



***CH₃O₂ és C₂H₅O₂ GYÖK REAKTIVITÁSÁNAK
VIZSGÁLATA KÍSÉRLETI ÉS KVANTUMKÉMIAI
MÓDSZEREKKEL***

PhD Tézisek

Pongráczné Faragó Eszter

Témavezetők:

Dr. Christa Fittschen

Dr. Viskolcz Béla

Kémiai Doktori Iskola



Szegei Tudományegyetem

&

University of Lille1, France

2015



Irodalmi összefoglaló

Az atmoszférában a peroxi gyökök szerepe kiemelkedő, jelentősen befolyásolják a troposzféra oxidációs folyamatait. A peroxi gyökök reakciói és azok jelentősége a környezetnek megfelelően változik: alacsony NO_x koncentráció esetén (tiszta környezet) a peroxi gyökök egymás közötti reakciói a dominánsak, míg magas NO_x koncentráció esetén (szennyezett környezet) a nitrogén oxidokkal történő reakciók válnak meghatározóvá. Tehát ahhoz, hogy teljes képünk legyen, az atmoszféra kémiájáról részletesen ismernünk kell a peroxi gyökök reakcióit. Magas NO_x koncentráció mellett a peroxi gyökök reakciói jól ismertek, számos kísérleti és elméleti eredmény található az irodalomban, ezzel szemben az alacsony NO_x koncentráció mellett történő reakciómechanizmus kevésbé felderített. Felmerül a kérdés, hogy alacsony NO_x koncentráció mellett, amikor a peroxi gyökök ön- és keresztreakciói a dominánsak, milyen szerepet játszanak a peroxi gyökök OH gyökkel történő reakciói. Erről a gyök-gyök típusú reakcióról azonban nincs adat a szakirodalom, és eddig az atmoszféra kémiai modellekben sem vették számításba.

A közeli IR régióban metil-peroxi gyök abszorpciós spektrumát már több alkalommal mérték, de ezek az értékek az irodalomban található adatok nincsenek összhangban. Az első publikáció a peroxi gyökök abszorpciós tulajdonságairól a közeli IR tartományban 1976-ban jelent meg Hunziker és Wendt által. Az abszorpciós spektrumot később (2000-ben) Pushkarsky és munkatársainak köszönhetően újra felvették lézer fotolízishez kapcsolt üreg lecsengési spektroszkópia (cavity ring down spectroscopy, CRDS) technika segítségével. Mivel festéklézert használtak IR fényforrásként így képesek voltak egy igen széles hullámhossz tartományt (7300 – 7700 cm⁻¹) lefedni. Az abszolút maximumot (0-0 átmenetet) 7382.8 cm⁻¹ –nél lokalizálták, ahol az abszorpciós keresztmetszet (σ) $(2.7 \pm 1.4) \times 10^{-20}$ cm² –nek adódott. Néhány évvel később Atkinson és Spillman újra felvette a CH₃O₂ gyök abszorpciós spektrumát, de ők Pushkarsky csoportjával ellentétben CRDS technikát modernebb lézerforrással (continuous wavelength laser) használtak. A maximumot és az abszorpciós keresztmetszetet tekintve kisebb eltérést tapasztaltak a korábbi eredményekhez képest (1. Táblázat). Az abszorpciós keresztmetszet meghatározására mindkét csoport ugyanazt a mérési módszert alkalmazta: megmérték az időfelbontásos CH₃O₂ jel lecsengését CRDS segítségével, majd a CH₃O₂ gyök önreakciójának ismert sebességi állandójának segítségével meghatározták a kiindulási CH₃O₂ koncentrációt. Mivel az abszorpciós együttható (α) kiszámolható a spektrum minden egyes pontjára, az abszorpciós keresztmetszet az alábbi képlet alapján meghatározható:

$$\alpha = \sigma \times c$$

	Maximumok az abszorpciós spektrumon	Abszorpciós keresztmetszet
Atkinson	7490.2 cm ⁻¹	$(1.5 \pm 0.8) \times 10^{-20}$ cm ²
Miller	7490.4 cm ⁻¹ 7488.0 cm ⁻¹ (legnagyobb peak) 7382.8 cm ⁻¹	1.1×10^{-20} cm ² 1.1×10^{-20} cm ² 2.7×10^{-20} cm ²

1. Táblázat: Releváns irodalmi adatok összefoglalása a metil-peroxi gyök abszorpciós keresztmetszetéről és az abszorpciós spektrumán lévő maximumokról.

Tehát nincs egységes álláspont az irodalomban sem a CH₃O₂ gyök spektrumát sem az abszorpciós keresztmetszetét tekintve.

CH₃O₂ + OH reakció a gyök-gyök átrendeződési reakciók csoportjába tartozik, amelyek leírása komoly kihívás mind kísérleti mind elméleti szempontból. Az irodalomban csak néhány publikáció található, amely hasonló rendszereket ír le, azonban ezek a tanulmányok általában alacsony szintű kvantumkémiailag számításokat használnak. A CH₃O₂ + OH rendszert tekintve azonban nincsenek eredmények publikálva, csak modellrendszerekre végeztek eddig számításokat. Az egyik ilyen modellrendszer a CF₃O₂ + OH, amelynek a potenciális energia felületét (PES) Du and Zhang B3LYP/6-311G(d,p) szinten határozta meg. Ebben az esetben a CF₃O és HO₂ termékeket eredményező csatorna volt az energetikailag kedvezményezett.

Ha a CH₃O₂ + OH reakcióban az OH gyököt halogénnel helyettesítjük, hasonló tulajdonságú, ún. proxy reakciót kapunk, amelynek előnye, hogy lényegesen könnyebb mérni a kinetikai paramétereit. Több ilyen típusú reakciót jellemeztek már korábban kísérletes módszerekkel. A legtöbb tanulmány egyetért abban, hogy két fő reakciócsatorna létezik: a hidrogén absztrakció és az O-atom transzfer vagyis a lehetséges termékek a metoxi gyök (CH₃O) vagy a Criegee gyök (CH₂O₂). A globális sebességi együtthatót 2×10^{-10} cm³molekula⁻¹s⁻¹ körülire teszik, amely azt sugallja, hogy a CH₃O₂ + OH reakció is gyors reakció, ami befolyásolhatja az atmoszféra összetételét.

Egy nemrég publikált tanulmányban, Archibald és munkatársai azt vizsgálták, hogy a peroxi gyökök OH gyökkel való reakciójának milyen hatása van a tiszta környezet összetételére nézve. A modellezéshez a kémiai alapmechanizmuson (master chemical mechanism, MCM) alapuló BAMBO programot használták, amellyel többféle a légkör összetétele alapján lehetséges esetet vizsgáltak. Többféle lehetséges reakcióutat szimuláltak a peroxi gyökök

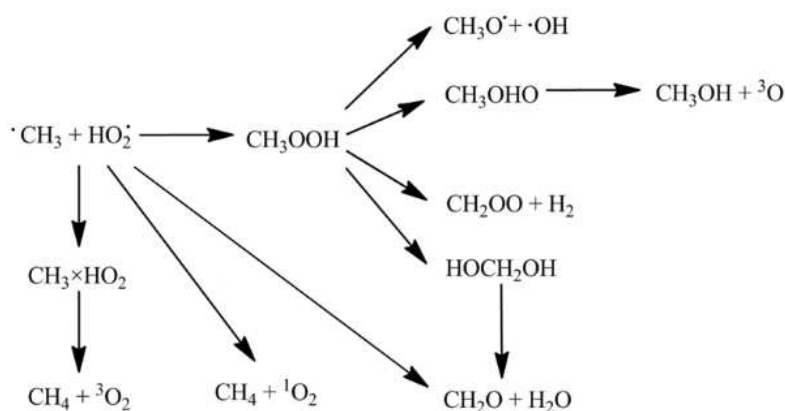
(CH₃O₂ és C₄H₉O₂ között) és OH gyök reakciójára. A legkisebb peroxi gyök (CH₃O₂) az OH gyökkel való reakciója során az alábbi lehetséges végtermékeket kapták:



Az összes vizsgált esetben az O₃, NO_x, OH és egyéb MBL-ben található nyomgázok aránya csak minimális, elhanyagolható hatást gyakorolt a sebességi együttható értékére. Habár a HCOOH mennyisége megnőtt (0.16 ppt-ről (nincs jelen az R1) 25.5 ppt-re (R1a a fő reakcióút)), amikor azt feltételezték, hogy a Criegee-gyök formálódásához (R1a) vezet a reakció. Továbbá jelentős növekedést tapasztaltak a CH₃OH koncentrációjában (37 ppt-ről (nincs jelen az R1) 294 ppt-re nőtt (R1c a fő reakcióút)), amikor a R1c volt a feltételezett reakcióút.

Az CH₃O₂ + OH reakciót Burkert és munkatársai vizsgálták, mint a CH₄ + CO reakció rendszer egyik lehetséges csatornája. Ők azt találták, hogy a legvalószínűbb végtermékek a metanol és a singlett oxigén molekula. Ezenkívül kiindulva a korábban Tsang és Hampson által HO₂ + OH reakcióra mért sebességi együttható értékéből, adtak egy becslést a CH₃O₂ + OH reakció sebességi együtthatójára, ami $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ -nek adódott.

Mivel a CH₃O₂ + OH reakció potenciális energia felületét szeretnénk volna teljes egészében, pontosan felderíteni, ezért magas szintű számításokat terveztünk. Mivel a CH₃O₂ + OH reakció gyök-gyök rekombináció több nehézzal, ami bonyolítja a munkát, ezért először egy kisebb, hasonló rendszeren (HO₂ + CH₃) módszertesztet végeztünk. A tesztrendszer potenciális energia felülete viszonylag jól felderített, megfelelő mennyiségű adat található az irodalomban. A tesztrendszerhez tartozó reakciócsatornákat az 1. Sémán látható.



1. Séma: CH₃ + HO₂ reakció rendszer részletes leírása.

Célkitűzések

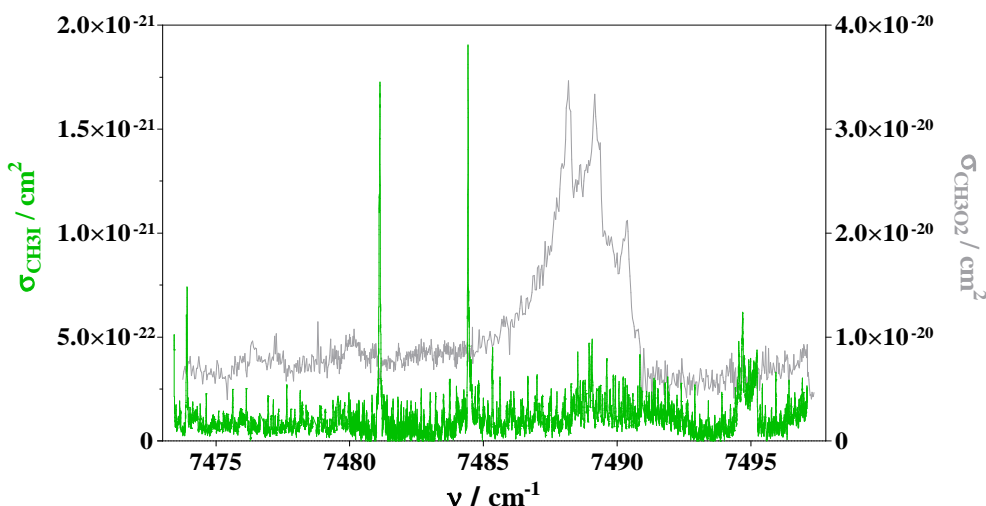
A munkám során az alábbi célkitűzéseket fogalmaztuk meg:

- Tisztázni az irodalomban található eltéréseket a CH_3O_2 gyök spektrumát és abszorpciós keresztmetszetét illetően.
- Megmérni a $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ reakció sebességi együtthatóját lézer fotolízishez kapcsolt cw-CRDS és LIF technikákkal valamint becslést adni a reakció jelentőségéről.
- Felderíteni a $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ reakciómechanizmusát kvantumkémiai számítások segítségével.
- További mérések a peroxi + OH reakciótípus jellemzésére, jelentőségének felderítésére. A $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$ reakció sebességi együtthatójának mérése hasonló kísérleti módszerrel, mint az előbbieken.
- A $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$ reakciómechanizmusát felderíteni kvantumkémiai számítások segítségével, illetve összehasonlítani a $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ reakciómechanizmusával.

Módszerek és Eredmények

- I. A CH_3O_2 gyök és CH_3I molekula abszorpciós spektrumának mérése $7497.4\text{--}7473.8\text{ cm}^{-1}$ tartományban 50 Torr össznyomáson héliumban. A CH_3O_2 gyök nyomástól független abszorpció keresztmetszetét a három maximum esetén határoztuk meg.

Mindkét spektrumot a közeli IR tartományban folyamatos hullám üreg lecsengési spektroszkópia (continuous wave-CRDS) technikával egy egyedi tervezésű gyorsáramlásos rendszerben határoztuk meg a $\tilde{B} \leftarrow \tilde{X}$ átmenetet használva detektálásra. A felvett spektrumokat az 1. Ábrán tüntettem fel, ahol jól látható a három maximum a mért spektrumszakaszon. A CH_3O_2 gyök abszorpciós keresztmetszetét az említett három maximumnál határoztuk meg két nyomáson (50 Torr és 100 Torr). Az eredményeket a 2. Táblázatban foglaltam össze.



1. Ábra: A CH_3I molekula (zöld, bal y-tengely) and CH_3O_2 gyök (szürke, jobb y-tengely) teljes abszorpciós spektruma.

Méréseink alapján jól látszik, hogy az abszorpciós keresztmetszet nem függ a nyomástól 50 és 100 Torr között, azonban várakozásainknak megfelelően eltérő értékeket kaptunk az eltérő hullámhosszoknál.

ν / cm^{-1}	$\alpha_{\text{full spectrum}} / \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 50 \text{ Torr}} / 10^{-20} \text{cm}^2$	$\sigma_{\text{CH}_3\text{O}_2, 100 \text{ Torr}} / 10^{-20} \text{cm}^2$
7488.18	$(4.38 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	3.43 ± 0.21	3.39 ± 0.04
7489.16	$(4.22 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	3.37 ± 0.12	3.42 ± 0.05
7490.33	$(2.67 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	2.13 ± 0.09	2.12 ± 0.05

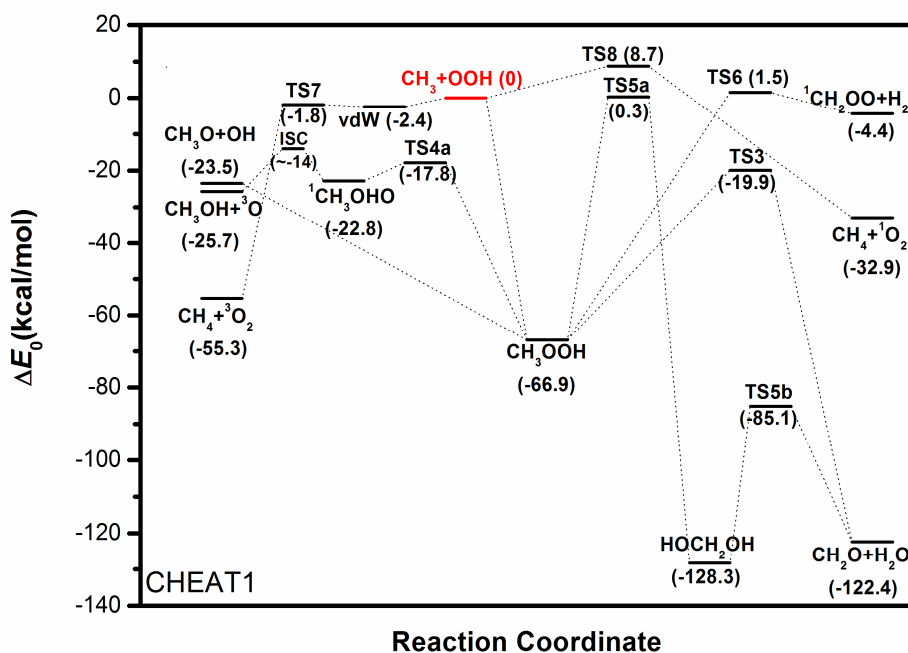
2 Táblázat: Az abszorpciós koeficiensek és az abszorpciós keresztmetszetek összegzése a teljes spektrumra illetve két különböző nyomásra nézve.

II. *Egy új kompozit módszert (CHEAT1) mutattunk be, amelyet teszteltünk egy kisméretű gyök-gyök reakció rendszeren ($HO_2 + CH_3$). Meghatároztuk CHEAT1 módszerrel a tesztrendszer potenciális energia felületét. Az eredmények azt mutatták, hogy a CHEAT1 protokoll kellően pontos és kiválóan alkalmazható módszer a gyök-gyök reakció rendszerek jellemzésére.*

Egy újonnan fejlesztett, a magas szintű HEAT345-(Q) *ab initio* módszeren alapuló protokollt (CHEAT1) mutattunk be miközben a $CH_3 + HO_2$ reakció rendszer PES-ét határoztuk meg. A CHEAT1 protokoll meggyőző, robusztus és nagyon pontos elméleti leírást adott a vizsgált rendszerről ($CH_3 + HO_2$ reakció). Mivel CCSDT(Q)/cc-pVDZ számítási módszer a CHEAT1 protokoll része, így nem szükséges multireference treatment ahhoz, hogy a magasabb gerjesztett állapotokat is megfelelő pontossággal leírjuk.

III. *A tesztrendszerben ($CH_3 + HO_2$ reakció, ami nagyon hasonló a vizsgálni kívánt peroxi gyök + OH reakció típusához), három új csatornát jellemeztünk az új CHEAT1 módszer segítségével.*

Az új kombinált kvantumkémiai módszernek köszönhetően három új, alacsony energiájú csatornát sikerült leírni. (A reakció rendszer potenciális energia diagramját a 2. Ábrán tüntettem fel.) Az első csatorna magába foglal egy kétlépéses mechanizmust, amelynek az első részében a metanol-oxid (CH_3OHO) rendszeren belüli átrendeződése (intersystem crossing) történik, majd egy H-eltolódásnak köszönhetően a CH_3OOH szerkezetből kialakulnak a termékek: a triplett O-atom és a metanol. Ezenkívül egy metilén-glikol szerkezeten átvezető közvetlen víz eliminációt is azonosítottunk. A harmadik csatorna pedig egy H_2 eliminációt foglal magába, amely metilén peroxid kialakulását eredményezi.



2. *Ábra: A $\text{CH}_3 + \text{HO}_2$ reakció CHEAT1 módszerrel számított potenciális energia diagramja.*

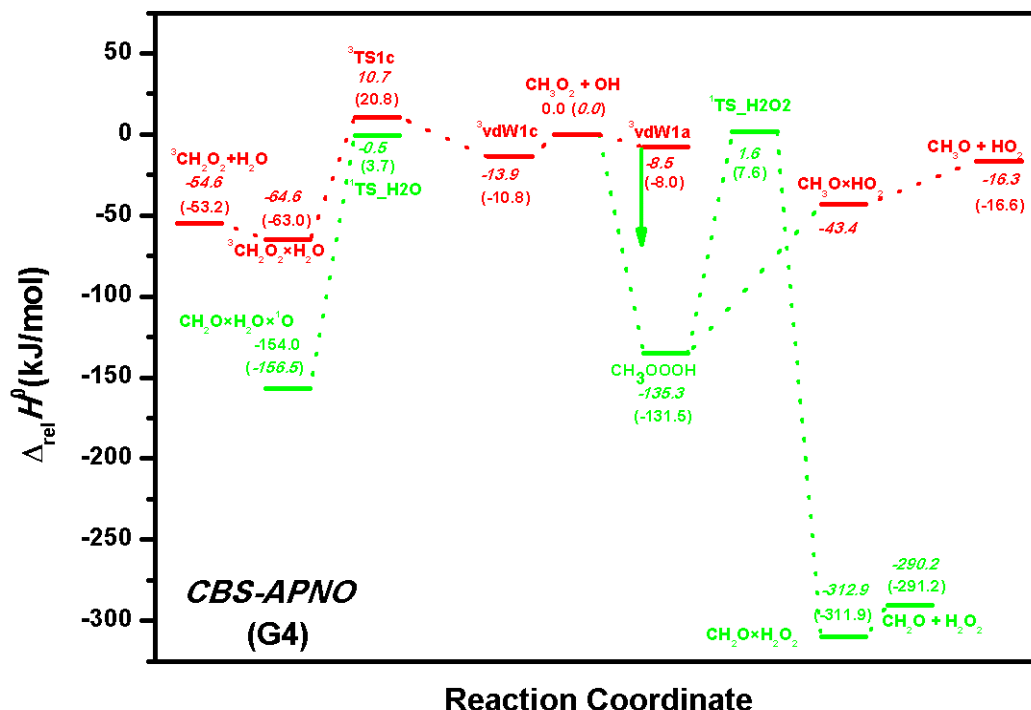
IV. A CH_3O_2 gyök és OH reakció sebességi együtthatójának első alkalommal történő meghatározása, amelynek értéke $(2.8 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ -nak adódott.

A relatív OH jelet lézer indukált fluoreszcencia technikával követtük, míg az abszolút CH_3O_2 koncentrációt szimultán cw-CRDS technikával mértük a közeli IR tartományban. A mérések során a CH_3O_2 gyök mindig nagy feleslegben volt az OH gyökhöz képest, így létrehozva a pseudo elsőrendű reakció körülményeit. A mért sebességi együttható, amely független a nyomástól 50 és 100 Torr között, $(2.8 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ – nek adódott, meglepően gyors reakciót jelez. Ennek megfelelően a CH_3O_2 gyökök (és a peroxi gyökök általában) reakcióját az OH gyökökkel szükségszerűen az atmoszféra kémia modellek részévé kellene tenni, hiszen nem elhanyagolható jelentőségűek az atmoszféra összetételét illetően különösen a távoli, tiszta környezetben, ahol az NO_x koncentráció alacsony így a peroxi gyökök élettartama hosszabb a légkörben

V. A $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ reakció potenciál energia felületének számítása (G4 és CBS-APNO módszerekkel) során azt az eredményt kaptuk, hogy az energetikailag kedvezményezett csatorna végtermékei CH_3O és HO_2 gyökök, a reakció pedig gát nélküli.

Annak érdekében, hogy képet kapjunk a potenciális energia felületen elhelyezkedő részecskékről, elővizsgálatot végeztünk; a CH_4O_3 szerkezet összes konstitúciós izomerjét optimáltuk G3MP2B3 szinten. Aztán a PES (ld. 3. Ábrán) felderítése következett G4 és CBS-APNO szinten. A kapott PES meglehetősen komplikált, hiszen több helyen látható a singlett és tripllett felület kereszteződése. Minden átmeneti állapot struktúra esetében IRC számításokat végeztünk, hogy validáljuk a feltételezett útvonalat. A legtöbb esetben az első lépés a CH_3O_2 és OH gyök addíciója, amely egy energiagát nélküli folyamat. Az energetikailag kedvezményezett csatorna végtermékei $\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$ gyökök. A csatornát gát nélkülinek lehet tekinteni, hiszen átmeneti állapot nélkül, egy van der Waals pre-komplex formálódásán keresztül alakulnak ki a végtermékek.

A két számítási módszerrel kapott eredmények jó egyezést mutatnak, csak néhány helyen tapasztalható jelentősebb eltérés.



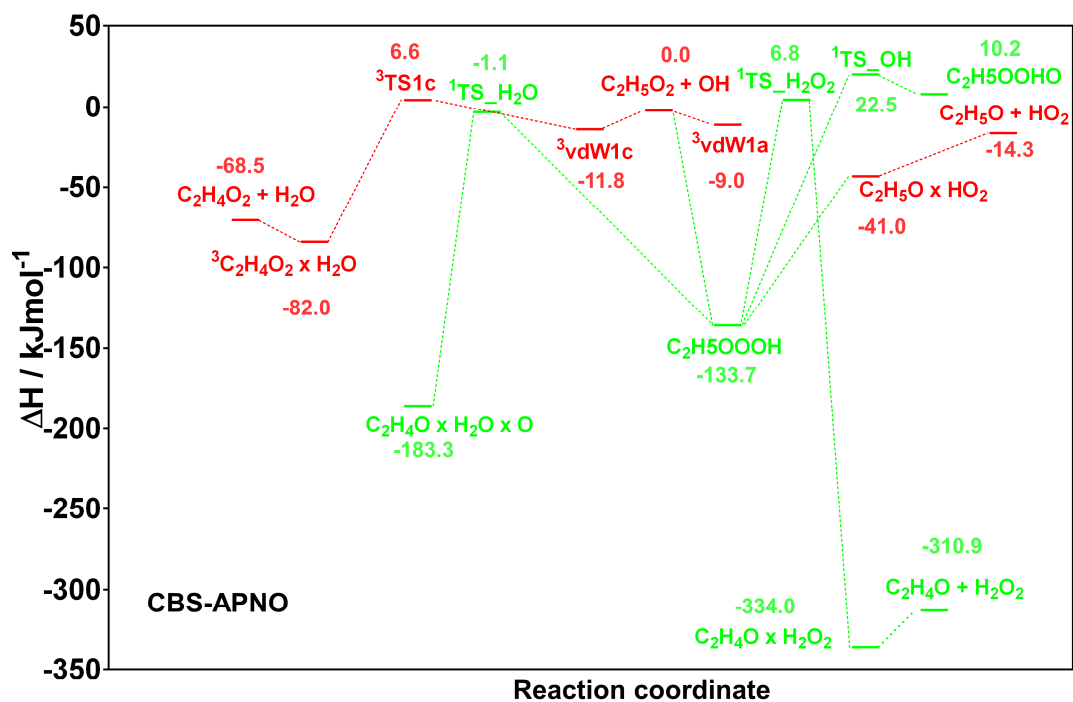
3. Ábra: $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$ reakció energia profilja. A piros elemek a tripllett felületen míg a zöld elemek a singlett felületen lévő specieszeket reprezentálják. A feltüntetett entalpia értékeket két módszerrel számoltuk: CBS-APNO and (G4).

VI. $C_2H_5O_2 + OH$ reakció sebességi együtthatójának meghatározása első alkalommal, amelyre a következő érték adódott: $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

Ebben az esetben is pszeudo elsőrendű reakció körülményeit hoztuk létre, hiszen a $C_2H_5O_2$ gyök nagy feleslegben volt az OH gyökhöz képest. Mivel a $C_2H_5O_2$ gyök az általunk használt gyorsáramlásos rendszerben nem volt detektálható, a következőképpen követtük a koncentrációját. A $C_2H_5O_2$ gyök Cl-atomok segítségével generáltuk etán és O_2 jelenlétében, míg a Cl-atomok mennyiségét egy előzetes mérés során meghatároztuk oly módon, hogy átkonvertáltuk HO_2 gyökké, amely mérhető cw-CRDS technikával a közeli IR tartományban. Az OH jelet ebben az esetben is LIF technikával követtük. 50 Torr nyomáson az alábbi sebességi együtthatót kaptuk $(1.2 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, amely mutatja, hogy ez a reakció is szerepet játszik, mint $C_2H_5O_2$ nyelő a távoli, tiszta környezetben, és az atmoszféra kémia modelleket ki kellene egészíteni ezzel a reakcióval.

VII. A $C_2H_5O_2 + OH$ reakció potenciális energia felületének számítása során megállítottuk, hogy a fő csatorna egy gát nélküli folyamaton keresztül C_2H_5O és HO_2 termékeket eredményezi.

Hasonlóan a $CH_3O_2 + OH$ reakció PES-ének meghatározásához, ebben az esetben is először a lehetséges struktúrákat derítettük fel G3MP2B3 szinten $C_2H_6O_3$ szerkezet konstitúciós izomereinek számításával. A következő lépésben a PES elemeit határoztuk meg CBS-APNO szinten (Ld. 4. Ábra). Az $CH_3O_2 + OH$ reakció PES-éhez hasonlóan ebben az esetben is több kereszteződés figyelhető meg a singlett és triplett felület között, ami igen komplikálttá teszi a PES pontos meghatározását. A legtöbb esetben szintén a peroxi gyök és az OH gyök gát nélküli addíciója az első lépés. Továbbá a leginkább kedvezményezett csatorna végtermékei pedig C_2H_5O és HO_2 gyökök.



4. *Ábra:* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{OH}$ reakció energia profilja. A piros elemek a triplett felületen míg a zöld elemek a singlett felületen lévő specieszeket reprezentálják. A feltüntetett entalpia értékeket CBS-APNO módszerrel számoltuk.

Publikációk

A disszertáció témájához kapcsolódóan:

- (1) **Faragó P., Eszter**; Szőri, Milán; Owen, Michael C.; Fittschen, Christa; Viskolcz, Béla; Critical evaluation of potential energy surface of the CH₃+HO₂ reaction system *J. Chem. Phys.*, 142 (5), 054308, **2015. IF:3.12**
- (2) **Faragó P., Eszter**; Schoemaeker, Coralie; Viskolcz, Béla; Fittschen, Christa; Experimental determination of the rate constant of the reaction between C₂H₅O₂ and OH radicals *Chem. Phys. Lett.*, 619, 196-200, **2015. IF:1.99**
- (3) Bossolasco, Adriana; **Faragó P., Eszter**; Schoemaeker, Coralie; Fittschen, Christa; Rate constant of the reaction between CH₃O₂ and OH radicals *Chem. Phys. Lett.*, 593 (0), 7-13, **2014. IF: 1.99**
- (4) **Faragó P., Eszter**; Viskolcz, Béla; Schoemaeker, Coralie; Fittschen, Christa; Absorption Spectrum and Absolute Absorption Cross Sections of CH₃O₂ Radicals and CH₃I Molecules in the Wavelength Range 7473 – 7497 cm⁻¹ *J. Phys. Chem. A*, 117 (48), 12802–12811, **2013. IF:2.77**

Összegzett impakt faktor: **9.87**

MTMT ID: 10040850

Other publications:

- (1) Szórád, János J.; **Faragó P., Eszter**; Rágyanszki, Anita; Cimino, Franco A.; Fiser, Béla; Owen, Michael C.; Jójárt, Balázs; Morgado, Claudio A.; Szőri, Milán; Jensen, Svend J. Knak; Csizmadia, Imre G.; Viskolcz, Béla; Conformation change of opiorphin derivatives. A theoretical study of the radical initiated epimerization of opiorphin *Chem. Phys. Lett.*, DOI:10.1016/j.cplett.2015.03.008 **IF:1.99**
- (2) Hegedüs, Imre; **Faragó, Eszter**; Kálmán, Mihály; Nagy, Endre; Biomedical applications of single protein nanoparticles, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2, 652-659, **2014. IF:2.26**
- (3) Lam, Audrey T.; **Faragó P., Eszter**; Owen, Michael C.; Fiser, Béla; Jójárt, Balázs; Jensen, Svend J. Knak; Csizmadia, Imre G.; Viskolcz, Béla; The effect of oxidative stress on bursopentine peptide structure: a theoretical study *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(20), 9602-9609, **2014. IF:3.20**
- (4) Hegedüs, Imre; **Faragó, Eszter**; Kálmán, Mihály; Nagy, Endre; Biomedical applications of single protein nanoparticles: drug delivery through the blood-brain barrier, *Technical Review (EMT)*, 14(56), 10-20, **2011. IF:0.79**

Cumulative impact of supplemented journal articles: **8.24**