ab Initio Studies. *J. Phys. Chem. A* **107**, 7727–7732 (2003).
26. Bondybey, V. E., Smith, A. M. & Agreiter, J. New Developments in Matrix Isolation Spectroscopy. *Chem. Rev.* **96**, 2113–2134 (1996).

27. Barnes, A. J. Matrix Isolation Spectroscopy: Technique and Applications. in *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere* vol. 21. (Springer, Berlin, Heidelberg).
28. Tsuge, M. & Lee, Y.-P. Spectroscopy of molecules confined in solid para-hydrogen. in *Molecular and Laser Spectroscopy* vol. Chapter 5 (Elsevier, 2020).
29. Bazsó, G., Csonka, I. P., Góbi, S. & Tarczay, G. VIZSLA—Versatile Ice Zigzag Sublimation Setup for Laboratory Astrochemistry. *Rev. Sci. Instrum.* **92**, 124104 (2021).
30. <https://msl.chem.elte.hu/muszerek.php>.
31. Fejes, B. Izopropanol és hidrogénatomok reakcióinak kísérleti vizsgálata csillagközi körülmények között. (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest, 2024).
32. Doroshenko, I., Onuk, M., Meyliev, L. & Kuyliev, B. Conformational composition of propanol in gaseous state and in matrix isolation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **747**, 81–90 (2022).
33. Zasimov, P. V., Keresztes, B., Góbi, S., Volosatova, A. D. & Tarczay, G. A chemical link between saturated and unsaturated aldehydes and ketenes in the interstellar medium Laboratory experiments on the H-atom reactions of propenal (CH₂CHCHO) and propanal (CH₃CH₂CHO) at low temperatures. *Astron. Astrophys.* **693**, A20.
34. Jacox, M. E. The reaction of excited argon atoms and of F atoms with Methanol. Vibrational spectrum of CH₂OH isolated in solid argon. *Chem. Phys.* **59**, 213–230 (1981).
35. Shimanouchi, T. Tables of molecular vibrational frequencies, consolidated volume I. *Natl. Bur. Stand.* **1**, 1–176 (1972).
36. Hoshina, H., Fushitani, M. & Momose, T. Infrared spectroscopy of rovibrational transitions of methyl radicals (CH₃, CD₃) in solid parahydrogen. *J. Mol. Spectrosc.* **268**, 164–172 (2011).
37. Lee, Y.-F. & Lee, Y.-P. Infrared absorption of CH₃SO₂ observed upon irradiation of a *p*-H₂ matrix containing CH₃I and SO₂. *J. Chem. Phys.* **134**, 124314 (2011).
38. Johnsson, K., Engdahl, A. & Nelander, B. A matrix isolation study of the chlorine superoxide radical. *J. Phys. Chem.* **97**, 9603–9606 (1993).
39. Smith, D. W. & Andrews, L. Argon matrix infrared spectra and vibrational analysis of the hydroperoxyl and deuteroperoxyl free radicals. *J. Chem. Phys.* **60**, 81–85 (1974).

40. Leroi, G. E., Ewing, G. E. & Pimentel, G. C. Infrared Spectra of Carbon Monoxide in an Argon Matrix. *J. Chem. Phys.* **40**, 2298–2303 (1964).