

———— Tudományos Diákköri Dolgozat ————

**[H, C, N, Se] izomerek vizsgálata mátrixizolációs
spektroszkópiával**

VÖRÖS TAMÁS
VEGYÉSZ MSC. I. ÉVFOLYAM

Témavezető:
Dr. Tarczay György, docens
ELTE TTK Kémiai Intézet, Szervetlen Kémia Tanszék



———— Eötvös Loránd Tudományegyetem ————
—— Természettudományi Kar ——
—— Szervetlen Kémia Tanszék ——

— Budapest, 2012—

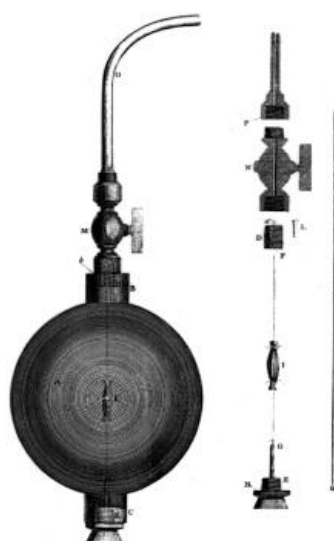
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzés.....	5
2. Irodalmi áttekintés	
2.1. [H, C, N, O] rendszerek.....	7
2.1.1. Számítási eredmények.....	7
2.1.2. Kísérleti eredmények.....	8
2.2. [H, C, N, S] rendszerek	10
2.2.1. Számítási eredmények.....	10
2.2.2. Kísérleti eredmények.....	11
2.3. [H, C, N, Se] rendszerek	12
3. Mátrixizolációs technika	
3.1. Előzmények, általános ismertetés.....	15
3.2. A mátrix.....	15
4. A mérések során alkalmazott kísérleti eszközök	
4.1. Mátrixizolációs berendezés.....	17
4.2. IR spektrométer.....	18
4.3. Fotolízishez használt sugárforrás.....	19
4.4. UV spektrométer.....	19
5. A számítások elméleti háttere	
5.1. A DFT módszerekről.....	20
5.2. <i>Ab initio</i> számítások.....	21
6. Számítási eredmények	
6.1. Az izomerek számított relatív energiái.....	23
6.2. Az izomerek számított térszerkezete.....	26
6.3. IR és Raman spektrumok számítása.....	27
6.4. UV spektrum számítása.....	28
7. Mérési eredmények	
7.1. Első próbálkozásaim.....	31
7.2. HNCSe előállítás.....	32

7.2.1. Prekurzorok előállítása.....	32
7.2.2. A HNCSe előállítása.....	34
7.3. HNCSe fotolízise.....	37
7.4. DNCSe előállítása és fotolízise.....	40
7.5. További izomerek.....	42
7.6. UV spektroszkópiai vizsgálatok.....	42
8. Összefoglalás és kitekintés.....	44
9. Köszönetnyilvánítás.....	46
10. Hivatkozások.....	47

1. Bevezetés és célkitűzés¹

Az izomerizáció a kémia igen régóta ismert jelensége. Ennek az egyik legérdekesebb és legrégebbi példája a fulminátok története. Ezen kevésbé stabil vegyületek felfedezője Johannes Kunckel (1630–1703) volt, akinek akarata ellenére sikerült higany-fulminátot előállítani, bár izolálnia nem sikerült azt, mivel az anyag felrobbant. A fulminsavat először Edward Howard állította elő 1800-ban. A szintén jó néhány robbanást megélt Howard foglalkozott többek között a sav sóinak vizsgálatával is, ennek biztonságosabb kivitelezéséhez az 1.-1. ábrán látható eszközt építette.



1.-1. ábra. Howard készüléke a higany-fulminát biztonságos vizsgálatához.

Az általa előállított fulminsav Liebig és Wöhler 1823–1825 közötti kutatásainak fontos részét képezte, mely az izoméria, mint a szerves kémia új jelenségének felfedezéséhez vezetett. Liebig a vegyület ezüst-sójának összetételét vizsgálva azt találta, hogy az éppen megegyezik a korábban Wöhler által előállított, teljesen különböző tulajdonságokkal rendelkező ezüst-cianáttal. Ez a felfedezés egyértelműen bizonyította azt a gondolatot, hogy lehet két ugyanolyan összetételű vegyületnek eltérő a tulajdonsága, mely eltérés az atomok kapcsolódási sorrendjének különbözőségéből ered.

A következő évtizedekben hosszú találgatások sora követte egymást a fulminsav szerkezetét illetően. Az 1930-as években az elméleti kémia fejlődésével egyre közelebb jutottak a valós szerkezethez, azonban a végső bizonyítékot a vélt szerkezetre Beck és társainak infravörös spektroszkópiai mérései adták meg 1970 táján. Ezt követően a

molekulaspektroszkópai technikák és a mátrixizolációs technika fejlődésével lehetőség nyílt négy [H, C, N, O] szerkezet (HNCO, HOCN, HCNO, HONC) előállítására és vizsgálatára.

A [H, C, N, O] izomerek felfedezésével párhuzamosan a kutatók érdeklődése a homológok előállítására is kiterjedt. Már 1967-ben sikerült a HNCS-t és deuterált származékát előállítani², majd 2001-ben mátrixizolációs technikával a további izomerek közül kettőt, a HSCN-t és a HSNC-t.³ Az izomerek közül negyedikként a HCNS molekulát sikerült előállítani 2009-ben.⁴

A fulminsav sóinak jelentősége robbanóanyagként való alkalmazásuk terén megkérdőjelezhetetlen. Emellett mind a [H, C, N, O], mind a [H, C, N, S] izomerek csillagközi térben való előfordulása jelentős és ma is kutatott területe a tudománynak.^{5,6}

A homológ sor következő tagja, a [H, C, N, Se] izomerek kémiája a fentieknél jóval kevésbé ismert terület. Ebből a családból a HNCSe, HCNSe és DNCSe molekulát sikerült előállítani, azonban sem a DNCSe molekuláról, sem további izomerekről nem sikerült infravörös spektrumokat felvenni.^{7,8} Annak ellenére, hogy a szelén előfordulási gyakorisága jóval kisebb az oxigénnél és a kénél, a homológ sor szélesebb körű megismerése, valamint további csillagközi molekulák azonosítása szempontjából azonban ezen izomerek vizsgálata is fontos lehet.

Munkám célja [H, C, N, Se] izomerek előállítása és vizsgálata volt. Ezeknek az izomereknek az előállítása és szélesebb körű megismerése hozzájárul a periódusos rendszeren belüli tendenciák feltérképezéséhez, mélyebb megértéséhez. Ehhez dolgozatomban elsőként az általam vizsgált rendszer, illetve az oxigén- és kénanalógok irodalmát tekintem át, elsősorban az általam is alkalmazott módszerre, a mátrixizolációs IR mérésekre koncentrálna. Ezt követően a 3. fejezetben a mátrixizolációs technikát mutatom be, részletesen kitérve a mátrix tulajdonságaira. A 4. fejezetben a méréseimhez használt kísérleti eszközökről, műszerekről, míg az 5. fejezetben az elméleti számítások háttéréről írok. A további fejezetekben saját eredményeimet mutatom be. Először a [H, C, N, Se] izomerekkel kapcsolatos elméleti kémiai számítások eredményeit, majd a HNCSe molekulának, valamint izomereinek és a deuterált származékoknak az előállítását, fotolízisének vizsgálatát és az izomerek spektroszkópai jellemzését tárgyalom.

2. Irodalmi áttekintés

Ahhoz, hogy a [H, C, N, Se] rendszerek kémiáját mélyebben megismerhessük, fontos tudnunk a homológ sor korábbi tagjaival kapcsolatos kísérletekről, illetve azok eredményeiről is. Ezért az alábbi fejezetekben a [H, C, N, O], majd a [H, C, N, S] rendszerekkel kapcsolatos vizsgálatokat foglalom össze, elsősorban a mátrixizolációs mérésekre összpontosítva, mivel ezek a tapasztalatok felhasználhatóak a [H, C, N, Se] izomerek előállításához. Ezt követően a [H, C, N, Se] rendszerek eddig megismert tagjairól és azok vizsgálatáról írok részletesebben.

2.1. [H, C, N, O] rendszerek

Ahogy az a bevezetésből is kiderült, a [H, C, N, O] izomerek vizsgálata a kémia régóta kutatott területe. Ebben a fejezetben az ezekkel a rendszerekkel kapcsolatos elméleti és gyakorlati ismereteket foglalom össze.

2.1.1. Számítási eredmények

Morokuma és munkatársai [H, C, N, O] rendszerekkel kapcsolatos elméleti kémiai munkája jó összefoglalása ezen izomereknek.⁹ A teljesség igénye nélkül a 2.1.1.-1. táblázatban csak az általuk B3LYP szinten, 6-311G** bázison számított izomerek relatív energiáit tüntetem föl, a többi számolási adatot a dolgozat későbbi, megfelelő fejezeteiben írom le, összehasonlítva az analógokkal. Számolásaik alapján 4 viszonylag stabil, nyílt láncú izomert (HNCO: izociánsav, HOCN: ciánsav, HCNO: fulminsav, HONC: izofulminsav), két gyűrűs (NC(H)O, CN(H)O), valamint további 1 nagyobb energiájú nyílt láncú izomert (HNOC) találtak.

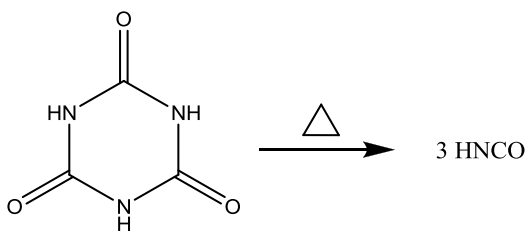
A gyűrűs izomerek esetén mind ebben a fejezetben, mind a dolgozat további részében az XY(H)Z jelölést használom, ahol X, Y és Z a gyűrűt alkotó három atom, a H atom pedig ahhoz az atomhoz kapcsolódik, amely után zárójelben áll (jelen esetben az Y atomhoz).

2.1.1.-1. táblázat. A [H, C, N, O] izomerek B3LYP szinten, 6–311G** bázison számított relatív energiái.⁹

Izomer	Relatív energia / kJ mol ⁻¹
HNCO	0,000
HOCN	120,1
HCNO	284,1
HONC	364,4
NC(H)O	384,5
CN(H)O	469,9
HNOC	564,8

2.1.2. Kísérleti eredmények

A mátrixizolációs vizsgálatok közül az első kiemelkedő munka ezen a területen Milligan és Jacox nevéhez köthető.¹⁰ Ők a HNCO ciklikus trimerjének, a cianursavnak magas hőmérsékleten történő bontásával állítottak elő izociánsavat, az alábbi, 2.1.2.-1. ábrán látható egyenlet szerint.



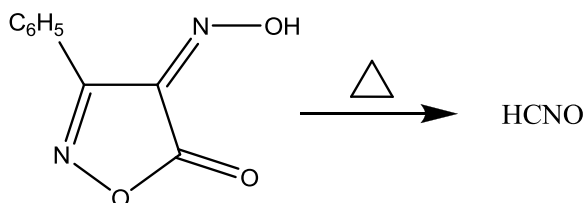
2.1.2.-1. ábra. Izociánsav előállítása mátrixizolációs vizsgálatokhoz.¹⁰

A deuterált származékot a HNCO előállítására használt kvarccső D₂O-val történő bevonásával, illetve D₂O-ban átkristályosított cianursav termikus bontásával állították elő. Az előállított gázokat Ar, illetve N₂ mátrixban vizsgálták 4, illetve 20 K hőmérsékleten, jellemzően 1:100 – 1:300 minta:mátrixalkotó arány esetén. A kiindulási anyag egyértelmű azonosítását követően a mátrixot 224 nm hullámhosszú fénnel fotolizálták. Ennek eredményeként a spektrumban több új sáv is megjelent, melyeket a H–D izotópcserés kísérletek alapján a HOCN molekulához rendelték. Ezen sávok helyeit az IR spektrumokban a 2.1.2.-1. táblázat tartalmazza.

2.1.2.-1. táblázat. A HNCO/DNCO argon, illetve nitrogén mátrixban történő fotolízisét követően megjelent sávok helyei az IR spektrumokban a megfelelő hozzárendelésekkel.¹⁰

Hullámszám / cm^{-1}				Asszignáció
HNCO:Ar 1:100	HNCO:N ₂ 1:100	DNCO:Ar 1:100	DNCO:N ₂ 1:100	
	460		437	OCN deformáció
		949	957	OD hajlítás
1080	1098	1078	1093	OC nyújtás
1228	1241			OH hajlítás
2288	2294	2285	2292	CN nyújtás
3572	3506	2635	2590	OH / OD nyújtás

1982-ben Bondybey és English a [H, C, N, O] izomerekkel kapcsolatos munkájuk keretében a fulminsav fotolízisét vizsgálva egy új izomert állítottak elő.¹¹ Ehhez a kiindulási fulminsavat a 2.1.2.-2. ábrán látható egyenlet szerint állították elő, majd a kiindulási anyagokat 1:500 – 1:2000 arányban neonnal, illetve argonnal keverve 4 K-re hűtött CsI ablakra fagyasztották ki.



2.1.2.-2. ábra. Fulminsav előállítása mátrixizolációs vizsgálatokhoz.¹¹

A mátrixot $\lambda < 290$ nm hullámhosszú fénnel fotolizálva a kiindulási anyag sávjainak csökkenésével párhuzamosan számos új sáv megjelenését is tapasztalták a spektrumban. Ezek közül néhányat a korábban már ismert HNCO molekulához rendeltek. A 3610, 2294, 1227 és 1082 cm^{-1} értéknél megjelenő sávok azonban egyik korábban ismert izomerhez sem voltak rendelhetők. Elvégezve a deuterált származékkal az előbbi kísérletet ezek a sávok 2664, 2792, 948 és 1077 cm^{-1} értékre tolódtak el. Ez alapján beazonosíthattak egy új izomert, a ciánsavat (HOCN).

A negyedik nyílt láncú izomer, az izofulminsav előállítására irányuló próbálkozások már a fenti munka keretében megkezdődtek. A 2.1.2.-2. ábrán látható vegyület hőbontásával (a vegyület analógjaival kapcsolatos kísérleti eredmények alapján) azt várták, hogy izofulminsav keletkezik.¹¹ Ehelyett azonban a leírtaknak megfelelően fulminsav keletkezett.

Maier és munkatársai hat évvel később megjelent cikkükben azonosítani vélték az izofulminsavat, dibróomformoxim argon mátrixban, 12 K-en történő UV besugárzásával.¹² Ezt az eredményt maguk cáfolták meg 1997-ben.¹³ Végül a HONC előállítás 2009-ben történt meg H, C, N és O-tartalmú gázban szikrakisülés hatására, melyet mikrohullámú spektroszkópiával igazoltak.¹⁴

2.2. [H, C, N, S] rendszerek

Az alábbi fejezetben a 2.1. pontban leírtakhoz hasonlóan a [H, C, N, S] izomerekkel kapcsolatos elméleti számítások eredményeit, majd az izomerekhez tartozó kísérletek eredményeit foglalom össze.

2.2.1. Számítási eredmények

A [H, C, N, S] rendszerekkel kapcsolatban Wierzejewska és Moc átfogó elméleti kémiai számításokat végeztek.¹⁵ A kapott eredményekből (a 2.1. ponthoz hasonlóan) ebben a fejezetben csak az izomerekhez tartozó, B3LYP szinten, aug-cc-pVTZ bázison számított relatív energia értékeket írom le, a cikkben közölt további eredményeket a későbbi, megfelelő fejezetekben mutatom be. Az oxigénanalógokhoz hasonlóan ők is négy nyílt láncú, viszonylag stabil izomert találtak, a további izomerek között pedig három gyűrűs származék szerepel (2.2.1.-1. táblázat).

2.2.1.-1. táblázat. A [H, C, N, S] izomerek B3LYP szinten, aug-cc-pVTZ bázison számított relatív energiái.¹⁵

Izomer	Relatív energia / kJ mol ⁻¹
HNCS	0,000
HSCN	49,37
HCNS	143,5
HSNC	168,6
NC(H)S	212,5
CS(H)N	248,1
CN(H)S	319,7

2.2.2. Kísérleti eredmények

A [H, C, N, S] rendszerek első képviselőinek, a HNCS és DNCS molekuláknak a mátrixizolációs vizsgálatát Durig és Wertz végezték.² Az izotociánsav előállításához KHSO₄-ot és KSCN-ot reagáltattak szilárd fázisban 200 °C-on, majd a keletkező gázt 80 K-en gyűjtötték és desztillációval tisztították. A deuterált származékot KHSO₄ D₂O-ból történő átkristályosításával kapott KDSO₄ és KSCN reakciójával állították elő. A mátrixizolációs IR spektrumokat 20 K hőmérsékleten, argon mátrixban vették föl 1:20, 1:100, 1:1000 arányú HNCS:Ar elegyeket vizsgálva. A leghígabb mátrixban teljesen izolált HNCS molekulákat mértek, míg a töményebb keverékek esetén megjelentek a hidrogénkötéshez tartozó jelek is a spektrumokban. A spektrumban látható sávok helyeit foglalja össze a 2.2.2.-1. táblázat.

2.2.2.-1. táblázat. A HNCS és DNCS mátrixizolációs IR mérései során tapasztalt sávok helye a spektrumokban a megfelelő hozzárendelésekkel.²

Hullámszám / cm ⁻¹		Asszignáció
HNCS:Ar (1:1000)	DNCS:Ar (1:1000)	
3505	2623	ν_1
1979	1938	ν_2
988	952	ν_3
577	548	ν_4
461	366	ν_5

Az izotociánsav izomereinek első előállítása Wierzejewska és Mielke nevéhez köthető.³ A kiindulási izotociánsavat KNCS és 60%-os foszforsav reakciójával állították elő 0 °C-on. A kapott HNCS-t illetve DNCS-t Ar és N₂ mátrixban vizsgálták több különböző 1:3000 – 1:600 HNCS(DNCS):Ar/N₂ arány esetén 11 K hőmérsékleten. Az IR spektrumokban található sávok helyei jó egyezést mutattak Durig és Wertz korábbi kísérleteivel. A kiindulási anyag egyértelmű azonosítását követően a mátrixot különböző hullámhosszú UV fénnel fotolizálták. Ennek hatására $\lambda < 305$ nm esetén új sávok jelentek meg a spektrumokban. A folyamat sebessége a hullámhossz csökkentésével jelentősen nőtt. A megjelent új sávokat az izotópcserés kísérlet alapján végzett hozzárendelésekkel együtt a 2.2.2.-2. táblázat tartalmazza.

2.2.2.-2. táblázat. A HNCS/DNCS argon, illetve nitrogén mátrixban történő fotolízise során megjelenő sávok helyei az IR spektrumokban a megfelelő hozzárendelésekkel.³

Hullámszám / cm^{-1}				Asszignáció
HNCS:N ₂	DNCS:N ₂	HNCS:Ar	DNCS:Ar	
2580	1874	2581	1874	S-H (S-D) nyújtás (HSCN / DSCN)
2182	2184	2182	2183	C-N nyújtás (HSCN / DSCN)
2066	2065	2064	2064	N-C nyújtás (HSNC / DSNC)
961	688	960	693	HSC (DSC) hajlítás (HSCN / DSCN)

A negyedik izomert, a HCNS molekulát, laboratóriumunkban sikerült előállítani.⁴ Ehhez 1,2,5-tiadiazol és argon illetve kripton 1:1000 arányú elegyét fagyasztották ki 8 K hőmérsékletű CsI ablakra. A mátrixot 254 nm hullámhosszúságú fénnel fotolizálva a kiindulási anyag jeleinek intenzitás csökkenésével párhuzamosan több új sáv is megjelent a spektrumban, amelyeket kvantumkémiai számítások alapján a HCNS molekulához lehetett rendelni. Ezen sávok helyeit a számított értékekkel és a megfelelő hozzárendelésekkel a 2.2.2.-3. táblázat tartalmazza.

2.2.2.-3. táblázat. A HCNS mátrixizolációs IR spektrumában található sávok helyei a számított értékekkel és hozzárendelésekkel.⁴

Hullámszám / cm^{-1}			Asszignáció
HCNS (Ar mátrix)	HCNS (Kr mátrix)	HCNS (számított) ^a	
3288	3284	3306	ν_1 (C-H nyújtás)
2035	2031	2020	ν_2 (C-N nyújtás)
707	706	718	ν_3 (N-S nyújtás)
405	-	400	ν_4 (CNS hajlítás)
^b	^b	284	ν_5 (HCN hajlítás)

^a Harmonikus CCSD(T)/TZ frekvenciák + CCSD/TZ anharmonikus korrekció

^b Megfigyelési határ (400 cm^{-1}) alatti sáv

2.3. [H, C, N, Se] rendszerek

A [H, C, N, Se] rendszerekkel kapcsolatos összefoglaló elméleti kémiai számítás az irodalomban nem áll rendelkezésre, így ebben a fejezetben a mérési eredményekre összpontosítva tárgyalom a [H, C, N, Se] rendszerek irodalmát.

A szelenociánsavak kémiájának története Berzelius révén egészen 1820 tájára nyúlik vissza.¹⁶ Neki sikerült elsőként a sav káliumsóját előállítani. A HNCSe híg vizes oldatát először Crookes állította elő vizes ólom-szelenocianát és kén-hidrogén reakciójával.¹⁷ Az oldat töményítése során azonban a HNCSe bomlását tapasztalta, hidrogén-cianidra és elemi szelénre.

A tiszta, gázfázisú HNCSe előállítására egészen 1979-ig kellett várni. Landsberg ekkor végezte el azt a kísérletet, amelyben ólom-szelenocianáttal sűrűn töltött csövön HBr gázt vezetett át.¹⁸ Mikrohullámú spektrométer segítségével kétséget kizáróan igazolta, hogy az így létrejövő gázban jelen volt az izoszelenociánsav. A HNCSe felezési idejét a mikrohullámú cellában 20 mtorr nyomáson kb. 90 másodpercre találta, ez a kísérlet is mutatja, hogy e molekula tanulmányozásában nagy segítséget nyújthat a mátrixizolációs technika.

Később újabb módszerekkel is megpróbálták előállítani a HNCSe molekulát. Többek között, a HNCO előállításának analógiájára, próbálkoztak a szelenokarbamid pirolízisével, de ez a kísérlet sikertelen volt.⁸ Végül gázfázisú és mátrixizolációs IR vizsgálatokhoz az AgNCSe és HBr leválasztás előtti, *in-situ* szilárd-gázfázisú reakciójával állították elő a HNCSe-t. Ehhez a szükséges ezüst-sót vizes ezüst-acetát és etanolos kálium-szelenocianát csapadékos reakciójával állították elő, majd vákuumban szárították.¹⁹

A gázfázisú mérésekhez egy 3 méter hosszú cellát használtak, amelyet előzetesen HNCS-vel töltöttek meg, ami a cella falán polimert képezve gátolta a HNCSe bomlását. A felvett spektrumban a HNCSe három legintenzívebb sávja látszott, amelyek közül az N–C nyújtáshoz tartozót további kinetikai mérésekhez is felhasználták. A spektrumban jól látszottak a bomlás során keletkező HCN sávjai is, közülük a legintenzívebb 710 cm⁻¹ értéknél. A spektrumban található, HNCSe molekulához tartozó sávokat a hozzárendelésekkel együtt a 2.3.-1. táblázat tartalmazza.

A mátrixizolációs mérésekhez 1:500 térfogatarányú HBr:Ar keveréket vezettek át egy AgNCSe-tel teli üvegcsövön. A kapott gázelegyet 10 K-re hűtött CsI ablakra választották le, majd felvették a minta mátrixizolációs IR spektrumát. A spektrumban a gázfázisúhoz képest élesebb jeleket kaptak, valamint láthatóak voltak a molekula további rezgéseire tartozó kisebb intenzitású sávok is. Ezeket összefoglalva a 2.3.-1. táblázat tartalmazza.

2.3.-1. táblázat. A HNCSe gázfázisú és mátrixizolációs IR spektrumok sávjai a megfelelő hozzárendelésekkel.⁸

Hullámszám / cm ⁻¹		Asszignáció
HNCSe (gázfázisú)	HNCSe:Ar (1:500)	
3535	3516	ν_1 (ν NH)
1957	1958	ν_2 (ν_{as} NCSe)
625	618	ν_3 (ν_s NCSe)
-	508	ν_4 (δ NCSe)
-	419	ν_5 (δ HNC)
-	-	ν_6 (δ NCSe)

Látható, hogy mindkét mérés technika során egyértelműen azonosítható volt az előállítani kívánt HNCSe molekula. A deuterált származék mátrixizolációs IR spektrumát azonban nem sikerült felvenni, valamint további izomereket sem sikerült előállítani.

Laboratóriumunkban 2012-ben sikerült a fenti molekula egy másik izomerét, a HCNSe molekulát is előállítani.⁷ Ebben a kísérletben 1,2,5-szelenadiazol és argon 1:1000 arányú elegyét fagyasztották 8 K hőmérsékletű CsI ablakra, majd a mátrixot 254, ill. 280 nm hullámhosszú UV fénnel fotolizálták. A spektrumban megjelenő új sávok közül néhány egyértelműen a HCNSe molekulához volt rendelhető. A hozzárendelést mátrixizolációs UV mérések, valamint kvantumkémiai számítások is segítették. A HCNSe molekula mátrixizolációs IR spektrumában található sávok helyeit tartalmazza a 2.3.-2. táblázat.

2.3.-2. táblázat. A HCNSe mátrixizolációs IR spektrumok sávjai a megfelelő hozzárendelésekkel.⁷

Hullámszám / cm ⁻¹		Asszignáció
HCNSe (számított) ^a	HCNSe:Ar (1:1000)	
3309	3284	ν_1 (CH nyújtás)
2016	2047, 2045	ν_2 (CN nyújtás)
497	504, 500, 496	ν_3 (NSe nyújtás)
439	^b	ν_4 (HCN hajlítás)
348	^b	ν_5 (CNSe hajlítás)

^a Harmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVTZ frekvenciák + CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrekció

^b Megfigyelési határ (400 cm⁻¹) alatti sáv

Megjegyzendő, hogy a kísérletek során melléktermékként minden esetben megjelent a HCN molekula is. Ez azonban sem az UV, sem az IR méréseket nem zavarta, ugyanis a HCN a vizsgált UV tartományban nem nyel el, az IR tartományban pedig a kis intenzitású sávjai jól elkülönülnek a HCNSe molekula sávjaitól.

3. Mátrixizolációs technika^{20, 21}

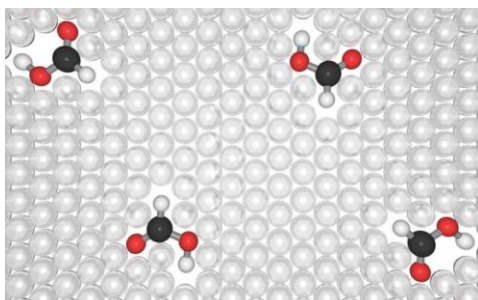
3.1. Előzmények, általános ismertetés

A 19. század végén a cseppfolyós levegő előállítására lehetőséget nyújtott egyes anyagok alacsony hőmérsékleten történő tanulmányozására. Ezen korai, egyszerű kísérletek során – a vizsgálandó mintát egy folyékony nitrogént tartalmazó Dewar-edénybe mártották, majd röntgensugarakkal, vagy UV fénnel világították őket – azt találták, hogy néhány szerves anyag, amely szobahőmérsékleten nem foszforeszkál, ilyen alacsony hőmérsékleten fényt bocsát ki. A 20. század első évtizedeiben végzett további kísérletek a lehűtött és megfagyott anyagok rossz optikai minősége miatt elsősorban emissziós kísérletekre korlátozódtak. Az 1930-as években azonban Gilbert Lewis és munkatársai találtak egy olyan keveréket (EPA; éter, izopentán és etanol 5:5:2 arányú keveréke), melyet megfagyasztva átlátszó, jó optikai tulajdonságokkal rendelkező anyagot kaptak. Ezt sokáig széles körben alkalmazták, elsősorban reaktív részecskék tanulmányozására.

A ma elterjedten használt fagyott nemesgáz mátrix első alkalmazása George Pimentel nevéhez fűződik.²² Ő is reaktív részecskék tanulmányozására használta, napjainkban azonban számos előnye miatt stabil molekulák vizsgálatára is használják (pl.: konformációs vizsgálatoknál).

3.2. A mátrix

A mérés során alapvető cél az, hogy a vizsgálandó anyag molekulái a mátrixban egymástól távol, izoláltan helyezkedjenek el. Ehhez legalább 1:1000 molarányban kell lennie a vizsgált anyagnak és a mátrixalkotó gáznak, ekkor – az Ar atomokkal összemérhető méretű molekulák esetében – a molekulák 99 %-a izoláltan helyezkedik el.²³ Ebben az ideálist megközelítő esetben a molekulák elhelyezkedését a 3.2.-1. ábra szemlélteti.



3.2.-1. ábra. Mátrixban izolált molekulák.

A jó minőségű mátrix készítéséhez számos technikai részletet át kell gondolni. A vizsgálandó anyag és a nemesgáz elegyét egy (adott tartományban áteresztő) ún. „hidegablakra” fagyasztjuk ki, ehhez a kifagyasztás előtt elő kell állítanunk a kívánt anyagmennyiség arányú elegyet. Legegyszerűbb esetben a vizsgálandó anyagunk annyira illékony, hogy egy „vákuum line”-ban normál nyomásmérési technikával létre tudjuk hozni a megfelelő elegyet. Abban az esetben azonban, ha az anyag tenziója kicsi, egyéb megoldáshoz kell folyamodnunk. Ilyen lehet a minta melegítése, ezzel elősegítve annak párolgását, vagy a minta direkt a hidegablakra történő párologtatása és ráfagyasztása egy időben a mátrixot alkotó nemesgázzal.

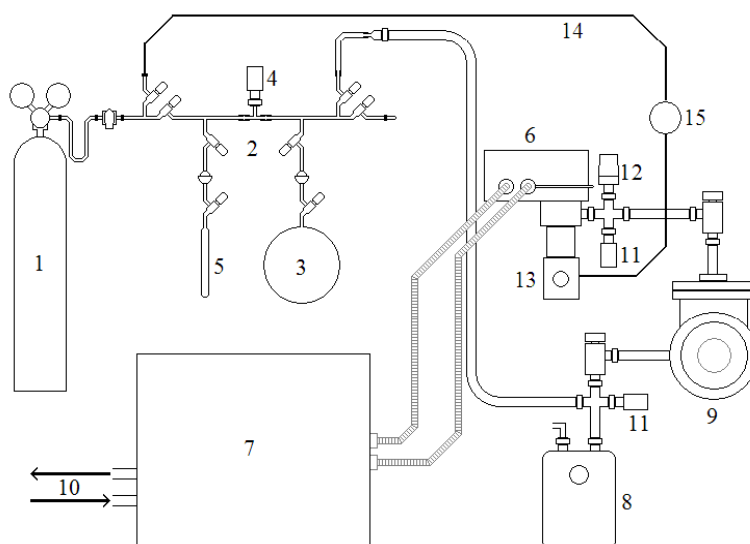
További nehézséget jelenthetnek a mátrixban végbemenő reakciók. Nem kellően híg keverék esetén előfordulhat az, hogy egy mátrix-üregbe több molekula is befagy, ekkor ezek aggregátumokat képezhetnek. Kialakulhat kölcsönhatás a mátrix és a vizsgált anyag között, szerencsére azonban ezek nemesgázok esetén igen gyengék. Melegítés hatására reakció is végbe mehet a mátrixban, hiszen a merev rács néhány K-nel történő melegítése már eredményezhet olyan változásokat, amelyek hatására az eddig izolált kisebb részecskék közelebb tudnak kerülni, reagálni képesek egymással. Ezt a módszert azonban gyakran ki is használják, így nemcsak mint negatív tényezőt, hanem mint reakciók szándékos véghez vitelére alkalmas lehetőséget is számításba kell venni.

4. A mérések során alkalmazott kísérleti eszközök

4.1. Mátrixizolációs berendezés

A mérések során egy házi építésű mátrixizolációs berendezést használtam, melyben a nagyvákuumot egy diffúziós és egy rotációs szivattyúból álló rendszer állítja elő. A berendezés hűtőgépe egy zártkörű He kriosztát, mellyel kb. 10 K az elérhető legalacsonyabb hőmérséklet. A leválasztás minden kísérlet során NaCl ablakra történt. A mérőfejben található egy fűtőszál is, a 10 – 100 K tartományban a hőmérséklet ezzel szabályozható.

A mátrixizolációs berendezés vázlatos rajzát mutatja az 4.1.-1. ábra.



4.1.-1. ábra. A mátrixizolációs berendezés felépítésének vázlatos rajza.

Az ábrán 1-es számmal jelölt gázpalack tartalmazza a nemesgázt. A 2-es szám a mintaelőkészítő-rendszert, esetünkben egy „vákuum line”-t jelöl. Ez egy kb. 1 dm³ térfogatú lombikot (3) is tartalmaz, amelyben kellően nagy gőznyomással rendelkező minta esetén a minta és a nemesgáz keveredése történik. Abban az esetben viszont, ha a mérendő anyagunk gőznyomása kicsi, akkor csak pufferalackként működik, vagyis a beeresztett gázmennyiség és a beeresztési sebesség nyomon követését szolgálja. A 4-es számmal jelölt piezo nyomásmérő segítségével tudjuk nyomon követni, hogy a mintánkból mennyi párolgott el, illetve ehhez milyen mennyiségű nemesgázt kevertünk. A „vákuum line”-hoz tartozik egy kis mintatartó is (5), melyet kellően nagy gőznyomással rendelkező anyag esetén tudunk tárolásra

használni. Méréseim során ennek a helyére csatlakoztattam azt a lombikot, melyben a kiindulási anyag előállításához szükséges gáz volt. A mátrix leválasztásához szükséges alacsony hőmérsékletet ($\sim 10 - 20$ K) egy zártkörű hélium-kriosztát (Air Products Displex DE 202) állítja elő (6), ennek kompresszorát jelöli a 7-es, a hűtővíz ki- és beáramlását a 10-es szám. Ilyen alacsony hőmérséklet fenntartásához a hűteni kívánt részeket vákuum alatt tartjuk, mely a hőszigetelést biztosítja. A vákuum másik feladata, hogy az idegen anyagokat (pl.: levegő) távol tartsa. A mérések során az elért nyomás kisebb, mint 10^{-5} mbar, melyet egy kétfokozatú rotációs elővákuumszivattyú (8) – amely egyben a mintaelőkészítő rendszerhez is csatlakozik – és egy diffúziós szivattyú (9) biztosít. A szivattyúk által létrehozott vákuum ellenőrzésére szolgálnak a 11-es és 12-es számmal jelzett Pirani, illetve Penning nyomásmérők. A mérőfejet jelöli a 13-as szám, ezen belül található a minta leválasztására szolgáló felület. Ez a mérések során egy NaCl ablak volt. Az ablak hőmérsékletét egy szilícium diódahőmérő segítségével követhetjük nyomon. A mérőfejben található egy fűtőszál is, a $10 - 100$ K tartományban a hőmérséklet ezzel szabályozható (Air Products APD-E). A mintaelőkészítő rendszert és a mérőfejet egy hajlékony fémcső köti össze (14). Ezen keresztül történik a „vákuum line”-ban előállított gázelegy mérőfejhez vezetése. A fémcső és a mérőfej közé egy üvegcső iktatható, mely szilárd – gáz reakciók kivitelezésére alkalmas (15).

4.2. IR spektrométer

A spektrumok felvétele egy Bruker IFS 28 típusú Fourier-transzformációs (FT) IR készülékkel történt. A spektrométer fényforrása Globalar (SiC), detektorként DTGS detektort használtam. A mátrixizolációs spektrumok felvétele a $4000 - 400$ cm^{-1} tartományban történt, 1 cm^{-1} felbontással.

A kiindulási, szilárd anyagaim tisztaságát ATR-es technikával ellenőriztem. Ehhez szintén az előbb említett spektrométert és egy PIKE MIRacle kétreflexiós, gyémántcellás ATR feltétet használtam. Az ATR spektrumok felvétele a $4000 - 400$ cm^{-1} tartományban történt, 4 cm^{-1} felbontással.

4.3. Fotolízishez használt sugárforrás

A vizsgálatok során szükség volt a kiindulási anyag fotolízisére (lásd 7. fejezet). Ezt Cathodeon HPK típusú 125 W-os nagy nyomású higanygőz lámpával végeztem, amely elé 254 nm-es fotolízis esetén Melles Griot M010–02 típusú interferenciaszűrőt helyeztem, míg szélessávú (BB) fotolízis esetén szűrő nélkül alkalmaztam a lámpát.

4.4. UV spektrométer

Az UV spektrumok felvétele VarianCary3E típusú spektrométerrel történt, a 350 – 190 nm tartományban. A használt spektrális sáv szélesség a mérések során 1,0 nm volt.

5. A számítások elméleti háttere^{24–26}

Munkám során új [H, C, N, Se] izomerek előállítását tűztem ki célul. Annak eldöntésére, hogy mely izomerek mondhatók viszonylag stabilnak, szükséges a lehetséges izomerek relatív energiájának ismerete. Az előállított új molekulák kimutatását IR spektroszkópiai módszerrel végeztem. A spektrumban megjelenő új sávok azonosításához elengedhetetlen az egyes izomerek frekvencia (pontosabban hullámszám) és intenzitás értékének ismerete; fontos tudni azt, hogy mely izomerek látszanak várhatóan az IR spektrumban, illetve melyek azok, amelyek kimutatása más technikákat (pl.: Raman spektroszkópia) igényel. Kísérleteim során UV fotolízist alkalmaztam az izomerek egymásba alakításához. Ehhez szükséges az, hogy a számítások segítségével előre jelezzük, hogy van-e olyan hullámhossz, amelyen a kiindulási izomer elnyel és bomtható, de a termékként várt izomer nem bomlik.

A fentieknek megfelelően témavezetőm segítségével DFT és *ab initio* számításokat végeztünk az egyes izomerek relatív energia, IR és Raman hullámszám és intenzitás értékének és UV spektrumának meghatározása céljából.^a Az alkalmazott módszerek elméletéről jelen fejezetben, míg a számítások eredményeiről a következő fejezetben írok.

5.1. A DFT módszerekről

A DFT (Density Functional Theory; Sűrűségfukcionál-elmélet) módszerek alapját Hohenberg és Kohn tétele képezi. Eszerint az alapállapotú energia teljességgel meghatározható az elektronsűrűség (ρ) ismeretében. Azaz azt mondhatjuk, hogy egy egyértelmű megfeleltetés van a rendszer energiája és elektronsűrűsége között. A tétel jelentőségét az alábbiak szemléltetik: egy N elektronból álló rendszer hullámfüggvénye $4N$ koordinátától (elektrononként 3 térbeli és 1 spinkoordináta) függ. Az elektronsűrűség viszont az elektronok számától függetlenül mindig csak 3 koordináta függvénye. Tehát a rendszer méretét növelve a hullámfüggvény komplexitása jelentősen nő, az elektronsűrűség viszont mindig azonos számú változótól függ. Ez az, ami a módszerek nagy előnyét jelenti. Azonban annak ellenére, hogy bizonyított az a tény, hogy minden ρ értékhez más és más alapállapotú energia tartozik, az a funkcionál, ami a két mennyiséget egymáshoz kapcsolja, nem ismert. A DFT módszerek fejlesztésének egyik fő célja tehát olyan funkcionálok fejlesztése, melyek az elektronsűrűséget az energiával összekapcsolják.

^a A DFT számításokat magam végeztem, a magasabb szintű *ab initio* számításokat témavezetőm futtatta le, az eredmények kiértékelése saját munkám.

Az egyik legnépszerűbb és számításaink során is alkalmazott ilyen funkcionál a B3LYP, melyben a B3 Becke háromparaméteres hibridfunkcionálját, míg a LYP Lee, Yang és Parr gradienssel korrigált korrelációs funkcionálját jelöli.²⁷

A DFT számításainkat a Gaussian 09 programcsomag segítségével végeztük, a 6-31++G** bázist használva.²⁸ Ebben a bázisban a belső pályák „egyszeres zeta” minőségűek és minden pályát 6 primitív Gauss-függvényből rakunk össze; a vegyértékhéj „kétszeres zeta” (double zeta, DZ) minőségű, egy darab 3 primitív és egy darab 1 primitív Gauss-függvényből álló pályával. A ** jelölés mutatja, hogy a bázis ki van egészítve a nem-hidrogén atomokon 6 darab *d*-típusú, a hidrogén atomokon 3 darab *p*-típusú polarizációs függvényekkel. Ezek az atom helyi környezetének (pl. precízebb kötőszögek) pontosabb leírására szolgálnak. A ++ jelölés utal arra, hogy a bázist kiegészítettük minden atomon diffúz függvényekkel is, amelyek gyenge kötések (és anionok) pontosabb leírására hasznosak.

5.2. *Ab initio* számítások

Magasabb szintű számításainkhoz ún. *ab initio* módszereket alkalmaztunk. Az ilyen módszerek közös jellemzője (melyre a latin kifejezés „kezdetektől” jelentése is utal), hogy nincsen bennük az alapvető állandókon kívül semmilyen kísérleti paraméter. Emiatt nagy előnyük, hogy a számított eredményeket nem befolyásolják hibás, vagy rosszul értelmezett kísérleti adatok. Ugyanakkor a módszerek hátránya az, hogy jóval nagyobb számítógépes kapacitásra van szükségük, a számítási idő jóval hosszabb.

Az általunk is használt ún. „post-Hartree-Fock” módszerek közé tartozó „coupled cluster” (CC)²⁹ elmélet az elektronkorrelációt még figyelembe nem vevő Hartree-Fock (HF)^{30,31} megoldásból indul ki. A HF módszer az atomi bázisok, ún. egyelektron bázisok lineáris kombinációjával előállítja a Hartree-Fock hullámfüggvényt. Ezután a molekulapályák különféle betöltésével, vagyis a HF megoldásként kapott konfigurációból kiindulva elektrongerjesztésekkel új konfigurációkat hozunk létre. Ezeknek a konfigurációknak, mint *N*-elektron bázisoknak a lineárkombinációjával számítják a post-HF módszerek, így a CC módszer is az elektronkorrelációt is figyelembe vevő hullámfüggvényt és energiát.

A legkisebb molekuláktól eltekintve további közelítéssel élünk, a lehetséges konfigurációk csak egy részét, azaz csak egy, két vagy néhány elektron gerjesztését vesszük figyelembe. Továbbá célszerű post-HF számításoknál szétválasztani a vegyérték- és a törzselektronok („core” elektronok) hozzájárulását. Ez technikailag úgy oldható meg, hogy a

HF egyenletek megoldása után csak azokat a konfigurációkat vesszük figyelembe, amelyeknél a törzselektron pályák teljesen be vannak töltve, „le vannak fagyasztva” (frozen core, FC).

Az egyes izomerek relatív energiájának, geometriájának, IR hullámszámának és intenzitásának meghatározására FC CCSD(T) módszert³² használtunk, azaz a törzselektronokat teljesen „befagyasztottnak” tekintettük, továbbá a konfigurációk súlyfaktorainak megállapításánál precíz iteratív eljárással figyelembe vettük az egyszeres (S) és kétszeres (D) gerjesztéseket és nem-iteratív módon a háromszoros (T) gerjesztéseket is.

Bázisként aug-cc-pVXZ bázisokat használtunk ($X = D, T$).^{33,34} Ezek a Dunning-féle korreláció-konzisztens (cc) bázisrendszer tagjai, melyek vegyérték-dupla (VD), illetve vegyérték-tripla (VT) zeta polarizációs (p) függvényeket tartalmaznak. Az aug- előtag a diffúz függvények használatát jelenti.

A relatív energia értékek meghatározása során a minél pontosabb eredmény elérése érdekében az FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten kapott értékeket tovább korrigáltuk. Elsőként a Se atomok esetében figyelembe vettük a korrelációs energia számításánál a *d* elektronokat is, azaz ezeket az elektronokat nem tekintettük „befagyasztottnak”. Mivel a szelén már viszonylag nehéz atom, nem szabad megfedkezünk a relativisztikus effektus okozta hatások figyelembe vételéről sem. Ezt egyelektronos tömeg–sebesség (mass–velocity, MV) és kételektronos Darwin (D2) perturbációs korrekcióval vettük figyelembe.^{35–37} Továbbá fontos korrigálnunk a zérus ponti energia értékével harmonikus, illetve még pontosabb számítások esetén anharmonikus esetben.

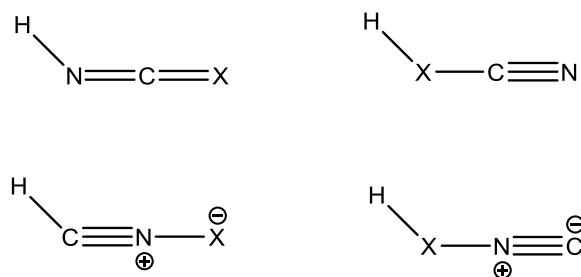
Az UV spektrumok számítása EOMEE-CC (equation of motion excitation energy coupled-cluster) módszerrel történt.³⁸

6. Számítási eredmények

Az alábbi fejezetben a [H, C, N, Se] rendszerekkel kapcsolatos elméleti kémiai számításaink eredményeit mutatom be négy kisebb alfejezetben kitérve az egyes izomerek térszerkezetének és relatív energiájának, IR és Raman hullámszám és intenzitás értékének, valamint az izomerek számított UV spektrumának tárgyalására.

6.1. Az izomerek számított relatív energiái

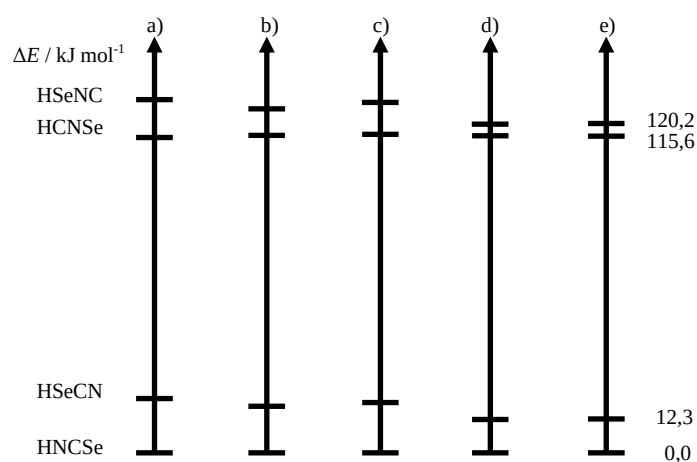
Az előállítható lehetséges izomerek közül az oxigén-, illetve kénanalógokkal kapcsolatos elméleti és ezt igazoló kísérleti adatok alapján a négy legstabilabb szerkezet az 6.1.-1. ábrán látható.^{9,15}



6.1.-1. ábra. A HCNX (X= O, S) izomerek közül a legstabilabb négy szerkezet.

Ezek alapján először a Gaussian 09 programcsomag segítségével B3LYP szinten 6-31++G** bázison meghatároztam a fenti négy izomer szelén tartalmú analógjára a további, magasabb szintű számításokhoz a geometriákat.

A B3LYP/6-31++G** szerkezetekből kiindulva a pontosabb FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten a CFOUR programcsomag³⁹ segítségével is meghatároztuk a négy izomer geometriai paramétereit, valamint ezek relatív energiáját. A relatív energiákat pontosítottuk a Se *d* elektronjainak korrelációját is figyelembe véve, illetve számítottuk az energia relativisztikus korrekcióját és a harmonikus zérusponthoz energia korrekciót aug-cc-pVTZ bázison, továbbá zérusponthoz energia korrekció anharmonikus járulékát aug-cc-pVDZ bázison (lásd 6.1.-2. ábra).

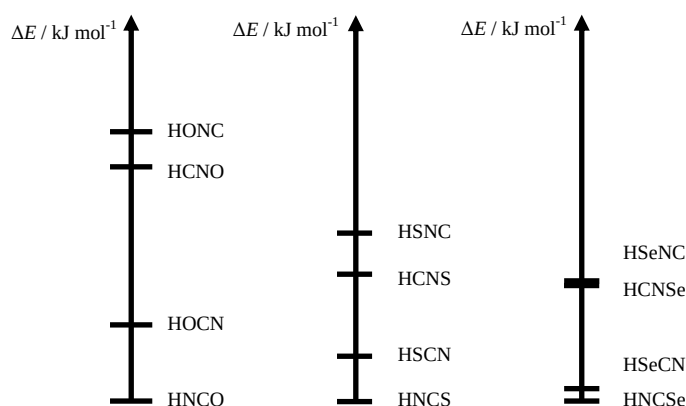


6.1.-2. ábra. Az izoszenociásav (HNCSe), szelenociánsav (HSeCN), szelenofulminsav (HCNSe) és izoszenofulminsav (HSeNC) relatív energiájának értékei:

- a) FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
- b) + *d* elektron korreláció CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
- c) + relativisztikus effektus (MVD2) CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
- d) + harmonikus zérusponthi energia korrekció CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
- e) + anharmonikus zérusponthi energia korrekció CCSD(T)/aug-cc-pVDZ

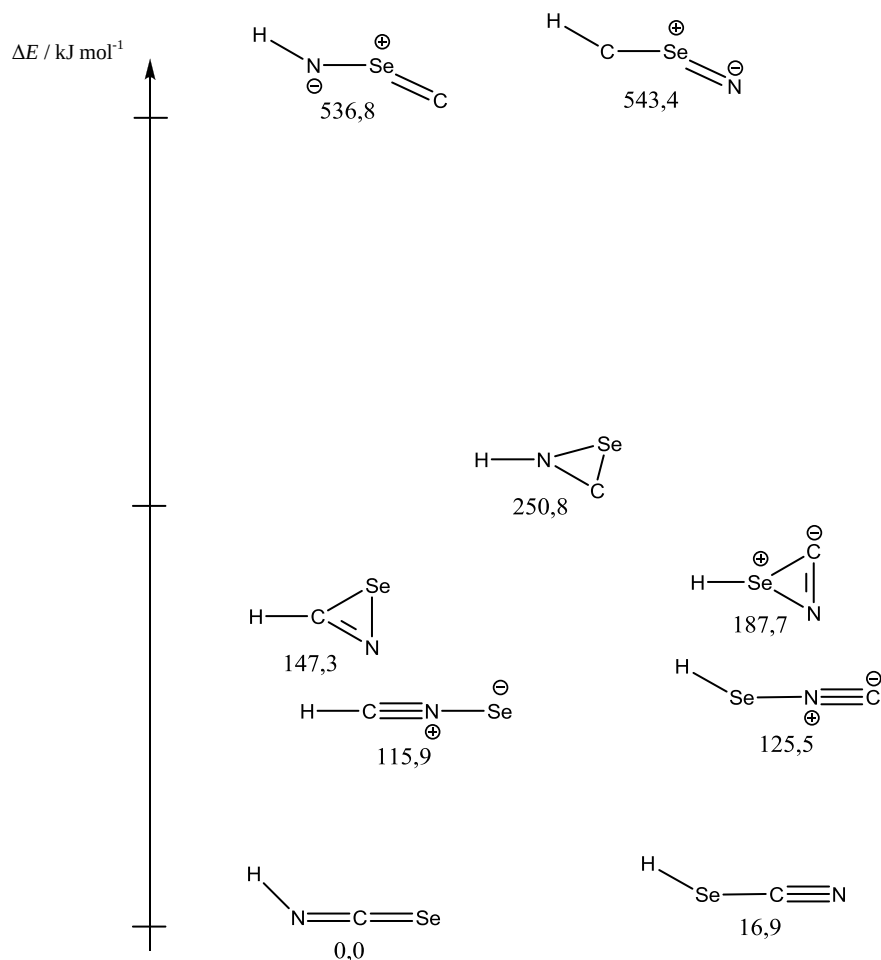
Látható, hogy a kapott eredmények az említett korrekciók figyelembe vétele nélkül is kvalitatívan jó eredményt adnak, azonban a fenti effektusokat is tekintve a ciánsavak és a fulminsavak relatív energiája közelít egymáshoz.

A számítási eredményeinket összevetve az irodalomban található négy-négy analóg [H, C, N, O] és [H, C, N, S] szerkezet relatív energiájának értékével azt láthatjuk, hogy az oxigén tartalmú izomerek esetén a relatív energia értékek viszonylag magasak és nagy a különbség az egyes izomerek között. Mind a relatív értékek, mind a köztük lévő különbségek csökkennek az oxigéntől a szelén felé haladva. Emellett itt is azt tapasztaltuk, hogy a két fulminsav izomer, valamint a két ciánsav izomer relatív energiája is közelít egymáshoz. A leírtakat az 6.1.-3. ábra szemlélteti.



6.1.-3. ábra. A [H, C, N, X] (X = O, S, Se) izomerek relatív energiájának összehasonlítása. (A [H, C, N, Se] izomerekre számított értékeket lásd a 6.1.-2. ábrán.)

Elvégezve a relatív energia értékek kiszámítását FC CCSD(T) szinten, aug-cc-pVTZ bázison a többi, 6.1.-4. ábrán látható, nagyobb energiájú izomerre is, a feltüntetett értékek adódtak.



6.1.-4. ábra. A [H, N, C, Se] izomerek relatív energiája (FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ).

Érdekes megjegyezni, hogy az eddigiekben vizsgált négy nyílt láncú izomer közül a legnagyobb relatív energiájú, valamint a 6.1.-4. ábrán látható legkisebb relatív energiájú gyűrűs izomer energiája közötti különbség csak 22 kJ/mol. A [H, C, N, Se] rendszerek vizsgálata során tehát a további izomereket sem szabad figyelmen kívül hagyni, akár mint reakciótermék, akár mint köztitermék.

6.2. Az izomerek számított térszerkezete

A lehetséges [H, C, N, Se] izomerek közül a 6.1.-4. ábrán láthatóak közül a 7 legkisebb energiájúnak meghatároztuk FC CCSD(T) szinten aug-cc-pVTZ bázison az egyensúlyi szerkezetét. A kapott értékek az irodalomban található oxigén⁹ (B3LYP/6-311G**) és kénanalógokra¹⁵ (B3LYP/aug-cc-pVTZ) számított értékekkel együtt a 6.2.-1. táblázatban láthatók.

6.2.-1. táblázat. A [H, C, N, Se] izomerek térszerkezete (FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ), valamint az oxigén⁹ (B3LYP/6-311G**) és kénanalóg¹⁵ (B3LYP/aug-cc-pVTZ) izomerek irodalmi adatai (X = Se, S, O). A kötéstávolság adatok Angströmben, a kötésszögek fokban értendők. Jelölések: *r*: kötéstávolság, *a*: kötésszög; a gyűrűs izomerek esetén a H ahhoz az atomhoz kapcsolódik, amely után zárójelben áll és a másik három atom alkotja a gyűrűt.

	HNCS _{Se}	HNCS	HNCO		C(H)NSe	C(H)NS	C(H)NO
<i>r</i> NH	1,005	1,004	1,006	<i>r</i> CH	1,082	1,082	1,086
<i>r</i> NC	1,205	1,200	1,229	<i>r</i> XC	1,907	1,759	1,300
<i>a</i> HNC	133,2	132,4	125,4	<i>a</i> HCX	140,5	-	131,6
<i>r</i> XC	1,721	1,573	1,177	<i>r</i> XN	2,110	1,980	1,791
<i>a</i> NCX	173,9	174,3	172,9	<i>a</i> CXN	35,55	37,83	44,48
				<i>r</i> NC	1,242	1,230	1,255
				<i>a</i> NCX	81,19	80,87	88,99

	HSeCN	HSCN	HO CN		Se(H)CN	S(H)CN	O(H)CN
<i>r</i> XH	1,462	1,348	0,967	<i>r</i> HX	1,464	1,350	-
<i>r</i> XC	1,843	1,699	1,298	<i>r</i> XC	2,186	2,059	-
<i>a</i> HXC	92,50	95,2	110,1	<i>a</i> CXH	94,48	-	-
<i>r</i> NC	1,167	1,154	1,155	<i>r</i> NC	1,225	1,218	-
<i>a</i> XCN	176,8	176,3	176,8	<i>a</i> NCX	64,03	62,89	-
				<i>r</i> XN	1,983	1,854	-
				<i>a</i> CXN	33,83	35,79	-

	HCNSe	HCNS	HCNO		N(H)CSe	N(H)CS	N(H)CO
<i>r</i> CH	1,065	1,062	1,061	<i>r</i> NH	1,011	1,010	1,028
<i>r</i> CN	1,164	1,159	1,184	<i>r</i> NX	1,946	1,806	1,549
<i>r</i> SeN	1,782	1,604	1,193	<i>a</i> HNX	137,8	-	103,2
				<i>r</i> XC	2,157	2,004	1,273
				<i>a</i> NXC	35,08	37,70	60,91
				<i>r</i> NC	1,253	1,245	1,450
				<i>a</i> CNX	81,69	79,81	50,10

	HSeNC	HSNC	HONC
<i>r</i> XH	1,462	1,349	0,969
<i>r</i> XC	1,811	1,666	1,330
<i>a</i> HXN	93,16	95,8	105,3
<i>r</i> NC	1,184	1,173	1,175
<i>a</i> XNC	174,6	172,9	171,2

A számított értékeket vizsgálva megállapítható, hogy a kötéstávolság adatok mind a nyílt láncú, mind a gyűrűs izomerekre a várt tendenciákat mutatják az oxigén – szelén irányban. Azokra a kötésekre, amelyeknél ezek az atomok nem kötésalkotók, a távolságértékek az egyes analógokra alig térnek el egymástól. A kötésszög értékeket vizsgálva látható, hogy minden

[H, C, N, X] családból van egy lineáris izomer. A többi esetben az AXB (A, B tetszőleges atom, X = Se, S vagy O) kötésekre a kötésszögek értéke a szelén – oxigén irányban nő, mely teljes mértékben megfelel a vártaknak.

6.3. IR és Raman spektrumok számítása

Méréseim során mind a kiindulási anyag, mind az esetleg előállított további izomerek kimutatását elsősorban infravörös spektroszkópai módszerrel végeztem. Ehhez fontos ismerni az egyes izomerek hullámszám és intenzitás értékét. A harmonikus frekvencia értékeket FC CCSD(T) módszerrel aug-cc-pVTZ bázison számítottuk, amelyekhez hozzáadtuk az FC CCSD(T)/aug-cc-pVDZ szinten számított anharmonikus korrekciókat. A négy legkisebb energiájú izomerre kapott frekvenciákat (precízebben hullámszámokat) a megfelelő harmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVTZ intenzitásokkal a 6.3.-1. táblázat tartalmazza.

6.3.-1. táblázat. A [H, C, N, Se] izomerek közül a hét legstabilabb izomer IR intenzitásának és hullámszámának értéke (hullámszám: harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ + anharmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, intenzitás: harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ).

Hullámszám / cm^{-1} (Intenzitás / km mol^{-1})						
HNCSe	HSeCN	HCNSe	HSeNC	C(H)NSe	Se(H)CN	N(H)CSe
3517 (273)	2365 (1)	3295 (382)	2363 (3)	3069 (8)	2315 (8)	3425 (148)
1950 (760)	2173 (1)	2014 (370)	2055 (175)	1651 (19)	1746 (19)	1583 (46)
641 (21)	847 (8)	512 (38)	878 (10)	979 (42)	808 (1)	901 (39)
533 (406)	522 (3)	422 (70)	553 (17)	759 (21)	432 (8)	485 (5)
436 (92)	350 (1)	360 (42)	246 (0)	579 (24)	297 (5)	409 (85)
463 (9)	296 (3)	-	202 (0)	396 (11)	172 (1)	358 (5)

A kapott értékek vizsgálata során a négy legkisebb energiájú izomerre fókuszálva megállapíthatjuk, hogy ezek közül az eddig még ismeretlen HSeCN és HSeNC molekulákból az utóbbinak van egyetlen jelentősebb, valamint további kettő, kicsi intenzitású sávja. Ezek alapján abban az esetben, ha keletkezik is HSeCN, vagy HSeNC, annak egyértelmű azonosítása nehezebb feladat, mint a másik két izomeré.

Annak eldöntésére, hogy az igen kis IR intenzitásokkal rendelkező két izomer azonosítható-e Raman spektroszkópai mérés alapján, elvégeztük az említett négy izomerre a Raman intenzitások számítását B3LYP/6-31++G** szinten. A kapott értékek a 6.3.-2. táblázatban láthatóak.

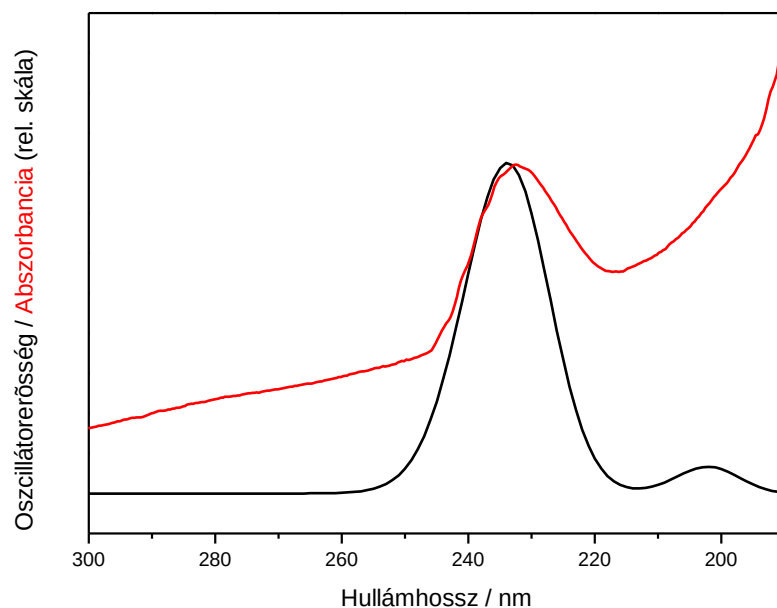
6.3.-2. táblázat. A [H, C, N, Se] izomerek közül a vélt négy legstabilabb izomer Raman intenzitásának és hullámszámának értéke (hullámszám: harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ + anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ, intenzitás: B3LYP/6-31++G**).

Hullámszám / cm^{-1} (Rel. intenzitás)				Asszignáció
HNCSe	HSeCN	HCNSe	HSeNC	
3517 (238)	2365 (157)	3295 (48)	2363 (174)	ν_1
1950 (40)	2173 (134)	2014 (254)	2055 (120)	ν_2
641 (24)	847 (10)	512 (13)	878 (13)	ν_3
533 (1)	522 (4)	422 (5)	553 (8)	ν_4
463 (0)	296 (3)	360 (2)	202 (3)	ν_5
436 (0)	350 (5)	-	246 (5)	ν_6

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy ha keletkezik a HSeCN ill. HSeNC izomerek valamelyike, akkor az valószínűleg kimutatható Raman spektroszkópiai méréssel. Ennek technikai nehézségei miatt ilyen méréseket eddig még nem végeztünk, így az intenzitás értékeket sem számítottuk ki pontosabb eredményt adó módszerekkel.

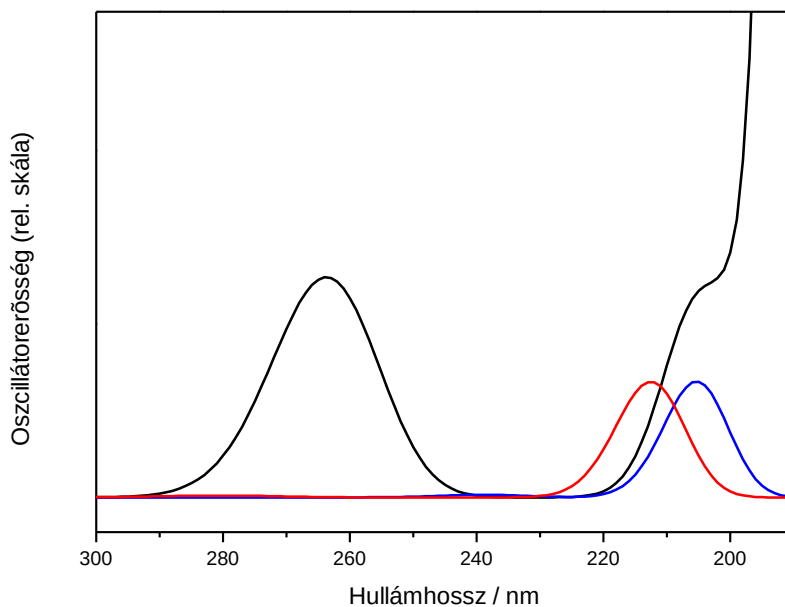
6.4. UV spektrum számítása

A kísérleteim során a kiindulási HNCSe fotolízisével terveztem új [H, C, N, Se] izomer(ek)e)t előállítani. Ahogy azt korábban említettem, ehhez fontos ismerni mind a kiindulási anyag, mind az esetlegesen keletkező további izomerek UV spektrumát, hiszen ez alapján dönthető el, hogy milyen hullámhosszon érdemes a fotolízist végezni. Laboratóriumunkban sikerült előállítani a HCNSe molekulát és felvenni többek között a mátrixizolációs UV spektrumát is.⁷ Ez jó alapot ad arra, hogy a számolási eredményeket összehasonlítsuk a kísérleti adatokkal. EOMEE-CCSD módszerrel aug-cc-pVTZ bázison elvégezve a HCNSe molekula UV spektrumának számítását és azt összehasonlítva a kísérleti spektrummal a 6.4.-1. ábrán látható eredményt kaptuk.



6.4.-1. ábra. A HCNSe számított (**fekete**) és Ar mátrixban mért (**piros**) UV spektruma. A számított spektrumok ábrázolásához ~ 15 nm félértékszélességű Gauss-görbét használtam.

Látható, hogy a számított és mért spektrumok kiválóan egyeznek, azaz a számolási szint várhatóan alkalmas a többi izomer UV spektrumának jó becslésére. Ennek ismeretében elvégeztük a másik három izomerre is az UV spektrum számolását, amelyet a 6.4.-2. ábrán mutatok be.



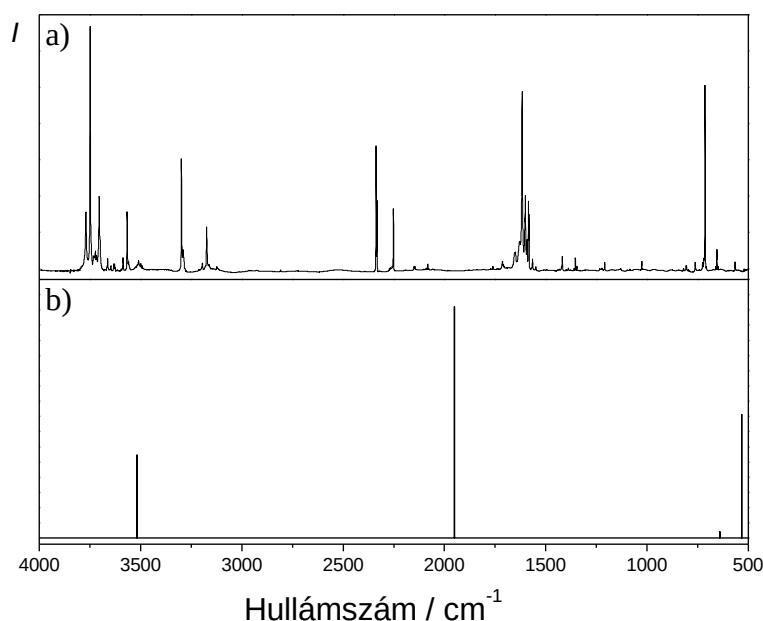
6.4.-2. ábra. A HNCSe, HSeNC és HSeCN számított (EOMEE-CCSD/aug-cc-pVTZ) UV spektruma.

Jól látszik, hogy a HNCSe molekulának van egy elnyelési sávja 260 nm körül, míg a többi izomernek csak jóval kisebb hullámhossz értéknél van. Ebből következőn a HNCSe molekulát 260 nm körüli hullámhosszúságú fénnel besugározva (erre kényelmes megoldás lehet a higanygőz lámpa 254 nm-es vonala) esélyünk lehet arra, hogy új izomerek keletkezzenek, melyek szélessávú UV hatására bomlanak. Fontos megjegyezni azonban, hogy a fotolízist a kénanalóggal ellentétben szelektívebb hullámhosszon kell végezni. A HNCS molekula esetén ugyanis szélessávú UV fotolízis hatására is keletkezik új izomer, itt azonban ez a kísérleti módszer az esetleg keletkező új izomerek azonnali bomlását eredményezné.

7. Mérési eredmények

7.1. Első próbálkozásaim

Korábbi kísérletek alapján ismert, hogy a HNCSe molekula kénanalógja, a HNCS kényelmesen előállítható KSCN és sztearinsav szilárd fázisú reakciójával.⁴⁰ Az egyszerű kivitelezhetőség miatt elsőként egy ezzel analóg módszert próbáltam ki a HNCSe előállítására. Ehhez a 4.1.-1. ábrán 5-ös számmal jelölt mintatartó helyére egy csappal ellátott 25 cm³-es gömbloblikot tettem és ebbe KNCSe és kb. ötszörös feleslegben vett sztearinsav keverékét tettem. A keverék fölötti térben lévő levegő elszívását követően az elegyet hőpuskával a sztearinsav olvadáspontjánál nagyobb hőmérsékletre melegítettem. Ekkor gázfejlődés volt látható és a 4.1.-1. ábrán 2-es számmal jelzett mintaelőkészítő „vákuum line”-ban nyomásnövekedést tapasztaltam. Ezzel párhuzamosan a gömbloblikban vörös színű anyag képződött, mely nem bizonyult biztató előjelnek. A képződött gázból és argonból 1:500 arányú keveréket állítottam elő, majd azt 15 K hőmérsékletű NaCl ablakra fagyasztottam ki. A mátrixról felvett IR spektrum látható a 7.1.-1. ábrán (a) összehasonlításképp a HNCSe számított spektrumával (b) együtt.



7.1.-1. ábra. a) A KNCSe és a sztearinsav reakciójában keletkezett gázelegy és Ar 1:500 arányú elegyéről 15 K hőmérsékleten felvett, alapvonal korrigált IR spektrum. A spektrum 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 5 óra leválasztást követően lett felvéve 1 cm⁻¹ felbontásban és 512 scan átlagolásával. b) HNCSe számított (harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ frekvenciák anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ korrekciókkal) spektruma.

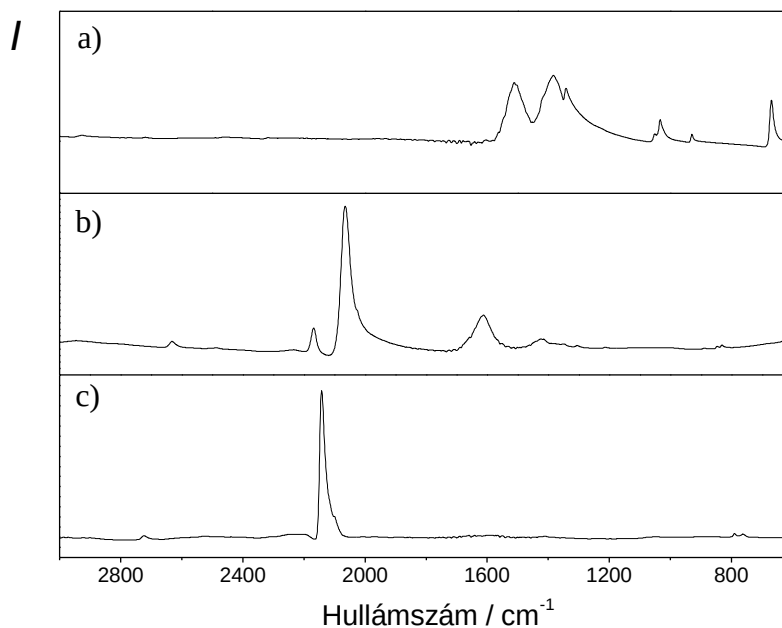
A spektrum alapján elmondható, hogy a fenti reakció során nem keletkezett kimutatható mennyiségű HNCSe, hiszen a spektrumban a számítások alapján várható hullámszám értékek környékén nincsen sáv. Bár az előállítani kívánt HNCSe nem keletkezett, a spektrumban több sáv is látható, melyek közül a 3305, 2090 és 721 cm^{-1} értéknél lévők korábbi mérések alapján a HCN monomerhez tartoznak.⁴¹ A lombikban képződött vörös színű anyag, valamint a felvett spektrumban található sávok alapján a sztearinsavas reakcióban elsősorban HCN és Se keletkezik. Emellett további, feltételezhetően szennyezőktől származó sávok is vannak a spektrumban, ezeket azonban a továbbiakban nem vizsgáltam.

7.2. HNCSe előállítása

A 7.1. pontban leírt sikertelen próbálkozást követően a HNCSe előállítása céljából áttértem az irodalomban már korábban leírt módszerre.⁸ Eszerint AgNCSe só fölött HBr-ot átvezetve képződik a kívánt termék. Ehhez elsőként elő kellett állítanom a megfelelő kiindulási anyagokat, majd ezeket reagáltatva tettem kísérletet a HNCSe előállítására.

7.2.1. Prekurzorok előállítása

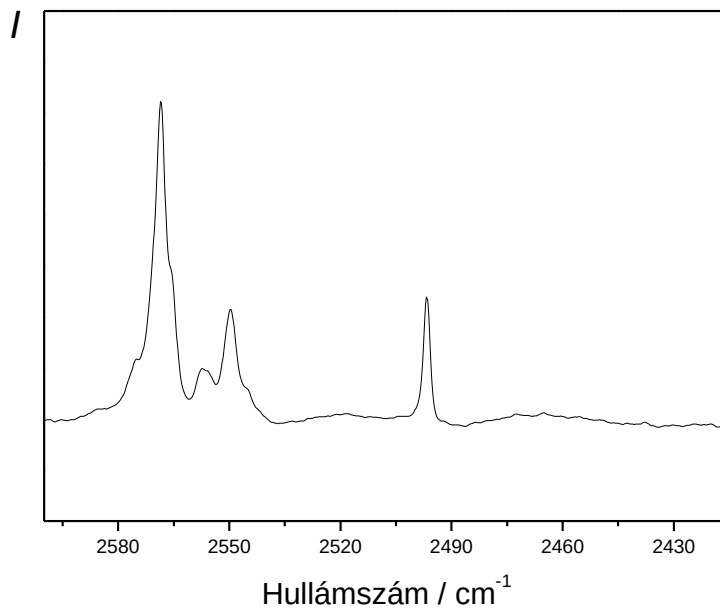
Mivel az említett ezüst-só nem vásárolható meg, ezért azt az irodalomban leírt receptet alapul véve ezüst-acetát telített etanolos oldatának és a sztöchiometrikushoz képest 2%-os feleslegben vett kálium-izoszelenocianát telített vizes oldatának reakciójával állítottam elő.⁸ (Az előállítás során mindenképp szerettem volna elkerülni azt, hogy acetát szennyeződés maradjon a mintában, mivel abból HBr hatására ecetsav keletkezett volna, ami zavarhatta volna a mérést.) A két oldat összeöntésekor kiváló fehér csapadékot szűrtem, hideg etanollal mostam, majd vákuum alatt egy hétig szárítottam. A só tisztaságát ATR-es IR méréssel ellenőriztem, amely alapján a termékben egyik kiindulási anyag jele sem volt látható (7.2.1.-1. ábra).



7.2.1.-1. ábra. a) Az ezüst-acetát, b) a kálium-szelenocianát és c) az általam előállított ezüst-szelenocianát szobahőmérsékleten felvett IR spektruma. A spektrumok 256 scan átlagolásával 4 cm^{-1} felbontásban lettek felvéve ATR technikával.

Az ezüst-acetát és a kálium-szelenocianát kellően nagy tisztaságú, vásárolt termék, így a spektrumban látható nagy intenzitású sávok szinte biztosan az anyaghoz tartoznak. Az általam előállított só spektrumában láthatóan kis mértékben eltolódott a legintenzívebb, C–N nyújtási rezgéshez tartozó sáv helye, amely alátámasztja azt, hogy az irodalmi recept alapján sikerült a kívánt sót előállítani.

Tiszta HBr gázt tömény (48 m/m%-os) HBr-oldat foszfor-pentoxiddal több lépésben történő vízmentesítésével állítottam elő és csökkentett nyomáson (kb. 200 mbar) tároltam. Az előállított gáz és argon 1:500 arányú keverékéről 15 K-en felvett mátrixizolációs IR spektrum részlete látható a 7.2.1.-2. ábrán.

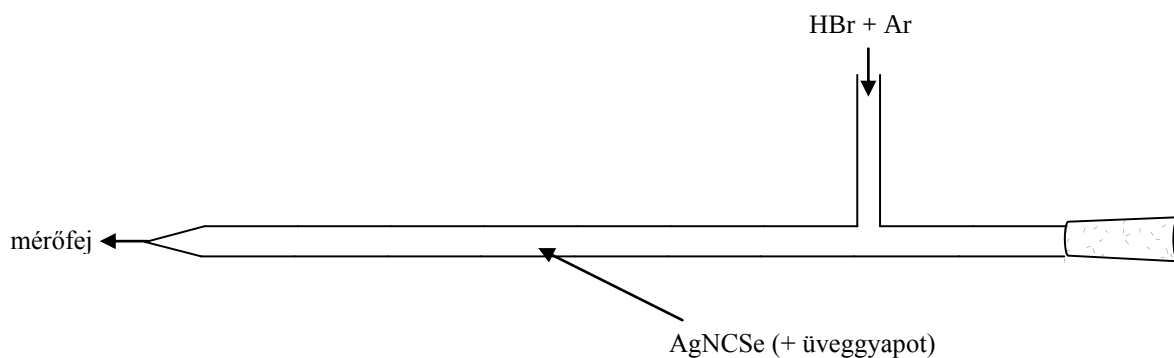


7.2.1.-2. ábra. Az általam előállított vízmentes HBr és Ar 1:500 arányú elegyéről 15 K hőmérsékleten felvett, alapvonal korrigált IR spektrum részlete. A spektrum 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 3 óra leválasztást követően lett felvéve 1 cm^{-1} felbontásban és 128 scan átlagolásával.

A spektrumban láthatóak a korábbi Ar mátrixos mérések során tapasztalt HBr monomerhez (2556 cm^{-1}), valamint dimerhez ($2496, 2550 \text{ cm}^{-1}$) tartozó sávok.⁴² Ez alapján elmondható, hogy a HBr előállítása sikeres volt.

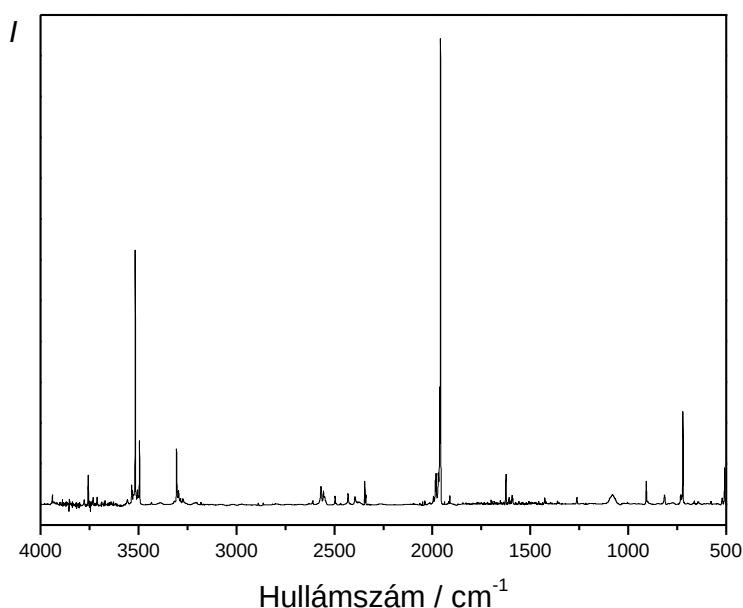
7.2.2. A HNCSe előállítása

A kiindulási anyagok sikeres előállítását követően a 7.2.2.-1. ábrán látható, házilag készített üvegcsövet a berendezés rajzán (4.1.-1. ábra) 15-tel jelölt helyre iktattam be.



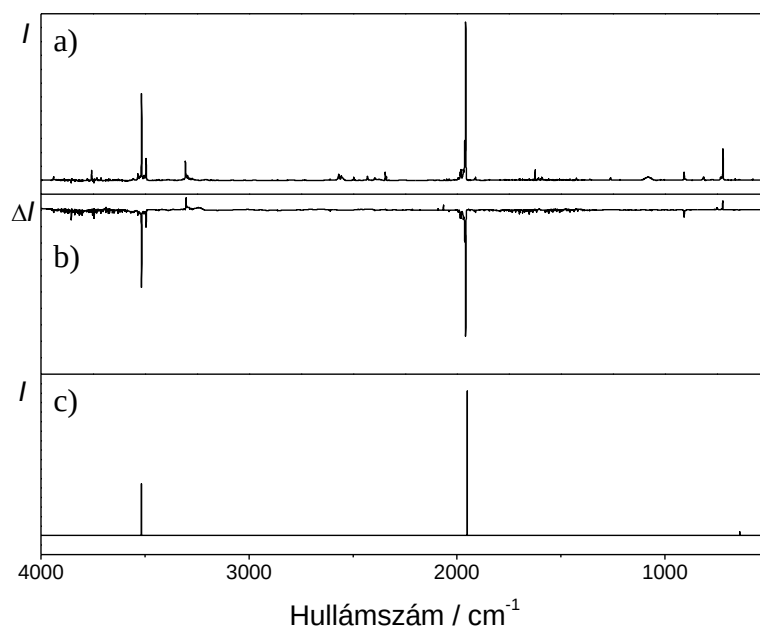
7.2.2.-1. ábra. Szilárd – gáz fázisú reakciók (esetünkben AgNCSe + HBr) lejátszatására alkalmas kísérleti eszköz.

A 30 cm hosszú csövet kb. 0,2 g AgNCSe porral töltöttem meg. A só egyenletesebb eloszlása, illetve annak megóvása érdekében, hogy a só egy részét esetleg a vákuum átszívja a mérőfejbe, a csőbe üveggyapotot tettem. E fölött átvezettem HBr és argon 1:500 arányú elegyét, majd a kapott terméket 15 K-re hűtött ablakra fagyasztottam és felvettem a mátrix infravörös spektrumát. A spektrum a 7.2.2.-2. ábrán látható.

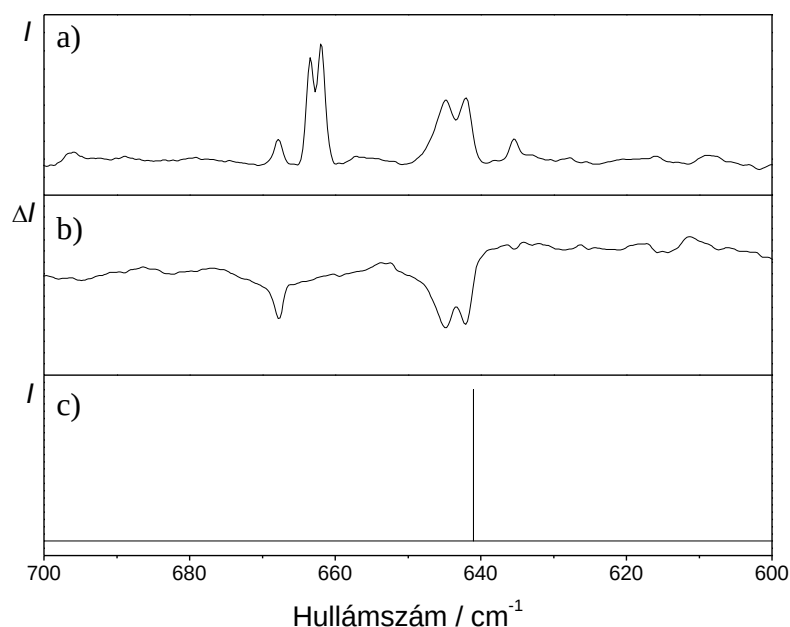


7.2.2.-2. ábra. HNCSe:Ar 1:500 arányú elegyéről 15 K hőmérsékleten felvett, alapvonal korrigált IR spektrum. A spektrum 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 3 óra leválasztást követően lett felvéve 1 cm^{-1} felbontásban és 1024 scan átlagolásával.

A 6.4. pontban leírt számított UV spektrum alapján várhatóan a HNCSe molekula 254 nm-es fotolízis hatására bomlik. Ezért annak ellenőrzésére, hogy mely sávok tartoznak a kiindulási HNCSe molekulához, elvégeztem a mátrix fotolízist higanygőz lámpa és 254 nm-es szűrő segítségével. A fotolízist követően felvett spektrum és a fotolízist megelőzően felvett spektrum különbsége látható a 7.2.2.-3. b) ábrán. Ezt összehasonlítva a fotolízis előtt felvett (7.2.2.-3. a) ábra), valamint a számított spektrummal (7.2.2.-3. c) ábra) egyértelmű egyezés látható a kísérleti adatok és a számított értékek között, tehát a HNCSe előállítása sikeres volt.



7.2.2.-3. ábra. a) A HNCSe:Ar 1:500 arányú elegyéről felvett IR spektrum. A spektrum 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 3 óra leválasztást követően lett felvéve 1 cm⁻¹ felbontásban és 1024 scan átlagolásával. b) A HNCSe:Ar 1:500 arányú elegyéről 10,5 óra 254 nm-es fotolízist követően és azt megelőzően felvett spektrum különbsége. A spektrumok 15 K hőmérsékleten lettek felvéve és alapvonal korrigáltak. c) A HNCSe számolt (harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ frekvenciák anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ korrekciókkal) spektruma.



7.2.2.-4. ábra. A 7.2.2.-3. ábra. 700 – 600 cm⁻¹-es tartománya kinagyítva (a részleteket lásd ott).

A leválasztást követően felvett spektrumban több intenzív sáv is található, melyek közül a 3516, 1958 és 508 cm⁻¹ értéknél lévők jó egyezést mutatnak mind a HNCSe molekulára

számított értékekkel, mind a korábbi kísérleti adatokkal (7.2.2.-1. táblázat). Ezek mellett 908 cm^{-1} -nél is van egy viszonylag intenzív sáv, melyet az irodalomban található kísérletek esetén is tapasztaltak és a ν_5 -tel jelölt sáv felhangjaként asszignáltak. Az anharmonikus rezgési számításaink alapján ez a felharmonikus sáv nem lehet ilyen intenzív, a számítások szerint az alaphang intenzitásának csak 0,3 %-a. Ennek megfelelően a korábbi asszignációt erre a sávra fenntartásokkal fogadhatjuk el, a pontosítás további vizsgálatokat fog igényelni.

Méréseim szerint 642 cm^{-1} -nél is van egy, a HNCSe-hoz tartozó sáv, mely nagyon jó egyezést mutat a számított értékek közül a ν_3 -mal jelölt sávval. Az irodalmi mérések alapján ennek a sávnak a helye 618 cm^{-1} -nél van, ahol azonban egyik mérésem során sem tapasztaltam sávot (7.2.2.-4. ábra), így az irodalmi érték itt némi pontosításra szorul.

7.2.2.-1. táblázat. A HNCSe irodalmi, mért és számolt IR hullámszám és intenzitás értékei.

Hullámszám / cm^{-1} (Rel. intenzitás)			Hozzárendelés
HNCSe (irodalmi) ^b	HNCSe (mért)	HNCSe (számított)	
3516	3516 (467)	3517 (273)	ν_1
1958	1958 (859)	1950 (760)	ν_2
908	908 (50)	-	2 ν_5 ?
618	642 (10)	641 (21)	ν_3
508	508 (67)	533 (406)	ν_4
419	^a	436 (92)	ν_5
-	^a	463 (9)	ν_6

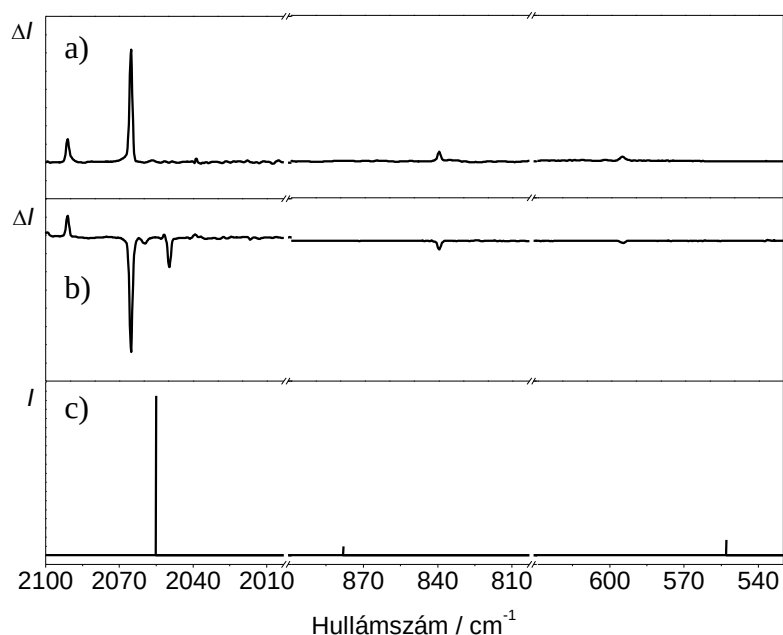
^a: kimutatási határ alatti sáv

A spektrumokban a HNCSe sikeres előállítása esetén is láthatóak voltak a 7.1. fejezetben leírt, HCN-hoz tartozó sávok (3305 , 2090 és 721 cm^{-1}), azonban ezek intenzitása jóval kisebb volt a HNCSe sávjainak intenzitásához képest.

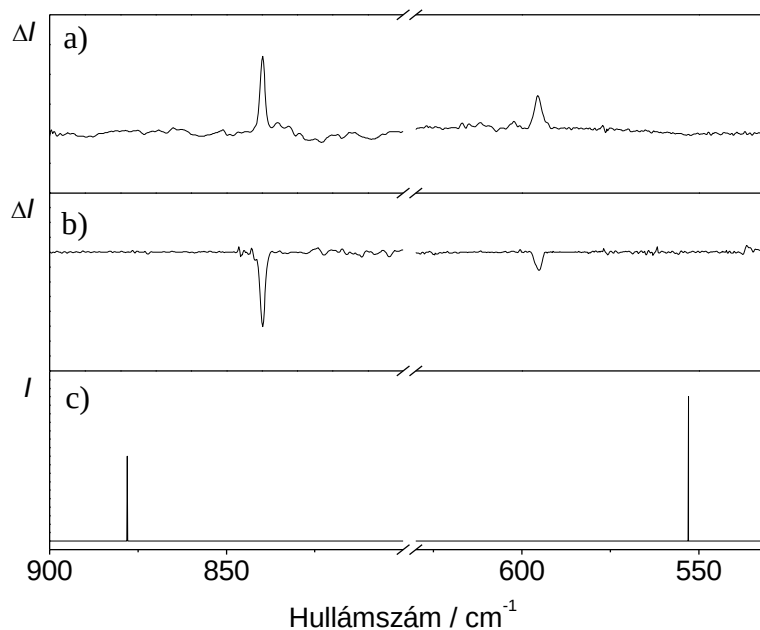
7.3. HNCSe fotolízise

A számított UV spektrum alapján feltételezve, hogy a HNCSe molekulának van elnyelése 260 nm körül, az anyag fotolízisét először higanygőzlámpa és 254 nm -es szűrő alkalmazásával vizsgáltam. Azt már a HNCSe egyértelmű azonosítása során is láttam, hogy ilyen fény hatására az anyag bomlik. A bomlástermékről felvett spektrumban több új sáv is megjelent. A számítások alapján azt várjuk, hogy az előállítani kívánt új, kis energiájú izomerek közül a HSeCN, illetve HSeNC-hez tartozó sávok szélessávú UV fotolízisre

csökkennek, illetve eltűnnek, mivel ezeknek a számításaink szerint disszociációhoz vezető gerjesztései vannak 200 nm körül (lásd 6.4. fejezet). A spektrumok alapos átnézése során 3145, 3132, 2216, 2176, 2065, 970, 967, 965, 840, 818, 612 és 595 cm^{-1} -nél találtunk olyan sávokat, amelyek ennek megfelelnek. Ezek közül a 2065 cm^{-1} -nél lévő legintenzívebb és a 840 és 595 cm^{-1} -nél lévő intenzív sávok mind hullámszám, mind relatív intenzitás értékben jó egyezést mutatnak a HSeNC izomer megfelelő számított értékeivel. Ez látható a 7.3.-1., illetve 7.3.-2. ábrán.



7.3.-1. ábra. a) A HNCSe:Ar 1:500 arányú elegyről 10,5 óra 254 nm-es fotolízist követően és azt megelőzően felvett IR spektrum különbsége. b) A 254 nm-en fotolizált mátrixról 2 óra BB UV fotolízist követően és azt megelőzően felvett IR spektrum különbsége. A spektrumok alapvonal korrigáltak és 15 K hőmérsékleten 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 3 óra leválasztást követően lettek felvéve 1 cm^{-1} felbontásban és 1024 scan átlagolásával. c) A HSeNC számított (harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ frekvenciák anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ korrekcióval) spektruma.



7.3.-2. ábra. A 7.3.-1. ábra alsó tartománya kinagyítva (részleteket lásd ott).

A számított és a mátrix 254 nm-es fotolízisét követően mért hullámszám és intenzitás értékek a 7.3.-1. táblázatban láthatóak.

7.3.-1. táblázat. A HSeNC izomerre számított hullámszám és intenzitás értékek, valamint az ezeknek megfelelő HNCSe:Ar mátrixban 254 nm-es fotolízis hatására növekvő sávok (melyek BB UV-re csökkennek) hullámszám és intenzitás értéke.

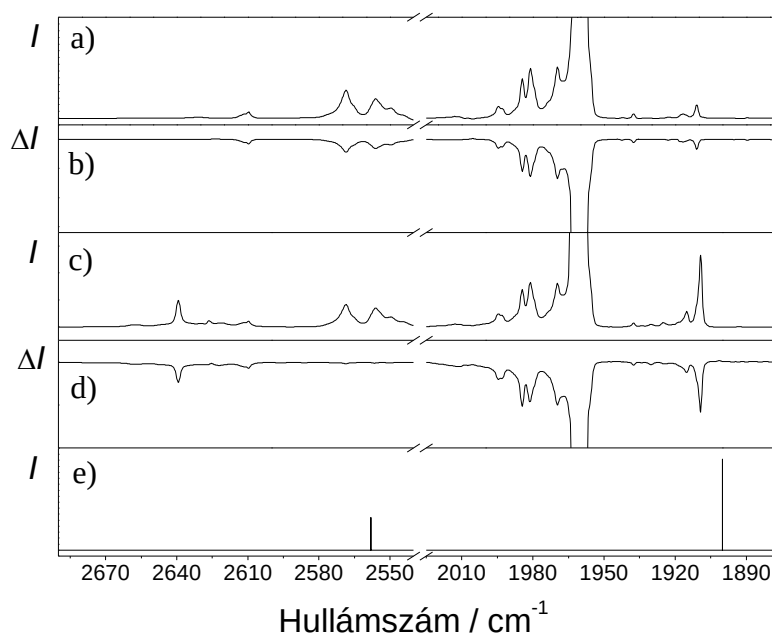
Hullámszám / cm^{-1} (Rel. intenzitás)		Hozzárendelés
HSeNC (számolt)	HNCSe fotolízis (mért)	
2363 (3)	-	ν_1
2055 (175)	2065 (121)	ν_2
878 (10)	840 (10)	ν_3
553 (17)	595 (16)	ν_4
202 (0)	^a	ν_5
246 (0)	^a	ν_6

^a kimutatási határ alatti sáv

A fentiek alapján látható, hogy a kísérleti adatok mind a számított értékeknek, mind a számított UV spektrum alapján vártaknak megfelelnek, hiszen a keletkezett új anyag 254 nm-es fény hatására nem, de BB UV-ra elbomlik. Ezeket összegezve elmondható, hogy sikerült egy új [H, C, N, Se] izomert, a HSeNC molekulát előállítani.

7.4. DNCSe előállítása és fotolízise

Annak céljából, hogy a HSeNC molekula sikeres előállítását még egy oldalról alátámasszam, megpróbáltam elvégezni a fenti kísérletsorozatot a deuterált származékkal is. Az irodalomban már a DNCSe molekula IR spektruma sem ismert, így első lépésként ezt próbáltam meg felvenni. Ehhez az AgNCSe sót a 7.2.1. pontban leírtaknak megfelelően állítottam elő. DBr-t PBr_3 D_2O -ba történő csepegtetésével, majd az oldat vízmentesítésével állítottam elő és gázfázisú IR méréssel győződtem meg az előállítás sikerességéről. A továbbiakban a HNCSe előállításánál leírtakkal analóg módon DBr és Ar 1:500 arányú elegyét vezettem át AgNCSe só fölött, majd a keletkezett terméket 15 K hőmérsékletű NaCl ablakra fagyasztottam ki és felvettem annak IR spektrumát. A spektrumban a HNCSe sávjai mellett 2639 és 1909 cm^{-1} értéknél két új sáv is jelentkezett. Annak vizsgálatára, hogy ez a deuterált származékhoz tartozik-e, elvégeztem a mátrix 254 nm-es fotolízisét. Ekkor mindkét sáv intenzitásának csökkenését tapasztaltam. A mért spektrumok összehasonlítva a HNCSe spektrumával, illetve a számított értékekkel a 7.4.-1. ábrán láthatóak.



7.4.-1. ábra. a) A HNCSe:Ar 1:500 arányú elegyről felvett MI IR spektrum. b) A HNCSe:Ar 1:500 arányú elegyről 10,5 óra 254 nm-es fotolízist követően és azt megelőzően felvett IR spektrum különbsége. c) A DNCSe:Ar 1:500 arányú elegyről felvett MI IR spektrum. d) A DNCSe:Ar 1:500 arányú elegyről 12 óra 254 nm-es fotolízist követően és azt megelőzően felvett IR spektrum különbsége. A spektrumok alapvonal korrigáltak és 15 K hőmérsékleten 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 3 óra ((a) és b)) ill. kb. 5 óra ((c) és d)) leválasztást követően lettek felvéve 1 cm^{-1} felbontásban és 1024 scan átlagolásával. e) A DNCSe számított (harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ frekvenciák anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ korrekciókkal) spektruma.

Összevetve ezeket az értékeket a HNCSe molekula hidrogén – deutérium cseréje esetén várható számított értékkel (harmonikus FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ frekvenciák anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ korrekcióval; 7.4.-1. táblázat) jó egyezés mutatkozik, azaz sikerült a DNCSe molekulát előállítani.

7.4.-1. táblázat. A HNCSe, illetve DNCSe izomerre számított hullámszám és intenzitás értékek, valamint az ezeknek megfelelő HNCSe:Ar, illetve DNCSe:Ar mátrix spektrumában megjelenő, 254 nm-es fotolízis hatására csökkenő sávok hullámszám és intenzitás értéke.

Hullámszám / cm^{-1} (Rel. intenzitás)						Hozzárendelés
HNCSe (számolt)	HNCSe (mért)	DNCSe (számolt)	DNCSe (mért)	Δ (számolt)	Δ (mért)	
3517 (273)	3516 (467)	2558 (273)	2639 (273)	-959	-877	ν_1
1950 (760)	1958 (859)	1900 (760)	1909 (890)	-45	-49	ν_2
-	908 (50)	-	-	-	-	$2\nu_5$?
641 (21)	642 (10)	633 (21)	-	-8	-	ν_3
533 (406)	508 (67)	469 (406)	^a	-64	-	ν_4
436 (92)	^a	451 (92)	^a	-12	-	ν_5
463 (9)	^a	364 (9)	^a	-72	-	ν_6

^a kimutatási határ alatti sáv

A 254 nm-es fotolízis hatására a korábbiakban már azonosított HSeNC molekula sávjai mellett egy olyan sáv volt látható, mely BB UV fotolízis hatására csökken és feltehetően a DSeNC molekulához tartozik, 589 cm^{-1} értéknél. A DSeNC molekulára számított és mért értékek a 7.4.-2. táblázatban láthatóak.

7.4.-2. táblázat. A HSeNC, illetve DSeNC izomerre számolt hullámszám és intenzitás értékek, valamint az ezeknek megfelelő HNCSe:Ar, illetve DNCSe:Ar mátrix spektrumában 254 nm-es fotolízis hatására növekvő, BB UV fotolízis hatására csökkenő sávok hullámszám és intenzitás értéke.

Hullámszám / cm^{-1} (Rel. intenzitás)						Hozzárendelés
HSeNC (számolt)	HSeNC (mért)	DSeNC (számolt)	DSeNC (mért)	Δ (számolt)	Δ (mért)	
2363 (3)	-	1653 (3)	-	-710	-	ν_1
2055 (175)	2065 (121)	2055 (175)	-	0	-	ν_2
878 (10)	840 (10)	638 (10)	589	-240	-251	ν_3
553 (17)	595 (16)	553 (17)	-	0	-	ν_4
202 (0)	^a	190 (0)	^a	-12	-	ν_5
246 (0)	^a	174 (0)	^a	-72	-	ν_6

^a kimutatási határ alatti sáv

Látható, hogy a hidrogénes származékhoz hasonlóan a DSeNC legintenzívebb sávja is a számítások alapján 2055 cm^{-1} -nél van, azaz a C–N nyújtási sáv helye gyakorlatilag nem

változik az izotópcseré hatására. Ez jelentősen megnehezíti a DSeNC azonosítását, mivel az általam előállított DBr kis részben tartalmazott HBr-t, továbbá a DBr a berendezés üveg részein lévő hidrogénnel reagálhat, így a spektrumban a hidrogénes származék jelenléte nehezen elkerülhető. Azonban megvizsgálva az egyes mérések során a 254 nm-es fotolízis hatására megjelenő legintenzívebb, 2065 cm^{-1} -nél lévő sáv intenzitásának és a fogyó HNCSe mennyiségének az arányát, akkor az látható, hogy a deutériumos kísérlet esetén ez az arány sokkal nagyobb, mint a hidrogénes esetben. Ez azt jelenti, hogy valószínűleg a DSeNC-nek is van sávja 2065 cm^{-1} -nél, mely egybeolvad a HSeNC sávjával.

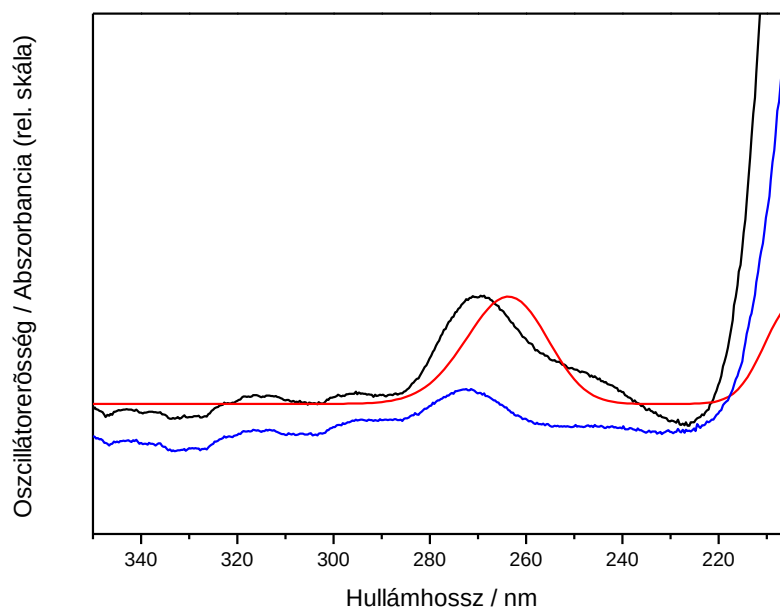
7.5. További izomerek

Mind a HNCSe, mind a DNCSe argon mátrixban történő 254 nm-es fotolízisére az előző fejezetekben már leírtak mellett megjelentek további, nagyon kis intenzitású sávok is az IR spektrumban, melyek BB UV fotolízis hatására jelentősen csökkentek. Ezen sávok helye HNCSe esetén 3145 , 3132 , 2216 , 2176 , 970 , 967 , 965 , 818 és 612 cm^{-1} , míg DNCSe esetén az előzők mellett még 2168 , 1189 , 1157 , 953 , 951 és 545 cm^{-1} értéknél is megjelentek sávok. Ezek közül a 2176 cm^{-1} értéknél lévő sáv lehetséges, hogy a HSeNC izomerhez tartozik, valamint a 970 cm^{-1} -nél lévő sáv helye is közel van a C(H)NSe izomerre számított 979 cm^{-1} -es értékhez. A többi sáv tartozhat esetleg további (akár gyűrűs) [H, C, N, Se] izomerekhez, közti-termékekhez. Ezek azonosítása azonban további elméleti és kísérleti vizsgálatot, pl.: Raman spektroszkópiai méréseket igényel.

7.6. UV spektroszkópiai vizsgálatok

A számított UV spektrumok alapján azt vártuk, hogy a HNCSe molekula bomlik 254 nm-es besugárzás hatására és a keletkező új izomer szélessávú UV fényre bomlik, melyet mátrixizolációs IR kísérleteink bizonyítottak. Ezt közvetlen mérésekkel is szerettem volna alátámasztani, így megkíséreltem felvenni a HNCSe mátrixizolációs UV spektrumát. Ehhez elsőként az IR méréseknél használt 1:500 arányú HBr:Ar elegyet vezettem át AgNCSe fölött, ekkor azonban nem kaptam értékelhető UV spektrumot. Töményebb keverékeket használva végül 1:50 arányú keverék esetén láttam egyértelműen abszorpciós sávot a spektrumban (7.6.-1. ábra.).

A mátrixot 254 nm hullámhosszúságú fénnel 15 órán át fotolizáltam. Ekkor a spektrumban korábban látható sávok intenzitásának csökkenését láttam mely 30 perc BB UV fotolízis hatására még jelentősebb volt. Ezeket szemlélteti a 7.6.-1. ábra.



7.6.-1. ábra. A HNCSe:Ar 1:50 arányú keverékéről felvett és fél óra BB UV fotolízis után felvett spektrum különbsége (**fekete**); a HNCSe:Ar mátrix 15 óra 254 nm-es fotolízisét követően felvett és fél óra BB UV fotolízis után felvett spektrum különbsége (**kék**), valamint a számított HNCSe UV spektruma (**piros**). A spektrumok 18 K hőmérsékleten 2,5 mmol/óra beeresztési sebességgel kb. 0,5 óra leválasztást követően 1 nm-es spektrális sávszélességgel lettek felvéve.

A kísérlet során tapasztaltak nagyon jól egyeznek a számítás alapján vártakkal, az előállított HNCSe molekulának van elnyelése a 250 – 280 nm tartományban, valamint feltételezhetően 210 nm alatt is. Azonban nem zárható ki, hogy a 210 nm alatt észlelt nagy abszorbancia mérési artefaktum, mivel a kísérleteim során használt NaCl ablak áteresztőképessége is jelentősen csökken, és a mátrix szórása is nagyon nagy ebben a tartományban. A számított spektrum alapján a 220 nm környékén, illetve az alatti hullámhossznál várnánk az új izomerek sávjait, ezek azonban részben a (számolások alapján feltételezhető) kis oszcillátor erősség, részben a fenti okok miatt nem látszanak.

8. Összefoglalás és kitekintés

Tudományos diákköri munkám célja a [H, C, N, Se] izomerek kémiájának szélesebb körű megismerése, a család új izomereinek előállítása volt. Ehhez elsőként (témavezetőm segítségével) elméleti kémiai vizsgálatokat végeztünk, meghatároztuk a [H, C, N, Se] izomerek relatív energiáját, valamint infravörös és Raman hullámszám és intenzitás értékét. Elvégeztük a négy legstabilabb izomer UV spektrumának számítását. Az eredmények jóságának megállapításához jó alapot szolgált a korábban már előállított HCNCSe irodalmi UV spektruma.⁷ A kapott spektrumok alapján feltételezhető volt, hogy ha sikerül az irodalomban már ismert HNCSe molekulát előállítani, akkor annak 260 nm körüli fotolízisével új izomerek nyerhetők, melyek szélessávú UV fény hatására bomlanak.

A kísérleti munka során elsősorban az előállítani kívánt izomerek reaktivitása miatt mátrixizolációs vizsgálatokat végeztem. Első lépésként két módszerrel is megpróbáltam előállítani a HNCSe molekulát argon mátrixban, ezek közül az irodalmi AgNCSe + HBr reakció bizonyult sikeresnek.⁸ Ehhez szükség volt a két kiindulási anyag előállítására is, amelyek közül az ezüst-sót KNCSe és Ag-acetát reakciójával, míg a HBr-ot tömény HBr-oldat vízmentesítésével állítottam elő.

A gyakorlati munka következő lépéseként elvégeztem a HNCSe molekula fotolízisét, a fentiekben már említett okok miatt először 254 nm-en. Ekkor a kiindulási anyag sávjainak intenzitás csökkenésével párhuzamosan több újabb sáv megjelenését is tapasztaltam. Magas szintű kvantumkémiai számításainkkal összevetve e sávok közül a három legintenzívebb (2065, 840 és 595 cm^{-1} értéknél lévő) hullámszám értéke és relatív intenzitása alapján is egy eddig nem ismert izomerhez, a HSeNC molekulához rendelhető. Ezen sávok mindegyike a számolt spektrumoknak megfelelően szélessávú UV fény hatására csökkent. A molekula sikeres előállítását a DNCSe izomer előállításának és fotolízisének vizsgálatával is alátámasztottam. Felvettem a HNCSe molekula MI UV spektrumát is, ami szintén jó egyezést mutat a számított spektrummal.

Számításaink szerint a HSeCN molekula sávjainak moláris IR abszorbanciája nagyon kicsi, míg a Raman intenzitása több sávnak is jelentős. Ezek alapján elsődleges céljaim között szerepel mátrixizolációs Raman kísérletek elvégzése a HNCSe:Ar mátrix esetén, amelyhez segítséget jelent az, hogy előző TDK munkám során a mátrixizolációs Raman vizsgálatokhoz ideális körülményeket vizsgáltam.⁴³ A fotolízist követően felvett spektrumban volt több további kis intenzitású sáv is, amelyeket elképzelhető, hogy – további vizsgálatok elvégzése

(pl. a fotolizáló sugárzás hullámhosszának kis mértékű változtatása) után – hozzá tudunk rendelni a gyűrűs izomerekhez. A dolgozatban leírt méréseket minden esetben NaCl ablakkal végeztem, mely csak 500 cm^{-1} érték fölött engedi át az infravörös sugárzást. Emiatt a kis hullámszám értékű sávok jelenléte nem volt igazolható. Jövőbeni terveim között szerepel a fenti mérések megismétlése az alacsonyabb hullámszám tartományban áteresztő CsI ablak használatával.

9. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik segítettek e dolgozat elkészítését. Elsőként köszönöm témavezetőmnek, dr. Tarczay Györgynek, hogy számomra érdekes, kihívásokkal teli témát adott, melynek révén a mátrixizolációs kísérletek mélyebb megismerése mellett betekintést nyerhettem a kvantumkémiai számítások elméletébe és a preparatív munkába is. Köszönöm neki a számítások elvégzése terén nyújtott segítségét, valamint a dolgozat sokszori, gondos átolvasását és hibáinak javítását.

Hálával tartozom Bazsó Gábor PhD. hallgatónak a mátrixizolációs mérések és a preparatív munka során nyújtott segítségéért, türelméért.

Köszönettel tartozom Góbi Sándor PhD. hallgatónak és dr. Magyarfalvi Gábornak a kvantumkémiai számításokban nyújtott segítségükért.

Köszönöm prof. dr. Pasinszki Tibornak, hogy a méréseimhez több eszközt és anyagot is rendelkezésemre bocsátott.

Köszönettel tartozom Pacsai Bálint Kémia BSc. hallgatónak az irodalmazásban nyújtott segítségéért.

Végül, de nem utolsó sorban hálával és köszönettel tartozom szüleimnek és barátaimnak, hogy e munka elvégzése során mindvégig szeretettel támogattak.

10. Hivatkozások

- [1] F. Kurzer; *J. Chem. Ed.* **2000**, 77, 851.
- [2] J. R. Durig, D. W. Wertz; *J. Chem. Phys.*, **1967**, 46, 3069.
- [3] M. Wierzejewska, Z. Mielke; *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 349, 227.
- [4] T. Pasinszki, M. Krebsz, G. Bazsó, G. Tarczay; *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6100.
- [5] M. A. Frerking, R. A. Linke, P. Thaddeus; *The Astrophysical Journal*, **1979**, 234, 143.
- [6] D. T. Halfen, L. M. Ziurys, S. Brünken, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus; *The Astrophysical Journal*, **2009**, 702, 124.
- [7] M. Krebsz, G. Majusi, B. Pacsai, Gy. Tarczay, T. Pasinszki; *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 2646.
- [8] J. Vogt, M. Winnewisser; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **1984**, 88, 439.
- [9] A. M. Mebel, A. Luna, M. C. Lin, K. Morokuma; *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 6439.
- [10] M. E. Jacox, D. E. Milligan; *J. Chem. Phys.*, **1964**, 40, 2457.
- [11] V. E. Bondybey, J. H. English; *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, 92, 431.
- [12] G. Maier, J. H. Teles, B. A. Hess Jr., L. J. Schaad; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 938.
- [13] G. Maier, A. Bothur, J. Eckwert, H. P. Reisenauer, T. Stumpf; *Liebigs Ann./Recuil.*, **1997**, 2505.
- [14] M. Mladenovic, M. Lewerenz, M. C. McCarthy, P. Thaddeus; *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131, 174308.
- [15] M. Wierzejewska, J. Moc; *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 11209.
- [16] J. J. Berzelius; *Traite de Chimie III*, **1831**, 105.
- [17] W. Crookes; *J. Chem. Soc.*, **1852**, 4, 12.
- [18] B. M. Landsberg; *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, 60, 265.
- [19] C. Weltzien; *Liebigs Ann. Chem.*, **1858**, 107, 219.
- [20] I. R. Dunkin; *Matrix-Isolation Techniques*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [21] Bazsó Gábor, Magyarfalvi Gábor, Tarczay György; *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2006**, 112, 137.
- [22] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel; *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1943.
- [23] S. Cradock, A. J. Hinchcliffe; *Matrix isolation*, Cambridge University Press, Cambridge, **1975**.
- [24] Frank Jensen; *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, **1999**.
- [25] Veszprémi T., Fehér M.; *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*, Műszaki Könyvkiadó, **2002**.
- [26] Tarczay György; *Kísérleti és elméleti molekulaspektroszkópiai vizsgálatok*, Doktori értekezés, **2001**.
- [27] A. D. Becke; *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [29] R. J. Bartlett; *Theor. Chim. Acta.*, **1991**, 80, 71.
- [30] D. R. Hartree; *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89.

- [31] V. Fock; *Z. Phys.*, **1930**, 61, 126.
- [32] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon; *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 157, 479.
- [33] T. H. Dunning, Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 1007.
- [34] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1358.
- [35] R. D. Cowan, D. C. Griffin; *J. Opt. Soc. Amer.*, **1976**, 66, 1010.
- [36] V. Kello, A. J. Sadlej; *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93, 8122.
- [37] A. J. Sadlej, M. Urban, O. Gropen; *Phys. Rev. A*, **1991**, 44, 5547.
- [38] J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett; *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98.
- [39] CFOUR, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages *MOLECULE* (J. Almlöf and P.R. Taylor), *PROPS* (P.R. Taylor), *ABACUS* (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- [40] T. Pasinszki, N. Kishimoto, K. Ohno; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 9195.
- [41] C. M. King, E. R. Nixon; *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 1685.
- [42] T. Häber; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 1365.
- [43] http://msl.chem.elte.hu/vt/voros_tamas_otdk2010.pdf