

dc_806_13

Kísérleti és elméleti
molekulaspektroszkópiai vizsgálatok III.

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Tarczay György

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Kémiai Intézet



Budapest, 2013. november 15.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Kísérleti módszerek	6
2.1. A mátrixizolációs spektroszkópia	6
2.2. Az ELTE mátrixizolációs és lézerspektroszkópai laboratóriuma	8
3. Reaktív molekulák előállítása és vizsgáta mátrixizolációs módszerekkel	12
3.1. Tiofulminsav (HCNS)	12
3.2. Nitril-szulfidok és tiazirinok	16
3.3. [H, C, N, Se]-izomerek	31
3.4. Nitril-szelenidek	42
3.5. [2C, 2N, 2S]- és [2C, 2N, 2Se]-izomerek	47
3.6. Alkoxi- és aromás peroxi-gyökök	53
4. Kismolekulák konformációanalízise mátrixizolációs spektroszkópiával	56
4.1. SQM skálafaktorok fejlesztése mátrixizolációs vizsgálatokhoz	57
4.2. MI-VCD spektroszkópia	61
4.3. Kifagyasztás eltérő hőmérsékleteken és a mátrix hőkezelése	65
4.4. Termosztált mintabeeresztés	66
4.5. Fúvókás hűtés	67
4.6. UV-fotolízis	69
4.7. NIR-lézer-besugárzás	69
5. Biomolekulák vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával	77
5.1. Aminosavak konformációanalízise	78
5.2. A glicin UV-fotolízise	98
5.3. Modellpeptidek konformációanalízise	101
5.4. Modellpeptidek vízzel alkotott komplexeinek vizsgálata	114
5.5. Nukleobázisok	118

6. Alagúthatással történő konformációváltás vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával	123
6.1. A 2-klór-propionsav <i>cisz</i> → <i>transz</i> átalakulása	125
6.2. Aminosavkonformerek egymásba alakulása alagúthatással	131
Tézisek	137
Publikációk és publikációs statisztika	143
Irodalomjegyzék	151

1. Bevezetés

A tartalmat tekintve értekezésemnek adhattam volna konkrétabb címet is, például „Biomolekulák és reaktív specieszek vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiai módszerekkel”. Az általánosabb címet azért választottam, mert PhD dolgozatom a „Kísérleti és elméleti molekulaszpektroszkópiai vizsgálatok” címet viselte. Ebben az ELTÉ-n Szepes László és Császár Attila témavezetésével végzett HeI fotoelektron-spektroszkópiai mérésekről és kismolekulák rezgési-forgási színeképeinek pontos számításáról, valamint a York-i Egyetemen Klaus Müller-Dethlefs témavezetésével végzett lézerspektroszkópiai (REMPI, ZEKE és MATI) vizsgálatokról számoltam be. A „Kísérleti és elméleti molekulaszpektroszkópiai vizsgálatok II” című habilitációs dolgozatomban egyrészt a posztdoktori éveim alatt Terry Miller csoportjában végzett lézerspektroszkópiai (LIF, LIDF, CRDS) kísérleteket, valamint az ehhez kapcsolódó elméleti munkámat, másrészt a hazatérésem utáni néhány évben az ELTÉ-n végzett munkámat, így az első mátrixizolációs méréseket mutattam be.

Ebben a dolgozatban kizárólag azokat a mátrixizolációval kapcsolatos vizsgálataimat foglalom össze, amelyekből megjelent publikációkban a mátrixizolációs spektroszkópia döntő szerepet játszik, és amelyekben – egy kivételtől eltekintve – így levelező vagy társlevelező szerző vagyok. Az olyan eredményekről nem számolok itt be, amelyekben a mátrixizolációs spektroszkópia csak kiegészítő mérés, vagy nem végeztem a projektben kiemelkedő munkát. Azok az eredmények sem kerültek be a dolgozatba, amelyek posztdoktori éveim, vagy a habilitációs dolgozatom után születtek, de nem köthetők a mátrixizolációs vizsgálatokhoz.

Az itt bemutatott eredmények témavezetésemmel, de nagyrészt „csapatmunkában” születtek. A dolgozatot éppen ezért többes szám első személyben írom. A hivatkozásoknál kétféle jelölést alkalmazok. Az egyszerű sorszám más csoportok eredményeire utal, ezeket a hivatkozásokat az Irodalomjegyzékben adom meg. A betű-szám kombinációval pedig a saját publikációkra utalok, ezeket a Publikációs listában lehet megtalálni.

A munkatársak közül elsőként Magyarfalvi Gábort és Vass Elemért szeretném kiemelni, akikkel 2001-ben FKFP pályázatot nyertünk el (további résztvevő: Császár Attila) mátrixizolációs spektroszkópiai vizsgálatok feltételeinek megteremtésére. A berendezés nagyköltségű alapegységeinek (kriosztát, vákuumrendszer) beszerzése után a műszerépítést hazatértem után, 2004 januárjában tudtuk elkezdni. Az első mátrixizolációs berendezésünk 2005-ben készült el. Szintén ki kell emelni a kollégák közül Pasinszki Tibort, akivel közös témavezetésben végeztük a dolgozatban bemutatott legtöbb új pszeudohalogén-származék

előállítását; Perczel András, akivel modellpeptidek vizsgálatán dolgoztunk együtt; valamint Szalay Pétert, akivel a nukleotid bázisok spektrumának elemzésén túl az FCNS izomerizációs reakciójának megértésén is dolgoztunk együtt. A kollégák közül felsorolásszerűen még Beke Tamást, Somlai Csabát, Hollósi Miklóst, Majer Zsuzsát, Fogarasi Gézát, Rosa Maria Ortunot, és Hajgató Balázst kell megemlítenem, továbbá azokat, akikkel az utóbbi időszakban más témákon dolgoztam együtt, azaz Terry Millert, Császár Attilát, Jürgen Gausst, Dóbé Sándort, Kamarás Katalint, Szekrényes Zsoltot és Pulay Pétert.

Különösen sokat köszönhetek doktoranduszaimnak, Bazsó Gábornak, Góbi Sándornak és Krebsz Melindának. Bazsó Gábor munkáját különösen ki szeretném emelni, hiszen ő a saját témakörein kívül jelentős segítséget nyújtott a műszerek karbantartásában, valamint az egyedi tervezésű mátrixizolációs berendezések, lézerspektroszkópiai mérési összeállítások, valamint az egyedi kiegészítő eszközök építésében is. Szintén jelentős munkát végeztek BSc és MSc hallgatóim is, Mátyus Edit, Pohl Gábor, Farkas Ádám László, Vörös Tamás, Najbauer Eszter, Légrády Bonifác, Kovács Benjámin és Koncz Benedek. Végül meg kell említenem azokat a BSc és MSc hallgatókat, valamint doktoranduszokat is, akik vagy egy laborgyakorlat keretében végeztek el egy-egy projektet, vagy akik a témavezetőjükkel való együttműködésem kapcsán járultak hozzá a mátrixizolációs vizsgálatokhoz: Fábri Csaba, Szidarovszky Tamás, Pócs Eszter, Leonie Mück, Május Gábor, Pacsai Bálint, Knapp Krisztina és Esther Gorrea.

Munkámat jelentősen segítették a Magyary Zoltán és a Bolyai János posztdoktori ösztöndíjak. A kutatások anyagi háttérét FKFP (0131/2001) és OTKA (F049722, K75877) pályázatok, valamint az ELTE Természettudományi Kara biztosította. Köszönet illeti Michaletzky György korábbi, valamint Surján Péter jelenlegi dékánt az ELTE TTK Lézerlaboratóriumának felépítésében nyújtott támogatásáért.

Szeretnék köszönetet mondani korábbi témavezetőmnek is, Szepes Lászlónak, aki napról napra megmutatja, hogy a szakmai törtetéssel szemben sokkal nagyobb emberi értékek is léteznek; szüleimnek, hiszen sokszor a munkám miatt kellett kihagynom a vasárnapi családi ebédet. Végül, de nem utolsó sorban feleségemnek a szeretetért, és különösen azért, hogy elnézte, hogy még balatoni nyaralásunk közben is egy számomra értelmetlennek tűnő, de szükséges dolgozat írásával töltsem az időm egy részét.

2. Kísérleti módszerek

2.1. A mátrixizolációs spektroszkópia

A mátrixizolációs technikát George Pimentel és munkatársai fejlesztették ki az 1950-es évek elején.¹ A módszer lényege az, hogy a vizsgálandó anyagot nagy hígításban (tipikusan 1:500 – 1:10000), alacsony hőmérsékleten (néhány K), inert mátrixban kifagyasztják. Mátrixalkotó anyagként leggyakrabban nemesgázokat, N₂-t, para-H₂-t, ritkábban reaktív mátrixokat, például O₂-t használnak. A módszer legfontosabb előnyei a következők:^{2,3,C2}

a) A vizsgálatokhoz használt mátrixok a közeli-IR (NIR) tartománytól az UV-ig áteresztenek, így minden optikai spektroszkópai módszer felhasználható detektálásra. A leggyakrabban alkalmazott IR, Raman, UV-látható mellett a Mössbauer-, és az ESR spektroszkópai csatolás is elterjedt.

b) A mátrixizolációs spektrumok egyszerűbbek, élesebb sávokból állnak, mint az oldatban vagy kondenzált fázisban felvett színképek. Kis molekulákat leszámítva gátolt a molekulák forgása (vagy librációja) a mátrixban. Így a gázfázisú mérésekkel szemben tiszta rezgési átmenetek figyelhetők meg, nem bonyolítja a spektrumokat, és nem is szélesíti ki a rezgési sávokat a forgási szerkezet.

c) Emiatt a mérési eredmények könnyebben értelmezhetők, közvetlenül összehasonlíthatók kvantumkémiaili számításokkal. A minimális kölcsönhatás miatt oldószermodellekkel sem kell számolni.

d) Az egyedi konformerek sávjai jól elkülönülnek a rezgési spektrumokban. A gyors kifagyás miatt pedig – első közelítésben – megőrződnek a beeresztés hőmérsékletéhez tartozó konformerarányok. (A mátrixban a konformerek térszerkezete gyakorlatilag megfelel a szabad molekula térszerkezetének, hiszen a mátrix és a molekula között fellépő kölcsönhatás túl kicsi ahhoz, hogy jelentős térszerkezeti változást idézzon elő.) Változtatható hőmérsékletű mintabeeresztéssel a különféle izomerek, tautomerek vagy konformerek relatív energiája, míg hőkezeléssel az alacsonyabb konformációs gátak nagysága állapítható meg.

e) Az inert környezet lehetővé teszi reaktív molekulák, gyökök kényelmes vizsgálatát. Lehetőség van reakcióintermedierek kifagyasztására is. A reaktív specieszek felhalmozhatók, és legtöbb esetben hosszú ideig eltarthatók az inert, alacsony hőmérsékletű mátrixban.

f) A koncentráció változtatásával és/vagy hőkezeléssel molekulakomplexeket lehet előállítani. Ennek kapcsán tanulmányozhatók az intermolekuláris kölcsönhatások.

g) A mátrixba kevert reaktív anyagok esetén kémiai reakciók kontrollált (diffúzió, hőmérséklet) körülmények közötti lejátszatására ad lehetőséget.

h) Különleges szerepet tölt be a kémiai és különösen a fotokémiai reakciók vizsgálatában a kvantumos jelenségeket mutató para-H₂ mátrix. Nemesgáz-mátrixok használata esetében ugyanis üregeffektusok ('cage effect') léphetnek fel. Például a mátrixba kifagyasztott molekula fotokémiai bomlása során a termékek egy üregben keletkeznek. Sok esetben olyan reaktív intermedierek keletkeznek, amelyek reakcióját nélkül azonnal tovább reagálhatnak egymással. Ezzel szemben para-H₂ mátrixban a reakciótermékek eltávolodnak egymástól, ezért további reakciók általában nem lépnek fel.

i) Kiválóan alkalmas a módszer a klasszikus reakciómechanizmussal és az alagúthatással történő folyamatok megkülönböztetésére.

A mátrixizolációs mérések azonban drágábbak, körülményesebbek, nehezebben megvalósíthatóak, mint a rutin spektroszkópiai mérések. Ar- és Kr-mátrix esetében a méréseket tipikusan 10–20 K hőmérsékleten, míg a Ne- és para-H₂-mátrixokban végzett kísérleteket 4 K-en kell kivitelezni. (A para-H₂-mátrix esetében az orto-para konverziót szintén 10 K környékén végzik.) A hűtést manapság leggyakrabban zártkörös, ritkábban nyílt He-kriosztáttal valósítják meg. A tisztaság miatt és hőszigetelés céljából is az alacsony hőmérsékletre hűtött spektroszkópiai mintahordozót (ablakot) nagyvákuumtérbe kell elhelyezni. A vizsgálandó anyagot illetve prekursorzt vagy pontos koncentrációban előkeverik a mátrixalkotóval, vagy elpárologtatás után keverik a mintához, majd lassú beeresztést alkalmazva kifagyasztják. Ebből következik, hogy olyan minták vizsgálhatók, amelyeket bomlás nélkül el lehet párologtatni. A mátrix készítése néhány órától akár egy napig is eltarthat. Szobahőmérsékleten nem illékony minták vizsgálatakor pedig a vákuumrendszert minden egyes vizsgálat után szét kell szedni, tisztítani kell. Így egy-egy mátrixizolációs mérés 1–3 napot vesz igénybe.

A technikai nehézségek mellett a módszer egyéb hátrányait is érdemes röviden megemlíteni. Ezek közül az egyikről, az üregeffektusról, már a fentiekben szó volt. További hátrány, hogy a mátrix kristályában a minta többféle üregben helyezkedhet el. A többféle üregben kismértékben eltérő kölcsönhatások lépnek fel a vizsgált molekula és a mátrix között, ezért a spektroszkópiai sávok felhasadhatnak. Ez, az ún. üreg miatti felhasadás (üregfelhasadás, 'site splitting'), konformációs vizsgálatok esetében különösen zavaró lehet. Ahogy arról részletesebben is szó lesz, a különféle konformációk és a különféle üregek miatti

felhasadást leginkább úgy lehet megkülönböztetni, hogy a vizsgálatot többféle mátrixban is elvégezzük. Végül fontos megemlíteni azt is, hogy ugyan a molekula–nemesgázmátrix kölcsönhatás a molekula–szerves oldószer kölcsönhatáshoz képest kicsi, de például az Ar-mátrixban felvett rezgési spektrumokban a gázfázisú mérésekhez képest – különösen az O–H nyújtási rezgések esetében – akár néhány tíz cm^{-1} -es eltolódást is meg lehet figyelni. Emiatt például az asztrokémiai szempontból érdekes molekulák Ar-mátrixban végzett kísérleteit csak elővizsgálatoknak lehet tekinteni. (A tényleges asztrokémiai azonosításhoz Ne-mátrixban vagy gázfázisban végzett spektroszkópai mérések szükségesek.) Ahogy arról a dolgozatban is szó lesz, konformációs vizsgálatok esetében is érdemes megbecsülni ezt, az ún. mátrixeltolódást ('matrix shift').

A mátrixizolációs technikáról részletes magyar nyelvű közleményünk jelent meg a Magyar Kémiai Folyóiratban.^{C2}

2.2. Az ELTE mátrixizolációs és lézerspektroszkópai laboratóriuma

Ahogy azt a bevezetőben említettem, a posztdoktori kutatási éveimet követő néhány évben jelentős időt töltöttem az ELTÉ-n működő mátrixizolációs, majd ezután a lézerspektroszkópai laboratórium felépítésével. Annak ellenére, hogy ezekről is részletesebben beszámoltunk már a Magyar Kémiai Folyóirat hasábjain,^{C2,C4,C5} és hogy ezek nem közvetlenül mérhető tudományos eredmények, fontosnak tartom, hogy röviden összefoglaljam az itt kiépített mérési lehetőségeket.

Az első mátrixizolációs berendezésünket 2004-ben építettük. A berendezés legfontosabb egységei: egy zártkörös 8 K-ig hűthető CTI M22 He-kriosztát, amelyet egy CTI 8200-as kompresszor hajt meg; egy Si-dióda mérőfejes Lake Shore 321 hőszabályzó egység, amelynek segítségével a kriosztát végére szerelt ablaktartó („hidegujj”) hőmérséklete néhány tízed fok pontossággal szabályozható; saját tervezésű és építésű mintabeeresztők; egy mintaelőkészítő 'vacuumline'; valamint egy nagyvákuum-rendszer (2.2.1. ábra).

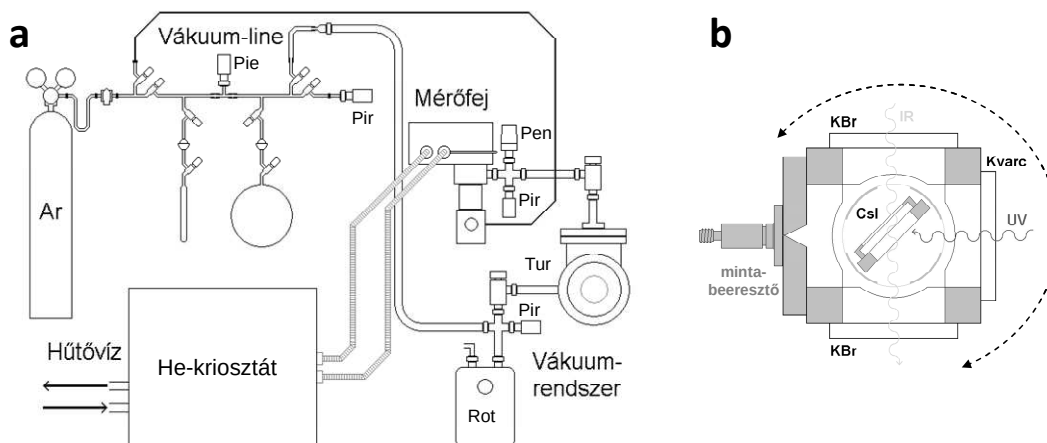
2011-ben egy második, hasonló mátrixizolációs készüléket is építettünk. Ugyanebben az évben egy ugyancsak 8 K-ig hűthető, Air Products Displex DE 202 kriosztáttal felszerelt komplett mátrixizolációs berendezést is kaptunk nyugdíjba vonult német kollégánktól, Dr. Werner Klotzbüchertől. Ezt a készüléket felújítottuk és modernizáltuk.

Számos mintabeeresztő-rendszer csatlakoztatható a berendezésekhez. Illékony minták esetében a megfelelő arányú gázelegyet 'vacuumline'-ban keverjük ki. Kevésbé illékony szilárd minták esetében saját tervezésű Knudsen-cellát használunk. Ebben az esetben a párolgás sebességét szükség esetén kvarckristály-mikromérleggel ellenőrizhetjük. Még kevésbé illékony mintákhoz építettünk egy electrospray mintabeeresztő-rendszert, ennek azonban még kicsi a határfoka, rutinmérésekhez tökéletesíteni kell. Konformációs vizsgálatokhoz („konformációs hűtéshez”) impulzus üzemű fúvókát ('jet'-et) használhatunk. Gyökök és instabil molekulák lefagyasztás előtti előállítására építettünk egy Ellison és munkatársai által mátrixizolációs kísérletekhez módosított⁴ Chen-típusú pirolízis fúvókát.⁵

In situ fotolízishez higany- és xenon-lámpákat használunk, amelyeknek megfelelő vonalát, vagy sugárzási tartományát interferenciaszűrőkkel, vagy monokromátorral választjuk ki. 2012-től az ELTE Lézerlaboratóriumának hangolható lézerei is rendelkezésünkre állnak.

A spektroszkópiai vizsgálatokhoz – részben a Molekulaszpektroszkópiai Laboratórium fenntartásában, részben az ELTE Kémiai Intézet Kiroptikai Szerkezetvizsgáló Laboratóriumával együttműködésben – rendelkezésünkre állnak UV-látható spektrométerek (Ocean Optics HR2000, Varian Cary1E, Varian Cary3E, Perkin Elmer 330 és 320) FT-IR spektrométerek (Bruker IFS 28, Bruker IFS 55, Bruker Equinox 55, Perkin Elmer 1720), egy FT-Raman spektrométer (FRA 106/S), valamint egy rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektrométer egység (Bruker PMA 75). A közeljövőben tervezzük megoldani a 2012-ben Intézetünkbe került diszperziós Raman/ROA (ChiralRaman 2x) készülék „csatolását” is mátrixizolációs berendezéseinkkel.

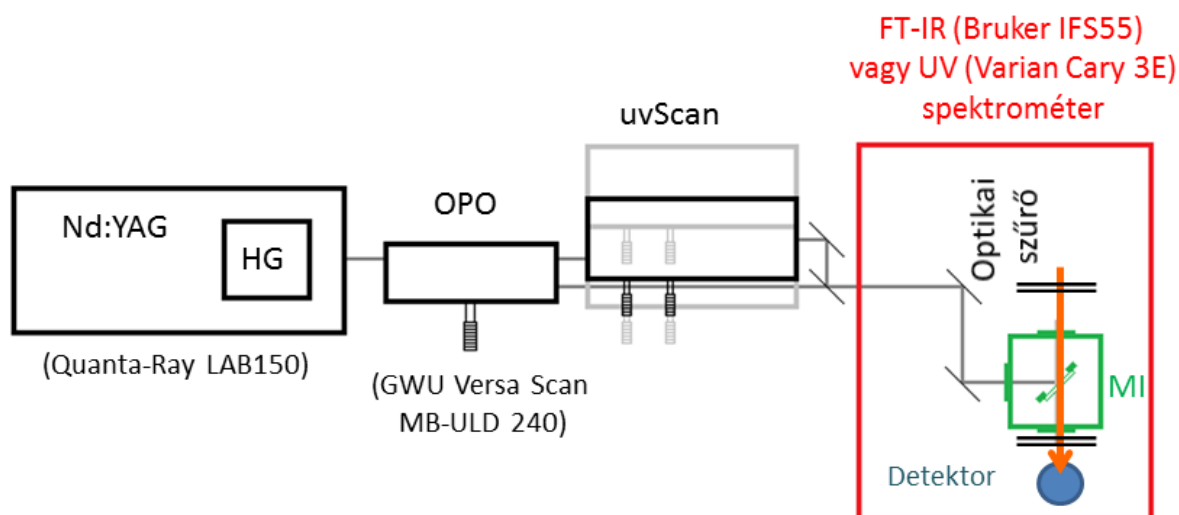
Az ELTE TTK Lézerlaboratóriumát vezetésemmel alakítottuk ki 2012-ben. A 2012-es év végi állapotról részletesen beszámoltunk a Magyar Kémiai Folyóirat egyik közleményében.^{C4} Itt csak nagyon röviden, elsősorban a mátrixizolációs mérésekhez használt berendezésekről, illetve az azóta végzett fejlesztésekről írok. A mátrixizolációs fotokémiai vizsgálatokhoz egy 10 Hz-es impulzusüzemű Spectra Physics Quanta Ray LAB 150-10 Nd:YAG lézer frekvencia-háromszorozott 355 nm-es sugárzásával meghajtott GWU-Spectra Physics Versa Scan MB-ULD 240 optikai parametrikus oszcillátort (OPO-t) használunk. Az OPO-ból kilépő lézersugár frekvenciája – egy nemlineáris optikai kristállyal működő – GWU UVScan egységgel kétszerezhető. Ez a rendszer könnyen kezelhető, jó konverziós határfoka (maximális határfok ~20%), de viszonylag nagy (~5 cm⁻¹) vonalszélessége van. Ez a vonalszélesség azonban megfelelő a mátrixizolációs vizsgálatokhoz. A berendezés jelenleg 213 és 350 nm, valamint 412 és 2800 nm között mikrométercsavarral hangolható. (A



2.2.1. ábra Az ELTE Kémiai Intézetében működő mátrixizolációs berendezés vázlatos rajza (a, Pir: Pirani-, Pen: Penning-, Pie: piezokristályos nyomásmérő, Rot: rotációs szivattyú, Tur: turbomolekuláris szivattyú) és a mérőfej (b).

teljesítmény a hullámhossztól függően néhány mJ/impulzus és néhány 10 mJ/impulzus közé esik.) Minden bizonnyal a dolgozat bírálatakor már a hiányzó 350 és 412 nm közötti tartományt is lefedtük, valamint a hangolás automatizálását is megoldottuk. A kézi hangolás miatt az OPO-rendszert jelenleg mátrixizolációs, – Dóbé Sándor gázkinetikai csoportjával együttműködve – gázfázisú, és – szerves kémikus kollégákkal, például Kele Péterrel, együttműködve – oldatfázisú fotolízisre tudjuk használni. A fejlesztés után azonban már kiválóan alkalmazható lesz kifelbontású (például szilárd- és oldatfázisú, statikus gázcélás, vagy mátrixizolációs) spektrumok felvételére, vagy akár a drágább üzemeltetésű festéklézerrel felveendő nagyfelbontású spektroszkópai mérések előkészítéséhez is. Tükrök és a megfelelő spektrométer detektora elé helyezett olyan optikai szűrő segítségével, amely nem engedi át a lézer sugárzását, olyan összeállítást valósítottunk meg, amellyel akár a besugárzás közben is tudunk mátrixizolációs spektrumokat felvenni (2.2.2. ábra).

Elsősorban gázfázisú spektroszkópai mérésekhez alakítottunk ki egy festéklézer-rendszert is. A jelenleg csúcstechnikának számító Sirah Precision Scan (PSCAN-LG-18) festéklézert egy 10 Hz-es impulzusüzemű Spectra Physics Quanta Ray PRO 250-10 Nd:YAG lézer 532 nm-es vagy 355 nm-es fénye pumpálja. Az itt nyert lézerfény vonalszélessége $0,06 \text{ cm}^{-1}$, a lézernyaláb frekvenciája nemlineáris optikával kétszerezhető. A jelenlegi optikai felépítésben a lézert 215 és 920 nm között hangolhatjuk. A lézer hangolása teljesen automatizált, a lézert vezérlő szoftver spektroszkópai alkalmazásokba beépíthető. A közeljövőben nagynyomású H_2 -gázzal töltött Raman-cella segítségével szeretnénk kiszélesíteni a spektrumtartományt, és így átfogni a teljes közeli infravörös régiót is. Ezt a berendezést egy saját tervezésű fúvóka-hűtéses lézer indukált fluoreszcencia ('laser induced fluorescence', LIF) és diszperzfluoreszcencia ('laser induced disperse fluorescence', LIDF)



2.2.2. ábra A NIR-lézer-besugárzásos kísérletekhez használt műszeregyüttes vázlatos rajza.

berendezéshez használjuk. (Ezzel a berendezéssel az első, nemzetközi referált folyóiratban is közlésre alkalmas spektrumokat a dolgozat benyújtásával egy időben vettük fel.) Szintén a dolgozat benyújtásával egy időben kezdjük el a széles hőmérsékleti tartományban működő, érzékeny üregrezonátoros lecsengési spektroszkópiai ('cavity ringdown spectrometer', CRDS) berendezésünk építését.

A lézertudományt az ELTE TTK és az MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézete által alapított ELTE TTK – MTA TTK Környezeti Kémiai-Fizikai Laboratóriuma keretein belül építettük fel. Ez a labor nemcsak szakmai együttműködésekben, egymás munkájának segítségével fontos, de egymás műszereit is használhatjuk, effektíven megoszthatjuk az erőforrásokat. A mátrixizolációs fotokémiai vizsgálatokhoz így egy excimer lézer is rendelkezésünkre áll, amellyel a fent említett berendezésekkel nem elérhető rövidebb, 193 nm-es hullámhosszon is végezhetünk fotolízist.

3. Reaktív molekulák előállítása és vizsgálata mátrixizolációs módszerekkel

A mátrixizolációs spektroszkópiával vizsgált reaktív vegyületeink egyik csoportját pszeudohalogének, és kovalens pszeudohalogenidek alkották. Ez a vegyületcsoport a kémia történetében központi szerepet töltött be, hiszen a két, összetételben megegyező, de kémiai tulajdonságaiban eltérő só, nevezetesen a Liebig által előállított ezüst-fulminát (AgCNO),⁶⁻⁸ valamint a Wöhler által preparált ezüst-cianát (AgOCN)^{9,10} vezette el Berzeliust az izomerizáció fogalmának bevezetéséhez. Amellett, hogy a $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{X}]$ -rendszerek ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) rendkívüli szerkezeti változatosságot mutatnak, fontos modellvegyületek az elméleti kémiában és spektroszkópiában is, elsősorban a kvázilinearitás és a hidrogénatom nagy amplitúdójú mozgásának vizsgálata miatt. Mind a $[\text{H}, \text{C}, \text{N}]$ -, mind a $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{X}]$ -rendszerek az asztrokémiában is fontos szerepet töltenek be, mert az izomerarányok a vizsgált csillagközi felhő fizikai állapotának, valamint a benne zajló kémiai folyamatoknak kiváló indikátorai. Az általunk legrészletesebben vizsgált nitril-szulfidok ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{S}$) szerves kémiai szempontból is érdekesek. Annak ellenére, hogy oldatban sosem detektálták, különféle cikloaddíciós reakciók fontos tranziens molekuláinak tekintik ezeket.¹¹⁻¹⁴

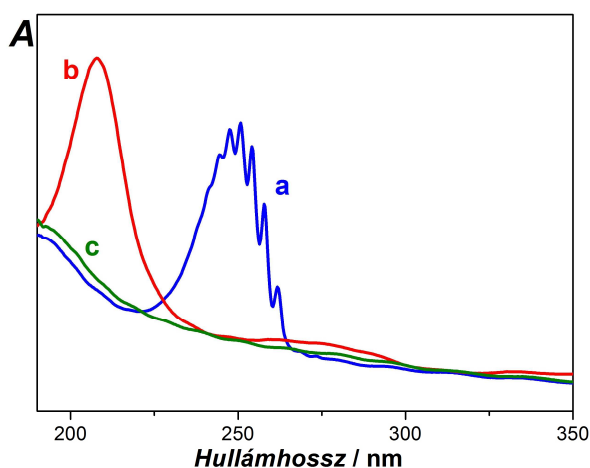
Mátrixizolációs spektroszkópiával szintén vizsgáltunk alkoxi- és arilperoxi-gyököket is. Ezek a gyökök a légkörkémiában töltenek be fontos szerepet.^{15,16} Az ezekkel kapcsolatos mátrixizolációs vizsgálataink kevésbé kiterjedtek, az értekezés írásakor még viszonylag kevés eredményünk született ezekkel kapcsolatban. Ennek ellenére egyrészt azért döntöttem amellett, hogy bekerüljenek a dolgozatba, mert szorosan kapcsolódnak korábbi lézerspektroszkópiai vizsgálataimhoz. Másrészt az alkoxi- és arilperoxi-gyököket a közeljövőben az ELTE TTK – MTA TTK Környezeti Kémiai-Fizikai Laboratóriumának projektjeként, mind lézer- és mátrixizolációs spektroszkópiai technikákkal, mind pedig kinetikai módszerekkel is tervezzük tovább vizsgálni.

3.1. Tiofulminsav (HCNS)

A $[\text{H}, \text{C}, \text{N}, \text{S}]$ -rendszer globális potenciálisenergia-felületét Wierzejewska és Moc vizsgálta magas szintű, többek között CCSD(T) ('coupled cluster') számításokkal.¹⁷ A

számítások szerint – a [H, C, N, O]-rendszerhez hasonlóan – a [H, C, N, S]-rendszernek is négy alacsony energiájú nyíltláncú ((HNCS, HCNS, HSCN és HSNC) és három gyűrűs (HN(SC), HC(NS) és HS(CN)), valamint két magas energiájú nyíltláncú (HNSC és HCSN) izomere van. (Itt, és a továbbiakban is azt a három atomból álló gyűrűs molekulát, amelyben az X-atomhoz Y-szubsztituens kapcsolódik YX(ZW)-ként jelölöm.) Ezek közül az izotociánsavról (HNCS) régóta ismert, hogy savval könnyen felszabadítható sójából, például KSCN és KHSO₄ reakciójával 200°C-on, vagy 0°C-on KSCN és 60%-os H₃PO₄ reakciójával.¹⁸ A HNCS-ről részletes spektroszkópiai tanulmányok jelentek meg; a molekulát vizsgálták gázfázisban és alacsony hőmérsékletű Ar-, valamint N₂-mátrixokban,¹⁹ továbbá mikrohullámú (MW) spektroszkópiával is.^{20–22} A tiociánsavat (HSCN-t) és az izotiofulminsavat (HSNC-t) elsőként, 2001-ben, Wierzejewska és Mielke állította elő Ar- és N₂-mátrixokban leválasztott HNCS $\lambda < 305$ nm-es fotolízisével. Az új molekulákat IR spektroszkópia segítségével azonosították.²³ 2009-ig a negyedik nyíltláncú izomer, a tiofulminsav (HCNS) létezésére csak egy közvetett kísérleti bizonyíték volt; Wentrup és munkatársai ionneutralizációs-újra ionizációs tömegspektrometriával mutatták ki, hogy a molekula a μ s-os időskálán „életképes” gázfázisban.^{24,25} Vizsgálatainkig sem a HCNS-ről, sem a gyűrűs izomerekről nem közöltek spektroszkópiai munkákat.

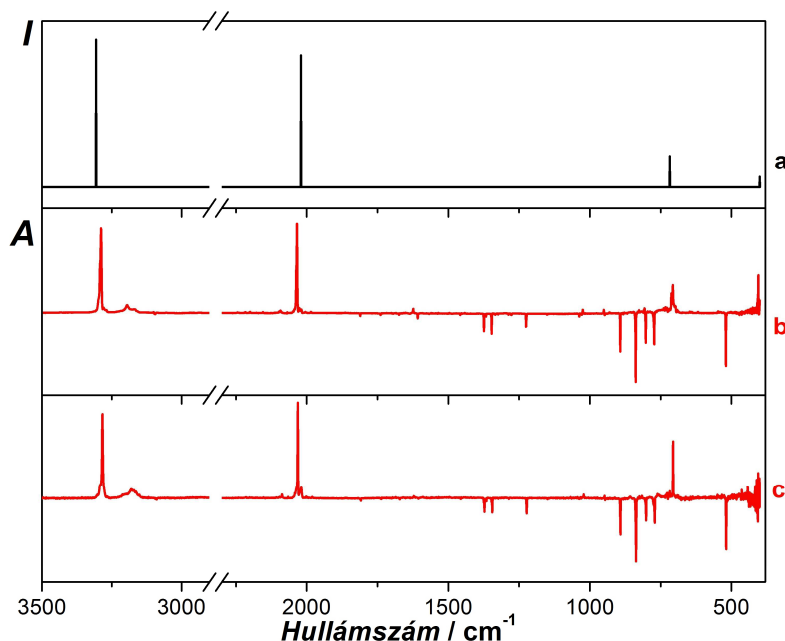
Pasinszki és munkatársai már korábban is próbálkoztak a HCNS előállításával. A molekulát a hidrogén-cianid és a tiofulminsav (HCNS) adduktjának tekinthető 1,2,5-tiadiazol pirolízisével próbálták előállítani.²⁶ Azonban a HCNS hőérzékenysége miatt ezekben a kísérletekben termékként kizárólag hidrogén-cianidot és kenet kaptak.



3.1.1. ábra Az 1,2,5-tiadiazol MI-UV spektruma Ar-ban (a), a 60 perc 254 nm-en végzett fotolízis után felvett spektrum (b), valamint a további 10 perc szélessávú (szüretlen) UV fotolízis után felvett MI-UV spektrum (c).

legkisebb energiájú sávjára esik. A fotolízis során a prekursor sávjának intenzitása folya-

A HCNS előállítására tett kísérleteket Pasinszki Tiborral együttműködve folytattuk.^{A37} Az 1,2,5-tiadiazolt Ar-nal, illetve Kr-nal 1:1000 arányban keverve 8 K-es CsI ablakra fagyasztottuk, majd higanygőzlámpa és interferenciaszűrő segítségével 254 nm-es hullámhosszú UV fénnel sugároztuk be. A prekursor mátrixizolációs UV-látható spektrumán (3.1.1. ábra) jól látható, hogy ez a hullámhossz a prekursor



3.1.2. ábra A HCNS számított IR spektruma (a), az 1,2,5-tiadiazol 254 nm-es fotolízise után és a fotolízis előtt felvett MI-IR spektrumának különbsége Ar- (b), és Kr-mátrixban (c).

3.1.1. táblázat A HCNS számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.^a

Módszer	$\nu_1(\text{H-C})$	$\nu_2(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_3(\text{N-S})$	$\nu_4(\text{CNS})$	$\nu_5(\text{HCN})$
Számított ^b	3306 (353)	2020 (403)	718 (69)	400 (42)	284 (18) ^d
Ar-mátrix ^c	3288 s [3292,3297]	2035 s [2037]	707 m [712]	405 m ^e	nem észlelt
Kr-mátrix	3284 s	2031 s	706 m	nem észl.	nem észlelt

^a A hullámszámértékek cm^{-1} -ben vannak megadva. A kísérleti intenzitásokat itt és minden további táblázatban kvalitatívan, a szokásos angol rövidítésekkel adom meg; vs: nagyon erős ('very strong'), s: erős ('strong'), m: közepes ('medium'), w: gyenge ('weak'), vw: nagyon gyenge ('very weak'), sh: felbontatlan váll ('shoulder').

^b Harmonikus CCSD(T)/TZ hullámszámok + CCSD/TZ anharmonikus korrekciók. Az IR intenzitások km mol^{-1} -ben, a zárójelben vannak megadva.

^c A szögletes zárójelben megadott kisebb intenzitású sávok üregfelhasadás miatt jelentkeznek.

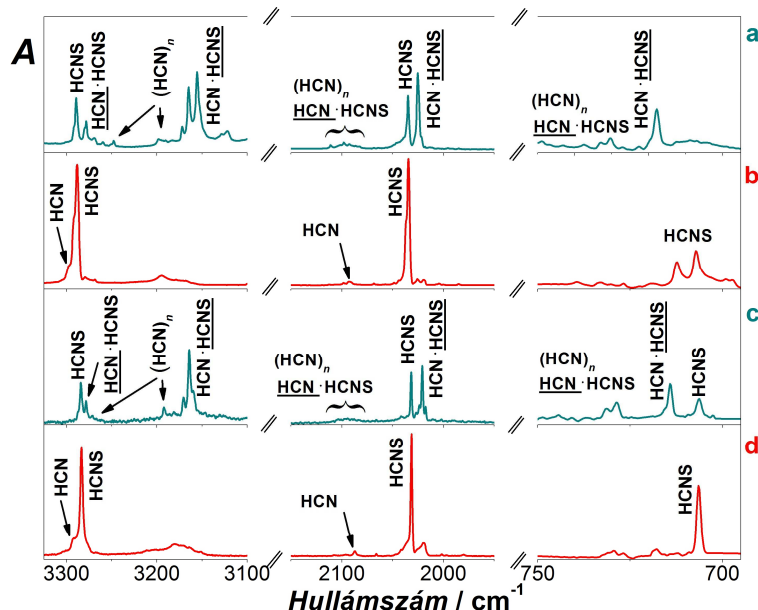
^d Bizonytalan, az érték nagyon függ a számítási szinttől.

^e Ebben a régióban rossz a jel/zaj viszony, bizonytalanul azonosítható a sáv.

matosan csökkent, majd eltűnt, miközben egy új sáv jelent meg 208 nm-nél (3.1.1. ábra). Ez a sáv rövid idő alatt teljesen eltűnt a higanygőzlámpa szűretlen, szélessávú UV-sugárzásának hatására.

A fotolízis után és a fotolízis előtt mért IR spektrumokból számított különbségi spektrum és a HCNS magas szinten (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ²⁷⁻³¹ harmonikus + CCSD(T)/aug-cc-pVDZ anharmonikus korrekció) számított IR spektrumának összevetése a 3.1.2. ábrán, illetve a 3.1.1. táblázatban látható. A mért és számított hullámszámok, valamint intenzitások közötti kiváló egyezés egyértelműen bizonyítja, hogy ebben a fotokémiai reakcióban az 1,2,5-tiadiazol valóban hidrogén-cianidra és tioful-

minsavra bomlik. Számításainkkal jó összhangban a HCN rezgési átmenetei nagyságrendekkel kisebb intenzitásúak, mint a HCNS két legintenzívebb sávja, így ezek alig észrevehetőek a 3.1.2. ábrán.



3.1.3. ábra Az 1,2,5-tiadiazol 254 nm-es fotolízise után, a mátrix hőkezelése előtt (b, d) és a mátrix hőkezelése után (c, d) felvett MI-IR spektrumok Ar- (a, b) és Kr-mátrixokban (c, d).

3.1.2. táblázat A HCNS alaprezéseinek eltolódása (in cm^{-1} -ben) a $\text{HCN} \cdots \text{HCNS}$ kialakulása miatt.

Módszer	$\nu_1(\text{H}-\text{C})$	$\nu_2(\text{C} \equiv \text{N})$	$\nu_3(\text{N}-\text{S})$	$\nu_4(\text{CNS})$	$\nu_5(\text{HCN})$
Számított ^a	-130	0	-15	-6	+364 ^c
Ar-mátrix	-134 ^b	-10	+11 ^b	nem észl.	nem é. ^d
Kr-mátrix	-120 ^b	-11	+8	nem észl.	nem é. ^d

^a Harmonikus hullámszámok CCSD(T)/aug-cc-pVDZ szinten.

^b Üreghatás miatt több sáv észlelhető. A legintenzívebb sávok közötti különbséget adtam meg.

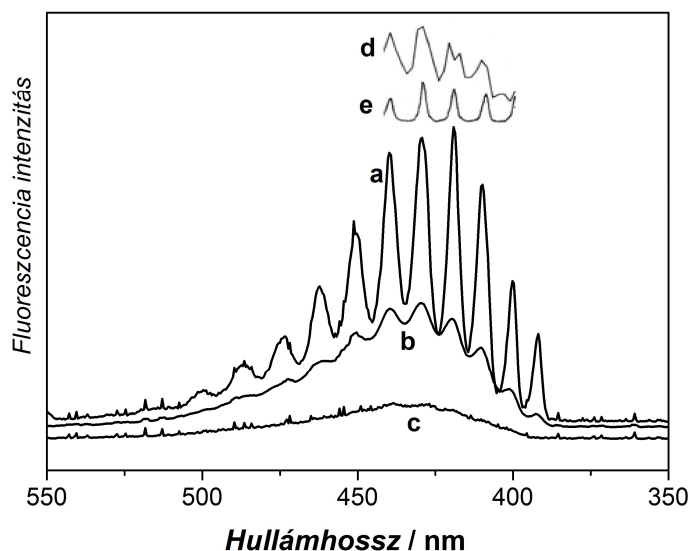
^c Bizonytalan, az érték nagyon függ a számítási szinttől.

^d A hőkezelés után Ar-mátrixban 539 és 548 cm^{-1} -nél, Kr-mátrixban 535 cm^{-1} -nél megjelenő sávok tartozhatnak a $\text{HCN} \cdots \text{HCNS}$ komplexhez.

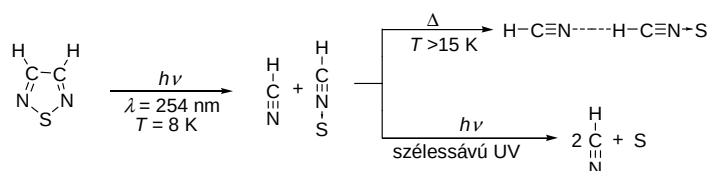
számított kötési energia (D_e) 28 kJ mol^{-1} , ami megfelel egy tipikus hidrogénkötés kötési energiájának. A számításaink szerint létezik egy V-alakú $\text{HCNS} \cdots \text{HCN}$ komplex is, amelynek kötési energiája csak 23 kJ mol^{-1} . Ugyan nem zárható ki, hogy a mátrix hőkezelése során észlelt kis intenzitású sávok ehhez a komplexhez tartoznak, de az intenzívebb sávok egyértelműen a lineáris komplexhez rendelhetők.

A Kr-mátrix melegítésével megállapítható volt, hogy a HCNS (és a $\text{HCNS} \cdots \text{HCN}$ komplex) a Kr szublimációs hőmérsékletéig, kb. 60 K-ig stabil. Szélessávú UV besugárzás hatására viszont a HCNS HCN-re és kénatomra bomlik. A HCN keletkezését az IR sávjai alapján,³² a kénatomok keletkezését pedig a mátrix felmelegítése során a $2S \rightarrow S_2$ folyamatból származó kék színű kemilumineszcenciával³³ (3.1.4. ábra) lehetett azonosítani.

A mátrix kismértékű melegítése során, 15 K-en, a HCNS (és a HCN) sávjainak intenzitáscsökkenését észleltük. Ezzel egy időben néhány, a fotolízis utáni 8 K-es mátrixban nagyon kis intenzitással jelentkező sáv intenzitásnövekedését tapasztaltuk (3.1.3. ábra). Elméleti számításainkkal igazoltuk azt a feltevésünket, hogy ezek a sávok a HCN és a HCNS hidrogénhidás komplexeihez rendelhetők. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ számítási szinten egy lineáris szerkezetű $\text{HCNS} \cdots \text{HCN}$ komplexet találtunk. A komplex – a monomerek megfelelő rezgési átmeneteihez viszonyított – számított hullámszám-eltolódása jó egyezést mutat a mért értékekkel (3.1.2. táblázat). A



3.1.4. ábra A CH₃CNS (a), HCNS (b) és FCNS (c) Ar mátrixban történő szélessávú UV-fotolízis után, a mátrix felmelegítése közben észlelt kemilumineszcencia spektrumok, valamint a Wurfel és Wurfel és Pimentel³³ által észlelt 2S→S₂ reakció során szintén Ar mátrixban mért kemilumineszcencia spektrumok (d és e).

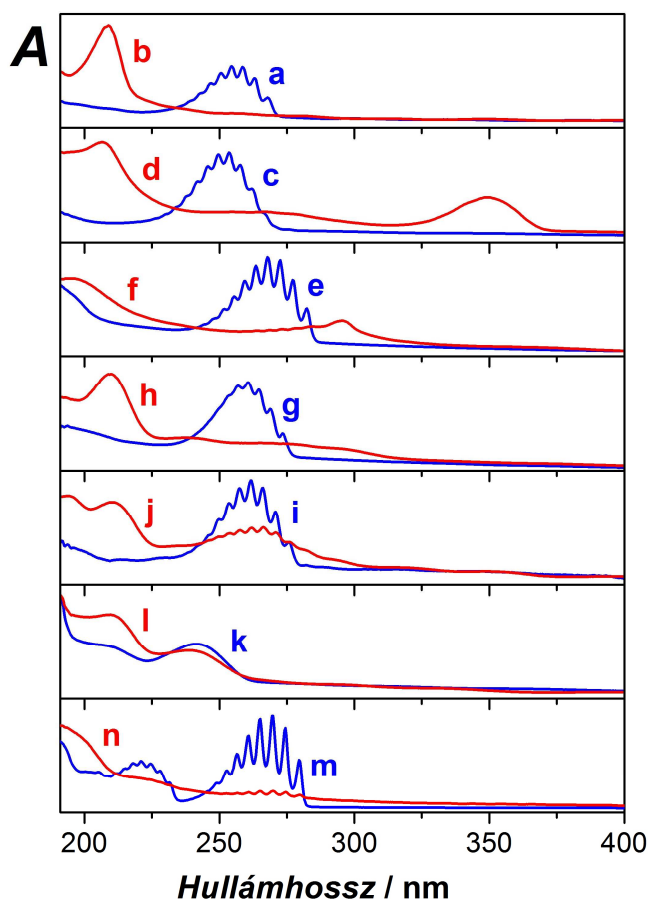


3.1.1. reakcióséma Az 1,2,5-tiadiazol fotolízise.

A HCNS előállítását, komplexálását és bomlását a 3.1.1. reakcióséma foglalja össze. Érdeemes megjegyezni, hogy közleményünk megjelenésével egy időben a H₂S/NCCN/(CH₃CN)/Ne keverék molekulaszugarában, egyenáramú kisüléssel – a HSNC és a HSNC izomerek mellett – a HCNS-t is előállították, illetve MW spektroszkópiával jellemezték.^{34–36} Laboratóriumi és rádiócsillagászati spektrumok összevetése alapján a [H, C, N, S]-izomerek közül eddig a HSCN-t és a HNCS-t azonosították a csillagközi térben.^{34,37,38}

3.2. Nitril-szulfidok és tiazirinek

A nitril-szulfidok (RCNS) a tiofulminsav (HNCS) származékainak tekinthetők. Ahogy a bevezetőben már szó volt róla, annak ellenére, hogy fontos cikloaddíciós reakciók tranzienst molekulái, oldatban még nem azonosították ezeket.^{11–14} Wentrup és munkatársai ionneutralizációs-újra ionizációs tömegspektrometriával számos kis nitril-szulfidot vizsgáltak (R = Cl, Br, I, NH₂, CH₃S, CH₃, Et, Pr, Ph), ezzel bizonyítva, hogy gázfázisban, csökkentett nyomáson µs-osnál hosszabb élettartamúak ezek a reaktív molekulák.^{25,39} Szintén Wentrup és munkatársai azonosították IR spektroszkópiával az acetonitril-szulfidot (CH₃CNS) 12 K-es Ar-mátrixban.²⁴ Az acetonitril-szulfidot közvetlenül a mátrix leválasztása előtt, 5-metil-2,2-bis-(triklorometil)-1,3,4-oxatiazol gyors vákuumpirolízisével generálták. Ezzel a módszerrel csak csekély mennyiségű CH₃CNS-t tudtak előállítani, mivel a keletkező vegyület is bomlott a 300–500 °C-os pirolízis során. Így a CH₃CNS-t csak egy, a legintenzívebb, 2230 cm⁻¹-nél található IR sávja, valamint a tömegspektruma alapján azonosították. A vegyületről korábban



3.2.1. ábra Az Ar-mátrixba fagyasztott 3,4-dimetil-1,2,5-tiadiazol (a), és 254 nm-es fotolízistermékének (b); 3,4-difluoro-1,2,5-tiadiazol (c), és 254 nm-es fotolízistermékének (d); 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol (e), és 280 nm-es fotolízistermékének (f); 3-kloro-1,2,5-tiadiazol (g), és 254 nm-es fotolízistermékének (h); 3-kloro-4-fluoro-1,2,5-tiadiazol (i), és 254 nm-es fotolízistermékének (j); 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol (k), és 254 nm-es fotolízistermékének (l); 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol (k), és 254 nm-es fotolízistermékének (l) MI-UV spektruma.

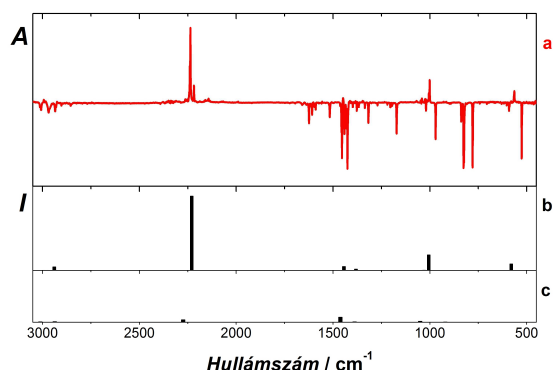
kiválasztásához minden esetben felvettük a prekursorok mátrixizolációs UV spektrumát (3.2.1. ábra).

Az acetonitril-szulfid generálásához a 8 K-es Ar-mátrixban kifagyasztott 3,4-dimetil-1,2,5-tiadiazolt 254 nm-en fotolizáltuk.^{A42} A fotolízis során a prekursor UV sávja eltűnt, míg egy új sáv, 209 nm-es maximummal jelent meg a MI-UV spektrumban (3.2.1. ábra). Ez mindössze 1–2 nm-es vöröseltolódást jelent a HCNS első abszorpciós sávjához képest. A két sávnak az alakja is nagyon hasonló. Szélessávú UV besugárzás hatására ez a sáv is eltűnik a spektrumból, azaz a 254 nm-es fotolízis terméke elbomlik.

nem állt rendelkezésre más spektroszkópiai információ. Ezen kívül csak egyetlen másik nitril-szulfidot (a benzonitril-szulfidot, PhCNS) azonosítottak MI spektroszkópiával.^{24,40} Vizsgálataink célja a kis nitril-szulfidok (CH_3CNS ,^{A42} FCNS ,^{A39} ClCNS ,^{A58} NCCNS ^{A58}) szerkezeti és spektroszkópiai információinak kibővítése volt.^{C5} Mindegyik esetben, különösen a halogénezett származékoknál a fotoizomerizációs átalakulásokat is vizsgáltuk.

A nitril-szulfidokat a tiofulminsav mintájára a 3-as és 4-es pozícióban szimmetrikusan (dimetil-, difluoro-, dikloro-, diciano-) és aszimmetrikusan (H/Cl, F/Cl) szubsztituált 1,2,5-tiadiazolok fotolízisével állítottuk elő. Mivel a klórszubsztituált vegyületek fotolízise a többi esethez képest bonyolultabbnak bizonyult, ezért vizsgáltuk a 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol fotolízisét is. A fotolízis hullámhosszának

Az acetonitril-szulfid keletkezése is egyértelműen bizonyítható a mért és számított IR spektrumok összevetésével (3.2.2. ábra). A fotolízis során 2237 cm^{-1} -nél megjelenő intenzív sáv, illetve ennek 2240 cm^{-1} -nél megfigyelhető oldalsávja kiváló egyezést mutat a CH_3CNS C–N nyújtási rezgésére számított 2230 cm^{-1} -es értékkel, és csak kis eltérést mutat a Wentrup és munkatársai által közölt szintén 2230 cm^{-1} -es értékkel.²⁴ A 7, illetve 10 cm^{-1} -es eltérés azzal magyarázható, hogy a pirolízises előállítás során a CH_3CNS ténylegesen izoláltan fagy be az Ar-mátrix



3.2.2. ábra Az 3,4-dimetil-1,2,5-tiadiazol 8 K-es Ar-mátrixban történt 254 nm-es fotolízise előtt és után felvett IR spektrumok különbsége (a), valamint a CH_3CNS (b) és a CH_3CN (c) számított IR spektruma.

üregbeibe, míg a fotolízis-nél a CH_3CNS mellett CH_3CN is képződik ugyanabban az üregben. A kisebb intenzitású sávok közül többnek is ugyanolyan mértékben változott az intenzitása a fotolízis során, mint a 2237 cm^{-1} -nél megjelenő sáv. Nemcsak ez alapján, hanem a számított anharmonikus hullámszámokkal és relatív intenzitásokkal való jó egyezés miatt is ezek mind egyértelműen hozzárendelhetők a

3.2.1. táblázat A CH_3CNS alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^d
$\nu_1(a_1)$ CH_3 s ny.	2940 (3050)	12 [18]	2926 vw
$\nu_2(a_1)$ $\text{C}\equiv\text{N}$ ny.	2230 (2271)	383 [295]	2237, 2240 ^e vs
$\nu_3(a_1)$ CH_3 s h.	1382 (1413)	8 [9]	(1346 vw) ^f
$\nu_4(a_1)$ CC ny. ^c	1006 (1020)	78 [64]	1005, 1001 ^e m
$\nu_5(a_1)$ NS ny. ^c	580 (574)	38 [29]	565 w
$\nu_6(e)$ CH_3 as ny.	2984 (3132)	2 [4]	nem észlelt
$\nu_7(e)$ CH_3 as h.	1444 (1482)	18 [19]	(1413 vw) ^f
$\nu_8(e)$ CH_3 s.	1030 (1046)	3 [5]	nem észlelt
$\nu_9(e)$ CNS h.	413 (406)	1 [1]	nem észlelt
$\nu_{10}(e)$ CCN h.	162 (141)	2 [3]	nem észlelt

^a Anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben, amelyeket a (törzselektronok fagyasztásával) CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított harmonikus hullámszámok (ezek zárójelben) és B3LYP/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk.

^b Harmonikus közelítéssel (minden elektron korrelációját figyelembe véve) CCSD(T)/cc-pCVTZ [és B3LYP/cc-pVTZ] szinten kapott intenzitások km mol^{-1} -ben.

^c A C–C és a N–S nyújtási rezgések erősen csatolnak.

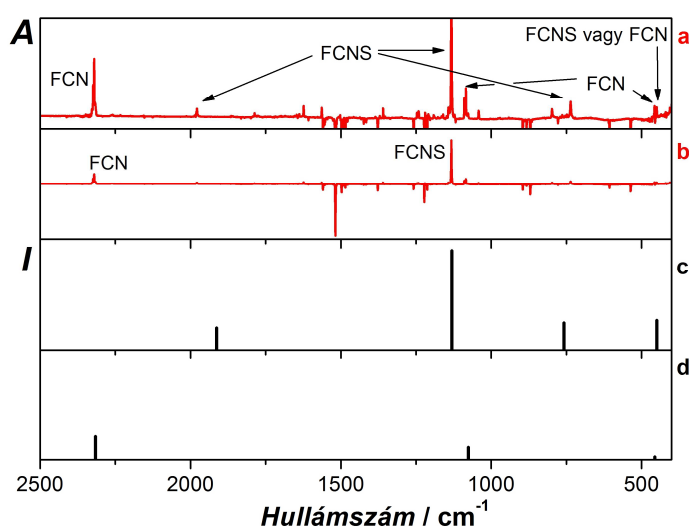
^d Mivel a CH_3CNS mellett ugyanabban az üregben acetonitril is képződik, ezért a táblázatban közölt értékek eltérhetnek a mátrixban egyedileg izolált CH_3CNS molekulák hullámszámától.

^e Üregeffektus vagy komplexképződés miatt felhasad a sáv.

^f Gyenge sávok, bizonytalan asszignáció.

CH_3CNS egy-egy alaprezgéséhez (3.2.1. táblázat). A CH_3CN rezgési sávjai kis intenzitásúak, ezért ezek közül csak a legintenzívebb átmenetek figyelhetők meg. A szabad CH_3CN -re mértekhez képest ezek kissé eltolódva jelentkeznek az ugyanabban az Ar-üregben elhelyezkedő CH_3CNS miatt.

Az FCNS előállítása és kísérleti vizsgálata^{A39} azért ígérkezett különösen érdekesnek, mert az általunk vizsgált nitril-szulfidok között ez az egyetlen olyan molekula, amely a számításaink szerint nem lineáris. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten az FCN-kötésszög 133,6°, míg a CNS-szög 166,4°. Szintén érdekesnek ígérkezett az, hogy az [F, C, N, S]-rendszerben az izomerek termodinamikai stabilitási sorrendje is eltér a [H, C, N, S]-rendszerénél, illetve a legtöbb nitril-szulfidnál jelentkező sorrendtől. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ számítások szerint az izomerek növekvő energia szerinti sorrendje (zárójelben a számított relatív energiákkal kJ mol⁻¹-ben): FSCN (0), FC(NS) (93), FSNC (96), FCNS (134), FS(CN) (146), FNCS (157), FN(SC) (377). Ez a sorrend azt vetítette előre, hogy nagy eséllyel előállítható a tiazirin-gyű-



3.2.3. ábra A 3,4-difluoro-1,2,5-tiadiazol 254 nm-en, 8 K-es Ar-mátrixban történt fotolízise előtt és után fölvetett MI-IR spektrumainak a különbsége (a, b; csak a két panel intenzitás tengelye eltérő), az FCNS számított IR spektruma (c), valamint az FCN irodalmi hullámszámai⁴⁹ és számított (B3LYP/aug-cc-pVTZ) intenzitásai (d).

rűs izomer, az FC(NS) is, amely termodinamikailag stabilabb, mint az FCNS.

Az Ar-mátrixban kifagyasztott 3,4-difluoro-1,2,5-tiadiazol legkisebb energiájú UV gerjesztési sávjának maximuma közelében, 254 nm-en történt fotolízise a vártaknak megfelelően FCNS és FCN termékeket eredményezett.

Az FCNS mért és számított rezgési spektrumának kiváló egyezését a 3.2.3. ábra mutatja, az adatokat a 3.2.2. táblázat foglalja össze. A

fotolízis során megjelenő nagy és

közepes intenzitású sávok mind hozzárendelhetők az FCN vagy az FCNS rezgési átmeneteihez. Hasonlóan a HCNS-hez és a CH₃CNS-hez, szűretlen, szélessávú UV besugárzás hatására az FCNS gyorsan elbomlik.

Az FCNS MI-UV spektrumának (3.2.1. ábra) szerkezete eltér a HCNS és a CH₃CNS spektrumától. Az FCNS spektrumában a HCNS és a CH₃CNS abszorpciós sávjához közel eső, 206 nm-nél megjelenő sáv mellett egy további, szélesebb sáv is jól látható 349 nm-nél megjelenő maximummal. (Megjegyzendő, hogy a spektrumon egy harmadik, kis intenzitású, nagyon széles sáv is megjelenik kb. 260 és 300 nm között. Mivel a 254 nm-es fotolízis másik termékének, az FCN-nek nincs 200 nm alatti elnyelése, és a továbbiakban tárgyalt fotolízises kísérletekben ennek a sávnak az intenzitása nem változott együtt az FCNS-hez rendelt másik

két sáv intenzitásával, ezért ez a fotolízis valamilyen kis mennyiségben megjelenő melléktermékéhez tartozik.)

A prekursor 254 nm-en történt teljes fotolízise után, a nagyrészt FCNS-t és FCN-t tartalmazó mátrixot 365 nm-es, illetve külön kísérletben 313 nm-es fénnel

3.2.2. táblázat Az FCNS alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

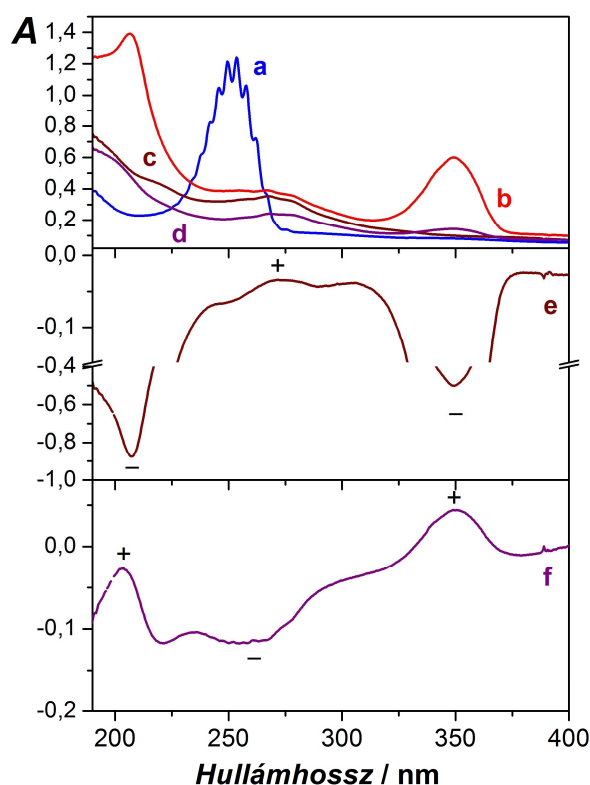
Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix)
ν_1 C $\equiv$ N ny.	1914 (1979)	69	1978, 1976 m
ν_2 C–F ny.	1130 (1150)	488	1132, 1129 s
ν_3 N–S ny.	757 (770)	96	737, 733 m
ν_4 FCN h. ^c	447 (451) [110]	110	450 m
ν_6 FCNS t.	298 (294) [1]	1	nem észlelt
ν_5 CNS h. ^c	220 (224)	55	nem észlelt

^a Anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben, amelyeket a (törzselektronok fagyasztásával) CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus hullámszámok (ezek zárójelben) és B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk.

^b Harmonikus közelítéssel B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten kapott intenzitások km mol^{-1} -ben.

^c Erősen csatolt síkon belüli hajlítási módusok.

sugároztuk be. A 365 nm-es sugárzás közel esik az FCNS első abszorpciós sávjának

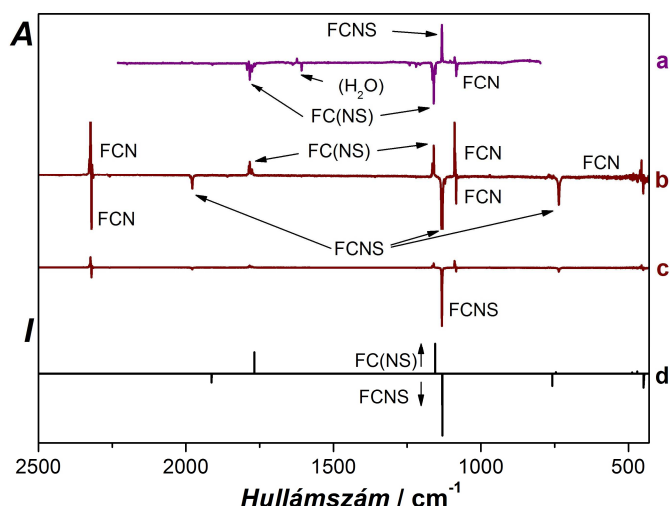


3.2.4. ábra A 3,4-difluoro-1,2,5-tiadizol MI-UV spektruma Ar-mátrixban (a), a 254 nm-es fotolízis után felvett spektrum (b), a további 365 nm-es fotolízis után felvett spektrum (c), és az ezt követő 254 nm-es fotolízis után felvett MI-UV spektrum, valamint a c–b (e) és a d–c (f) különbségi spektrumok. A szórás változása miatt az alapvonal nem pontosan 0-nál van, a sávokat + -szal és – -szal jelöltem.

maximumához, attól kissé nagyobb hullámhossznál található. A 313 nm-es sugárzás pedig ugyanennek az abszorpciós sávnak a kis hullámhossznál lecsengő végén helyezkedik el (3.2.4. ábra). A 365 nm-es besugárzás hatására két sáv (Ar mátrixban 1784 és 1160 cm^{-1} -nél, míg Kr-mátrixban 1780 és 1158 cm^{-1} -nél) intenzitása jól észrevehetően megnőtt a spektrumban, míg az FCNS sávjainak intenzitása csökkent (3.2.5. ábra). (Mindkét sáv észlelhető volt a 254 nm-es besugárzás után is, de nagyon kis intenzitással jelentkeztek.) A két nagyobb intenzitású sáv közelében néhány kisebb intenzitású is megjelent; Ar-mátrixban, csökkenő intenzitás szerint 1786, 1776, 1782, 1793, 1165, 1163, 1154, 1168 és 1156 cm^{-1} -nél. Szélessávú UV-sugárzás hatására mindezen sávok, beleértve a két intenzív sávot is, eltűntek, miközben az

FCN-hez rendelhető sávok intenzitása nőtt. A kísérleti megfigyelések arra utaltak, hogy a

365 nm-es fotolízis során az FCNS egyik izomerje keletkezett. Ezt a feltételezést alátámasztja, és az FC(NS) izomer keletkezését egyértelműen bizonyítja a számításokkal (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok B3LYP^{41,42}/aug-cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal) való összevetés (3.2.3. táblázat). A számított rezgési átmenetek közül az FC(NS) öt alaprezgése esik az általunk vizsgált tartományba, amelyek számított hullámszám-értékei: 1768, 1155, 746, 488 és 470 cm⁻¹.



3.2.5. ábra Az FCNS és az FC(NS) számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok B3LYP/aug-cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal, B3LYP/aug-cc-pVTZ intenzitások) IR spektruma (d), a 3,4-difluoro-1,2,5-tiadizol 254 nm-es teljes fotolízisét követő 365 nm-es fotolízis után és előtt felvett spektrumok különbsége (c, d; a két különbségi spektrum csak intenzitástengelyben különbözik), valamint aharmadik, 254 nm-en történ fotolízis után és előtt felvett spektrumból számított különbségi spektrum (a).

Ezek közül a két legnagyobb energiájú átmenet mind energiában, mind relatív intenzitásában jól egyezik a 365 nm-es fotolízis során megjelenő két intenzív sávval. A másik három sáv számított intenzitása nagyon kicsi, csak a legnagyobb energiájú átmenet azonosítható az Ar-ban 754 cm⁻¹-nél, Kr-ban pedig 750 cm⁻¹-nél megjelenő sávval.

3.2.3. táblázat Az FC(NS) alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti (Ar-mátrix)
	Hullámszám ^a	I ^b	
v ₁ C=N ny.	1768 (1803)	166	1784,1768
v ₂ C-F ny.	1155 (1178)	240	1160,1158
v ₃ gyűrű def.	746 (758)	11	nem észlelt
v ₆ gyűrű torzió	488 (493)	9	nem észlelt
v ₄ gyűrű def.	470 (477)	17	nem észlelt
v ₅ gyűrű def.	313 (316)	0.3	nem észlelt

^a Anharmonikus hullámszámok cm⁻¹-ben, amelyeket a (törzselektronok fagyasztásával) CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus hullámszámok (ezek zárójelben) és B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk.

^b Harmonikus közelítéssel B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten kapott intenzitások km mol⁻¹-ben.

A 313 nm-es fotolízis során is főként az FCNS → FC(NS) átalakulás észlelhető, csak ezen a hullámhosszon ez lassabban megy végbe. (Emellett egy kisebb hatásfokkal végbemenő folyamatot is észleltünk, amelyben csak kisebb intenzitású sávok érintettek. Nevezetesen az Ar-mátrixban 1242, 798

és 2233 cm⁻¹-nél észlelhető kis intenzitású sávok intenzitása csökkent, míg az 1219 és a

753 cm^{-1} -nél jelentkező sávok intenzitása nagyon lassan és kis mértékben nőtt.) Még nagyobb hullámhosszon, a higanygőzlámpa 405 nm-es sugárzásánál az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) átalakulás már nem megy végbe.

Az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) átalakulás a MI-UV spektrumok változásával is követhető (3.2.4. ábra).^{A59} A 365 nm-es fotolízis utáni és előtti mérések különbségéből számított spektrumon jól látszik, hogy az FCNS sávjai csökkennek, míg kb. 245 és 290 nm között egy új, kis intenzitású széles sáv jelenik meg a spektrumban.

Érdemes megjegyezni, hogy az FC(NS) volt, és közleményünk megjelenése óta is az egyetlen egyértelműen azonosított tiazirin gyűrűt tartalmazó vegyület. Korábban csak a fenil-tiazirin intermedier létezését feltételezték a benzonitril-szulfid az 5-fenil-1,2,3,4-tiatiazolból, az 5-fenil-1,2,3,4-tiatiazol-3-oxidból, és az 5-fenil-1,3,4-oxatiazol-2-onból 10–15 K-es PVC filmben fotolízissel történő előállítása során.⁴³ A kis koncentráció és a prekursorokkal és termékekkel átfedő UV sávja miatt azonban ennek spektroszkópiai azonosítása nem volt egyértelmű. Valószínűsíthető, hogy az FC(NS)-hez hasonló módon előállítható más, erős elektronszívó szubsztituenst tartalmazó tiazirinvegyület is, például a MeOC(NS), vagy a $\text{CF}_3\text{C(NS)}$.

A prekursor teljes mennyiségének 254 nm-en történt elbontása, majd azt követően az FCNS szintén teljes mennyiségének FC(NS)-sé konvertálása után a mintát újra 254 nm-en sugároztuk be. Ez a hullámhossz az FC(NS) abszorpciós sávjára esik (3.2.4. ábra). Mind a besugárzás utáni és a besugárzás előtti mérés különbségéből előállított IR (3.2.5. ábra), mind az ugyanígy készített különbségi UV spektrumon (3.2.4. ábra) jól látható, hogy a besugárzás hatására a fent leírt átalakulás ellentétes irányba játszódik le, azaz gyűrűfelnyílás, FC(NS) $\rightarrow$ FCNS konverzió történik. Ez az átalakulás legalább egy nagyságrenddel lassabban játszódik le, mint az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) átalakulás 365 nm-en. A 365 nm-es és az azt követő 254 nm-es fotolízisekhez tartozó különbségi IR és UV spektrumokat összehasonlítva jól látható, hogy az FCNS és az FC(NS) sávjainak relatív intenzitása nem ugyanakkora a két-két spektrumon. Ez azzal magyarázható, hogy egyik fotoizomerizáció sem veszteségmentes, különösen a 254 nm-es FCNS $\rightarrow$ FC(NS) átalakítás során észleltünk anyagvesztést, mellékfolyamatban FCN és S keletkezik.

Az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) és az FC(NS) $\rightarrow$ FCNS konverzióra elvileg két mechanizmus tételezhető fel. A reakció vagy bomlás nélkül megy végbe a molekula elektrongerjesztett állapotában, vagy a fotolízis hatására először FCN-re és S-re bomlik az FCNS, illetve az FC(NS), majd a két fragmens reakciójával képződik a másik izomer. Az utóbbi lehetőséget kísérletileg is ki tudtuk zárni, mivel a – prekursor szélessávú fotolízisével előállított – S-

atomot és FCN-t tartalmazó mátrixot sem 254 nm-en, sem 365 nm-en besugározva nem kaptunk FCNS-t, illetve FC(NS)-t.

3.2.4. táblázat Számított és kísérleti $2A' \leftarrow 1A'$ vertikális gerjesztési energiák eV-ban.

Módszer	Geometria		
	FCNS (0. pont)	5. pont	FC(NS) (11. pont)
MCSCF(4,6) ^a	4,15	2,40	5,85
MR-CISD(4,6) ^a	4,06	1,64	5,55
MR-CISD(4,6)+Q _p ^a	3,88	0,70	5,24
EOMEE-CCSD ^b	3,71	0,62	4,93
Ar-mátrix	3,55		4,49

^a cc-pVDZ basis.

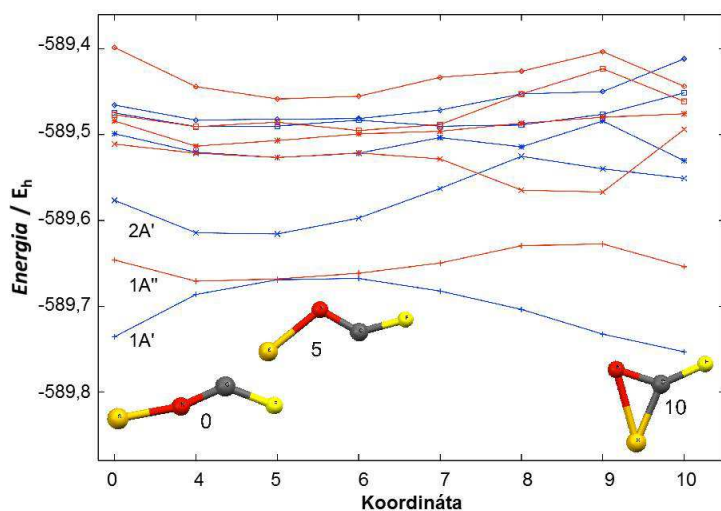
^b cc-pVTZ basis.

Azt, hogy az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) izomerizáció valóban bomlás nélkül, gerjesztett állapotban megy végbe kvantumkémiail számításokkal és molekuladinamikai szimulációval is igazoltuk.^{A59} Az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) átalakulást minden belső koordináta mentén egyenletesen 10 lépésre osztottuk fel. A kiindulási és a

végállapotokat is beleértve így összesen 11 szerkezetet kaptunk, amelyekre MCSCF⁴⁴(4,6)/cc-pVDZ, MR-CISD(4,6)/cc-pVDZ, MR-CISD(4,6)/cc-pVDZ+Q_p (Q_p: Davidson-korrektció Pople-féle változat),⁴⁵ és EOMEE-CCSD^{46,47}/aug-cc-pVTZ szinteken kiszámítottuk az első néhány A' és A'' szimmetriájú gerjesztett elektronállapotra a vertikális gerjesztési energiát. Az FCNS és FC(NS) minimumoknál számított $2A' \leftarrow 1A'$ vertikális gerjesztési energiákat, a kísérleti értékekkel együtt a 3.2.4. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a kisebb bázison végzett MCSCF és MR-CISD számítások elfogadható egyezést, míg az MR-CISD+Q_p és a nagyobb bázison végzett EOMEE-CCSD számítások jó egyezést mutatnak a kísérletekkel. Az utóbbi az FCNS-re 0,16, míg az FC(NS)-re 0,4 eV hibát ad. Az utóbbi, kissé nagyobb eltérés azzal magyarázható, hogy az FC(NS) $2A' \leftarrow 1A'$ UV sávja nagyon széles, ami a széles Frank-Condon burkoló mellett az esetleges disszociáció következménye is lehet. Emiatt a sáv maximumának pontosabb elméleti becsléséhez a különböző vibronikus átmenetek intenzitását kellene számítani.

Az MRCISD(4,6)/cc-pVDZ gerjesztési energiákat az FCNS $\rightarrow$ FC(NS) átalakulás mentén felvett 11 geometriára a 3.2.6. ábra mutatja. Jól látható, hogy az 5. pont környékén az S₁(1A'), S₂(1A'') és az S₃(2A') állapotok nagyon közel kerülnek egymáshoz, így gyanítható, hogy az izomerizáció ebben a régióban megy végbe. Ennek eldöntésére először kónikus metszéseket kerestünk a felületek között. Ennek eredményeképpen lokalizáltunk egy-egy kónikus metszést az S₁ és az S₂, az S₂ és az S₃, valamint az S₁ és az S₃ állapotok között. Az S₁ és az S₂ kónikus metszéshez a harmadik felület is közel közel van, MCSCF szinten <0,1 eV, MRCISD szinten 0,8 eV különbséget számítottunk. (Mindhárom metszés síkon kívül történik, így itt az 1A', 1A'', és az 2A' jelölések már nem használhatók.)

A számított felületeken molekuladinamikai szimulációt végeztünk. A szimulációk megmutatták, hogy az $\text{FCNS} \rightarrow \text{FC(NS)}$ gyűrűzárás, a $\text{S}_1\text{--S}_2$ metszéspont közelében, nem sík geometriánál, két gyors egymást követő lépésben: $\text{S}_3 \rightarrow \text{S}_2$ és $\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_1$ megy végbe. A szimulációban az izomerizáció mellett jelentős volt az $\text{FCNS} \rightarrow \text{FCN} + \text{S}$ disszociációs csatorna is.

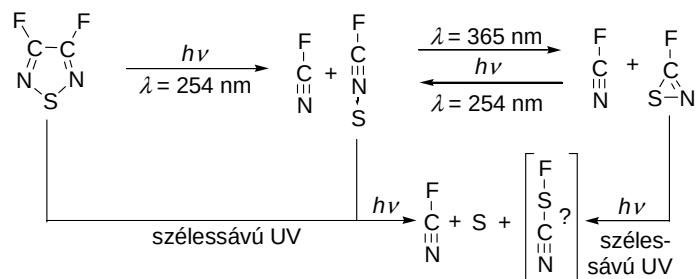


3.2.6. ábra Az [F, C, N, S]-rendszer első néhány elektronállapotának MR-CISD(4,6)/cc-pVDZ szinten számított energiája az $\text{FCNS} \rightleftharpoons \text{FC(NS)}$ koordináta mentén.

Az $\text{FC(NS)} \rightarrow \text{FCNS}$ átalakulás elméleti vizsgálata esetében nem kaptunk ilyen szép eredményt. Az S_3 állapotból indított szimulációk vagy nem eredményeztek semmilyen változást, vagy $\text{FCNS} \rightarrow \text{FCN} + \text{S}$ disszociációhoz vezettek. Ennek egyik lehetséges okát abban látjuk, hogy az FC(NS) geometriánál nagyon sok gerjesztett felület metszi egymást (3.2.6. ábra), így a gerjesztett molekula megragadhat az FC(NS) szerkezetnél. Emiatt a 8-as szerkezeti pontból is próbáltunk szimulációt indítani, de ezek sem vezettek el a nyílt szerkezethez. Elképzelhető, hogy az $\text{FC(NS)} \rightarrow \text{FCNS}$ átalakulás szimulációjához az FC(NS) geometria közelében az S_3 állapoton felül további elektronállapotokat is figyelembe kell venni. A gyűrűzárásnál szerepe lehet a mátrixnak is. A mátrix megváltoztathatja a különböző felületek közötti csatolás erősségét. Továbbá a mátrixban a molekulák merev Ar-atomokkal vannak körülvéve, ami megakadályozhatja a disszociációt. Ennek, az ún. üregeffektusnak akár olyan következménye is lehet, hogy a disszociáció során keletkező reaktív, ^1S állapotú S-atomok még azelőtt újra reagálnak az FCN-nel, mielőtt azok foszforeszcenciával az alacsonyabb energiájú, nem-reaktív ^3P állapotba kerülnének. (Kísérletileg meggyőződünk arról, hogy az FCN és a ^3P állapotú S-atomok 254 nm-es fény hatására nem reagálnak.) A dolgozat írása közben olyan szimulációk is folynak, amelyeknél az Ar-mátrix üregeffektusát modellezzük.

Az [F, C, N, S]-rendszerrel kapcsolatos vizsgálatokról érdemes még azt is megemlíteni, hogy a szélessávú UV-sugárzás után több, az FCN jeleihez képest jóval kisebb intenzitású sávot is észleltünk az IR spektrumban. Ezek közül az Ar-mátrixban 763 cm^{-1} -nél és a zajtól alig megkülönböztethetően, 2165 cm^{-1} -nél megjelenő sávokat az FSCN 786 és

2139 cm^{-1} -re számított F–S és $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási rezgéseikhez lehet rendelni. A kis intenzitások miatt azonban ez a hozzárendelés bizonytalan volt. Nem sokkal kísérleteink után az $\text{FC}(\text{O})\text{SCN}$ fotolíztermékei között is azonosították az FSCN-t.⁴⁸ Az FSCN-hez egy 775 (F–S nyújtás) és egy 689 cm^{-1} -nél (S–C nyújtás) megjelenő sávot rendeltek. Ez összhangban van az általunk adott asszignációval, mivel a két kísérletben az FSCN mellett más-más molekula



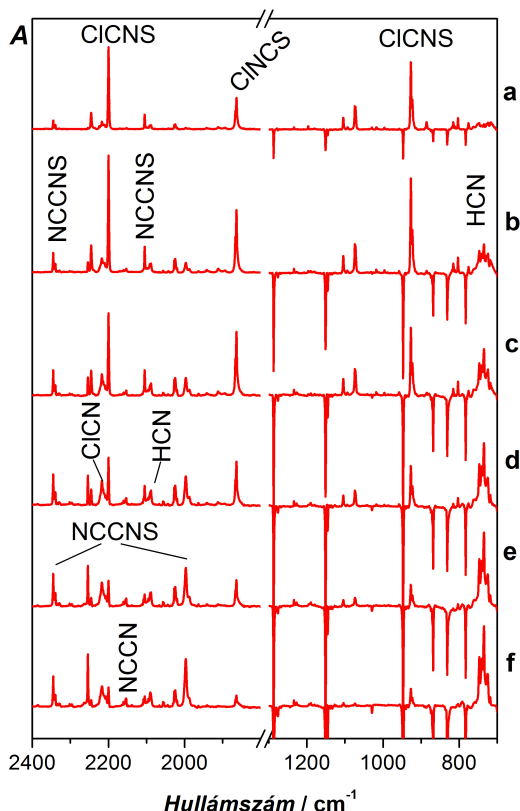
3.2.1. reakcióséma A 3,4-difluoro-1,2,5-tiadiazol fotolízise

található az Ar-rács üregében, ami az F–S nyújtás két kísérlet között észlelt 12 cm^{-1} -es eltérését eredményezheti. Az FCNS előállításával és fotoizomerizációjával kapcsolatos kísérleti észleléseinket a 3.2.1. reakcióséma összegzi.

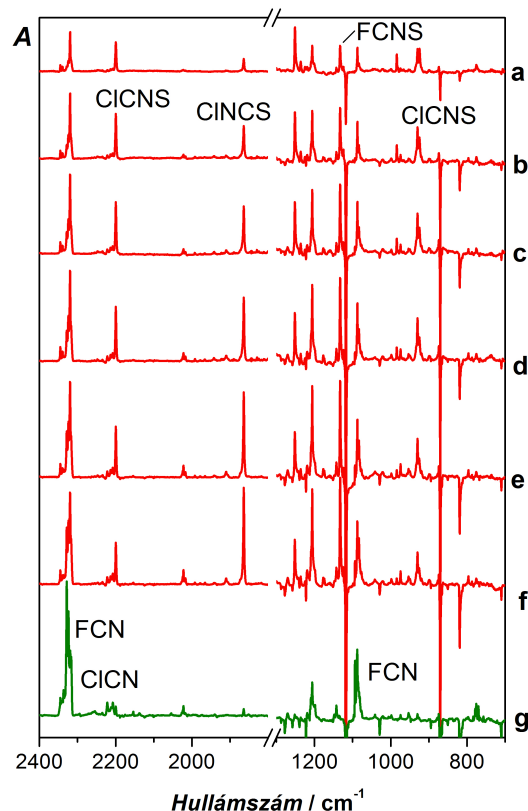
Mivel a 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol kereskedelmi forgalomban is kapható, ezért időrendben először ennek a prekursornak a fotolízisét vizsgáltuk. A fotolízis során végbemenő folyamatokat azonban sokáig nem értettük. Bár a fotolízis során jelentkező kisebb intenzitású sávok között akadnak olyanok, amelyeket máig sem sikerült teljes bizonyossággal azonosítanunk, a fő fotokémiai folyamatokat akkor sikerült tisztáznunk, amikor a 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol fotokémiai bomlását vizsgáltuk. A fotokémiai termékek azonosításában sok segítséget nyújtott a vegyesen szubsztituált 3-kloro-1,2,5-tiadiazol és 3-fluoro-4-kloro-1,2,5-tiadiazol, valamint a 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol fotolízisének tanulmányozása is. Éppen ezért a dolgozatban ezeket a kísérleteket – az eredeti közleményhez^{A58} hasonlóan – együtt tárgyalom.

A prekursorokról felvett MI-UV spektrumokon (3.2.1. ábra) látható, hogy az 1,2,5-tiadiazolok első abszorpciós sávja is 230 és 290 nm közé, míg a 3,5-diklór-1,2,4-tiadiazolé 220 és 260 nm közé esik. Ennek megfelelően a fotolízist a Hg-lámpa 254 nm-es szűrt fényével végeztük.

A vegyületek fotolízise közben felvett IR spektrumok a 3.2.7–11. ábrákon láthatók. (További spektrumokat is közlünk az eredeti közlemény kiegészítő anyagában.) Ezekben az esetekben jóval bonyolultabb fotokémiai bomlási mechanizmusokat észleltünk, mint a korábbi esetekben. Ugyanis már az előzetes elemzésekből is gyorsan kiderült, hogy a prekursorok közvetlen bomlása is több úton megy végbe, és a termékek is tovább alakulnak a besugárzás hatására. A folyamatok teljes megértéséhez ezért időben kellett követni a fotolízis során megjelenő sávok intenzitását, az azonos molekulához tartozó sávokat az intenzitásváltozások közötti korrelációk megfigyelésével tudtuk egymáshoz rendelni.

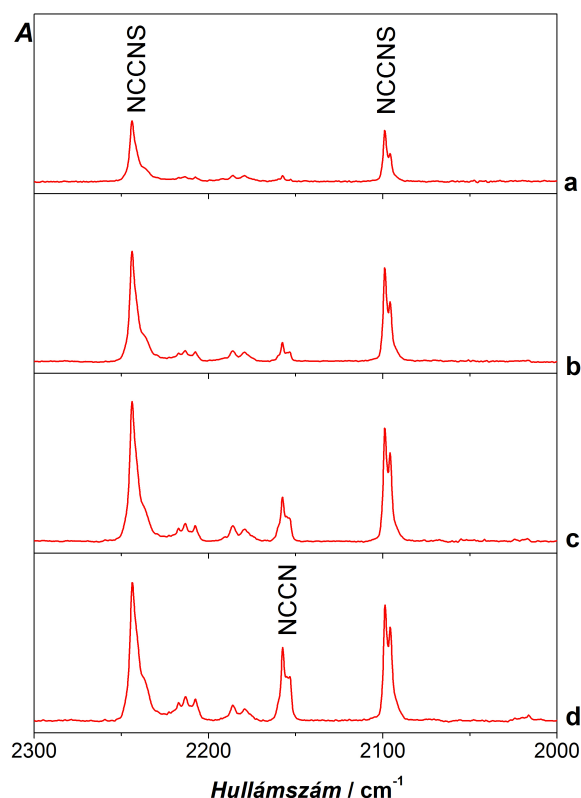


3.2.7. ábra A 3-kloro-1,2,5-tiadiazol 60 (a), 150 (b), 210 (c), 270 (d), 330 (e) és 410 perc (f) 254 nm-en történt fotolízise után és a fotolízis előtt felvett spektrumok különbsége.

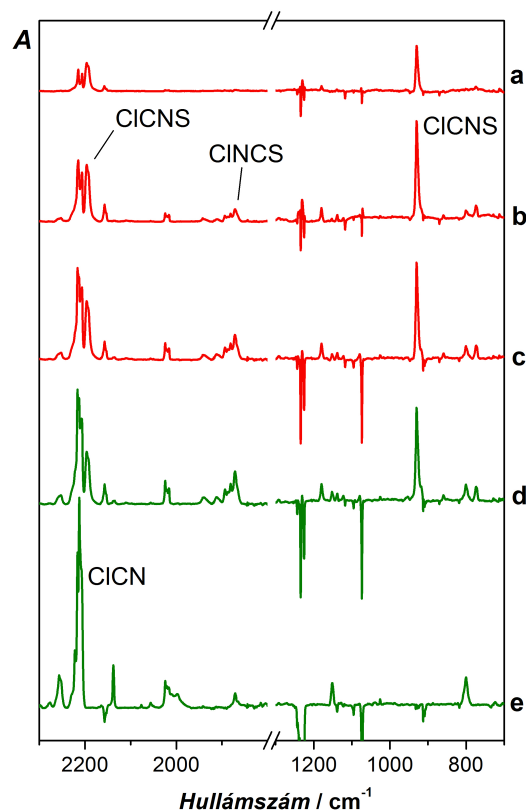


3.2.8. ábra A 3-kloro-4-fluoro-1,2,5-tiadiazol 130 (a), 310(b), 450 (c), 615 (d), 790 (e) és 1000 perc (f) 254 nm-en, valamint további 70 perc szélessávú UV fénnel (g) történt fotolízise után és a fotolízis előtt felvett spektrumok különbsége.

A 3-kloro-1,2,5-tiadiazol, a 3-fluoro-4-kloro-1,2,5-tiadiazol, valamint a 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol fotolízise esetében a 2200 cm^{-1} -nél megjelenő intenzív sáv, valamint a 927 és 923 cm^{-1} -nél üreghatás miatt felhasadt sávpár intenzitása kezdetben nőtt, majd csökkent. A CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten végzett kvantumkémiai számításaink 2163 illetve 916 cm^{-1} -re becslik a lineáris CICNS molekula (anharmonikus) ν_1 és ν_2 rezgési átmenetét. Erre a két rezgési átmenetére a számítások nagy intenzitást (258 és 193 km mol^{-1}), míg a molekula összes többi rezgési átmenetére két nagyságrenddel kisebb intenzitást adtak. Így mind a számítások, mind a korábbi kísérleteink alapján a kísérletek során 2200 , 927 és 923 cm^{-1} -nél észlelt sávokat a CICNS-hez rendelhetjük. Mindhárom esetben jól észlelhetők voltak a társtermékek sávjai is, azaz a 3-kloro-1,2,5-tiadiazol esetében a HCN sávjai (3305 , 2090 és 735 cm^{-1}),³² a 3-fluoro-4-kloro-1,2,5-tiadiazol fotolízisének az FCN sávjai (2324 – 2317 és 1094 – 1083 cm^{-1}),⁴⁹ míg a 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol esetében a ClCN sávjai (2215 és 2206 cm^{-1}).⁵⁰ A 3-fluoro-4-kloro-1,2,5-tiadiazol esetében ugyan kisebb mértékben,



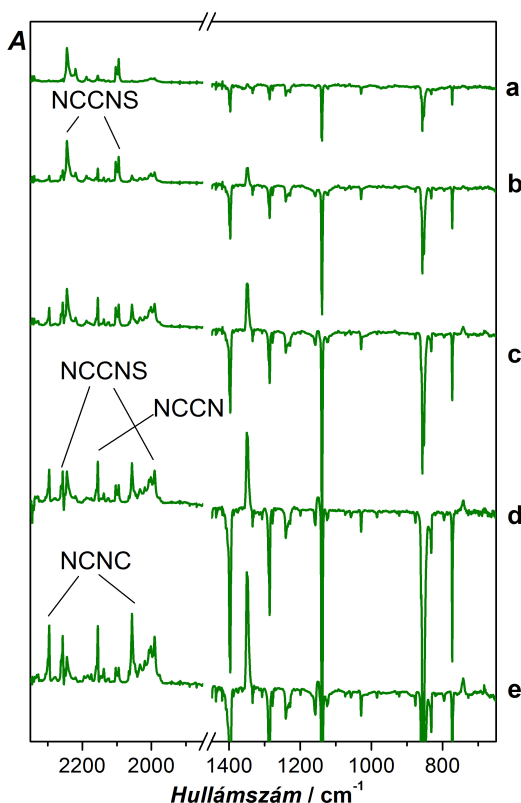
3.2.9. ábra A 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol 150 (a), 300 (b), 600 (c), és 780 perc (d) 280 nm-en történt fotolízise után és a fotolízis előtt felvett spektrumok különbsége.



3.2.10. ábra A 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol 220 (a), 390 (b) és 517 perc (c) 254 nm-en, valamint az ezt követő szélessávú UV fényel történt 35 (d) és 60 (e) perces fotolízise után és a fotolízis előtt felvett spektrumok különbsége.

de a gyűrű másik aszimmetrikus hasadásához tartozó termékek, az FCNS (1132 cm^{-1}) és a ClCN is észlelhetők voltak. A 3-kloro-1,2,5-tiadiazol HCNS + ClCN-re történő bomlása még kisebb mértékben megy végbe, a HCNS nagy moláris elnyelésű sávja csak kis intenzitással jelentkezik $2025/2027\text{ cm}^{-1}$ -nél. Mindhárom prekursor hosszú, 254 nm-es fotolízise esetében a ClCNS elfogyott, míg nagy mennyiségű ClCN keletkezett, mivel a ClCNS ClCN-re és S-atomra bomlott. Fontos megjegyezni, hogy a 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol fotolízise esetében ClCNS keletkezését nem észleltünk.

Mindhárom fenti prekursor esetében egy további sávpárt is észleltünk $1886/1864$, és egyet kisebb intenzitással $613/610\text{ cm}^{-1}$ -nél, amelyek intenzitása együtt változott a 254 nm-es fotolízis során. Ez a sávpár a 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol prekursor fotolízise esetében is észlelhető volt. Megint csak kiváló egyezéssel a kvantumkémiai számításokkal ezeket egyértelműen a ClNCS molekulához rendelhetjük. (Anharmonikus frekvenciaszámítások a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten 1874 illetve 601 cm^{-1} -et adnak a hajlott, síkszerkezetű ClNCS molekula két legintenzívebb sávjára. A többi rezgési átmenet intenzitása egy nagyságrenddel kisebb.) A ClNCS az első egyértelműen azonosított halo-izotiocianát.



3.2.11. ábra A 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol 5 (a), 15 (b), 30 (c), 60 (d) és 120 perc (e) szélessávú UV fényel történt fotolízise után és a fotolízis előtt felvett spektrumok különbsége.

amelynek sávjait valóban észleltük 2800 és 2900 cm^{-1} -nél. (Azért észlelhető több sáv, mert egyrészt a HCl olyan kis molekula, hogy Ar-ban még alacsony hőmérsékleten is tud forogni, így több rezgési-forgási átmenete is megfigyelhető.⁵¹ Másrészt a HCl intermolekuláris kölcsönhatást alakíthat ki az azonos üregben képződő NCCNS-sel.) A 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol esetében a megfelelő társtermék a Cl_2 , ez azonban nem IR aktív, így nem is észleltük. A 3,5-diciano-1,2,4-tiadiazol esetében viszont már a fotolízis elején is, irodalmi értéknek megfelelő helyen,⁵² $2155/2153\text{ cm}^{-1}$ -nél, megfigyelhető volt a megfelelő társtermék, az NCCN.

254 nm -es fotolízis hatására az NCCNS tovább bomlik. Az NCCNS sávjainak intenzitáscsökkenésével párhuzamosan a 2254 és 1197 cm^{-1} -nél levő két sáv intenzitása ugyanolyan mértékben nő. Ezeket gázfázisú irodalmi IR spektrumok^{53,54} alapján az NCNCS-hez rendeltük. A spektrumokban szintén megfigyelhetők voltak, és a fotolízis során végig nőttek az NCCNS bomlástermékének, az NCCN-nek ($2155/2153\text{ cm}^{-1}$), valamint az NCNCS bomlásából származó NCNC-nek (2296 és $2055/2056\text{ cm}^{-1}$)⁵⁴ a sávjai is.

A 3-kloro-1,2,5-tiadiazol fotolízise során 2245 és 2105 cm^{-1} -nél észleltünk olyan további sávpárokat, amelynek az intenzitása együtt változott a fotolízis során. Ezeket a sávokat a kvantumkémiai számításaink alapján, valamint amiatt, hogy ezek a sávok szintén jelentkeztek a 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol és a 3,5-diciano-1,2,4-tiadiazol fotolízise során is, egy korábban nem ismert molekulához, az NCCNS-hez rendeltük. (Anharmonikus frekvenciaszámítások a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten 1874 illetve 601 cm^{-1} -et adnak a lineáris NCCNS molekula két legintenzívebb sávjára. A többi rezgési átmenet intenzitása közel két nagyságrenddel kisebb.) Ezt alátámasztja az is, hogy 3-kloro-1,2,5-tiadiazolból NCCNS kilépés esetében a másik termék a HCl,

3.2.5. táblázat A ClCNS alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^c
ν_1 C $\equiv$ N ny.	2163 (2235)	258 (259)	2200–2193 s
ν_2 N–S ny.	916 (933)	193 (191)	930–923 s
ν_3 C–Cl ny.	501 (483)	5 (6)	nem észlelt
ν_4 CNS h. ^d	337 (346)	0,4 (0,7)	nem észlelt
ν_5 ClCN h. ^d	28 (56)	0,004 (0,1)	nem észlelt

^a Anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben, amelyeket a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus (ezek zárójelben) és CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk. (A számításokban a törzselektronok korrelációját elhanyagoltuk.)

^b CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított harmonikus (és anharmonikus) intenzitások km mol^{-1} -ben.

^c Mivel a különböző kísérletekben a ClCNS mellett különböző melléktermékek jelennek meg ugyanabban az üregben, ezért a pontos hullámszámok kísérletről-kísérletre kissé eltérnek. Emiatt tartományt adtam meg.

^d Erősen csatolt síkon belüli hajlítási módusok.

3.2.6. táblázat A ClNCS alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^c
ν_1 N=C ny.	1874 (1913)	– (697)	1871–1864 s
ν_2 C=S ny.	944 (961)	13 (17)	nem észlelt
ν_3 C–Cl ny.	601 (612)	77 (75)	nem észlelt
ν_4 NCS h.	496 (502)	8 (11)	614–610 m
ν_6 síkon k. torz.	424 (428)	1 (1)	nem észlelt
ν_5 ClNC h.	123 (125)	12 (13)	nem észlelt

^{a-c} Lásd 3.3.5 táblázat lábjegyzeteit.

3.2.7. táblázat Az NCCNS alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^c
ν_1 N $\equiv$ C ny. ^d	2232 (2269)	565 (703)	2244 vs
ν_2 C $\equiv$ N ny. ^d	2086 (2128)	321 (274)	2099, 2096 s
ν_3 C–C ny. ^e	1075 (1093)	81 (95)	nem észlelt
ν_4 N–S ny. ^e	559 (562)	15 (31)	nem észlelt
ν_5 CNS h. ^f	405 (400)	4 (1)	nem észlelt
ν_6 NCC h. ^f	389 (390)	11 (13)	nem észlelt
ν_7 CCN h.	92 (90)	9 (9)	nem észlelt

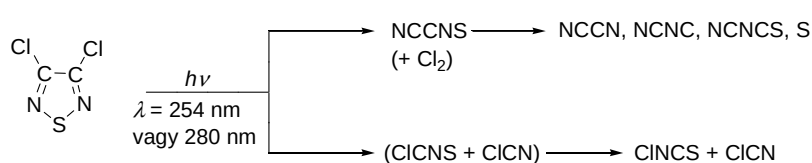
^{a-b} Lásd 3.3.5 táblázat lábjegyzeteit.

^c Mivel az NCCNS mellett másik molekula is képződik ugyanabban az üregben, ezért a táblázatban közölt hullámszámok kissé eltérhetnek az önmagában izolált NCCNS megfelelő hullámszámaiktól.

^{d-f} Erősen csatolt rezgési módusok.

Az ezekben a kísérletekben észlelt három új molekula, azaz a ClCNS, a ClNCS és az NCCNS számított és kísérleti hullámszámértékeit és intenzitásait a 3.2.5–7. táblázatok foglalják össze. A 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol fotolízisét pedig a 3.2.2. reakcióséma mutatja.

A fenti eredményekkel összhangban vannak a fotolízis során felvett MI-UV spektrumok is (3.2.1. ábra). A 3-kloro-1,2,5-tiadiazol, a 3-fluoro-4-kloro-1,2,5-tiadiazol, valamint a 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol esetében a fotolízis elején 210 nm-nél jelent meg egy sáv, amelynek hosszabb fotolízis során csökkent az intenzitása. Az IR spektrumoknál tárgyalt HCN, FCN, ClCN és NCCN molekuláknak nincs elnyelése az általunk vizsgált UV tartományban.^{55–57} Mivel a HNCS és CH₃CNS első



3.2.2. reakcióséma A 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol fotolízisének egyszerűsített sémája.

abszorpció sávja 208, illetve 209 nm-re esik, az FCNS-nél pedig 206 és 350 nm-nél észleltünk az UV spektrumban sávokat, ezért ezt a sávot a ClCNS-

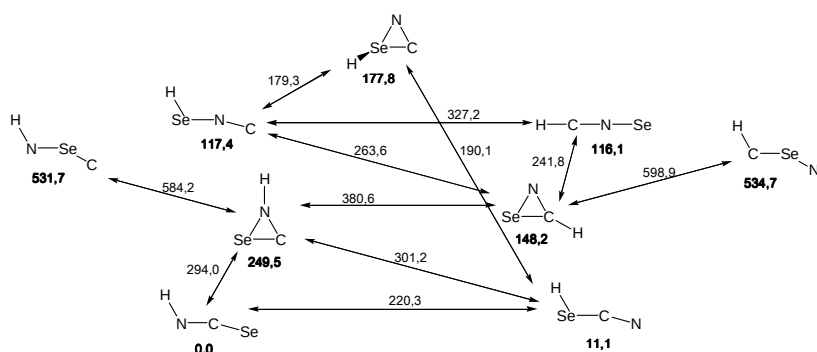
hez lehet rendelni. Ezt a SAC-CI⁵⁸/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ és a TD-B3LYP⁵⁹/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)/aug-cc-pVTZ számításaink is alátámasztják, mivel ezek 197, illetve 207 nm-re becslik a ClCNS intenzív ($f = 0,7$) UV elnyelési sávját. Ezen kívül a SAC-CI és a TD-B3LYP számítások 228 és 212, valamint 259 és 213 nm környékére két másik, kisebb intenzitású ($f = 0,02$ és $0,0005$) sávot is adnak. Ez a kísérleti UV spektrumokon ugyan nem látható egyértelműen, azonban minden bizonnyal ezek a sávok felelősek a ClCNS bomlásáért 254 nm-en.

Az IR spektroszkópai vizsgálatokkal összhangban a 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol fotolízise esetében ClCNS keletkezését nem észleltünk. A ClCNS 210 nm-es sávja helyett azonban megjelent egy kis intenzitású sáv 296 nm-nél. Ez a sáv a ClNCS-hez rendelhető, amelyekre a SAC-CI és a TD-B3LYP számítások 308 és 307 nm-re adnak egy kis intenzitású ($f = 0,05-0,07$) sávot. (A melléktermékként keletkező Cl₂-nek csak nagyon kis intenzitású sávja van 330 nm környékén,⁶⁰ így ennek megjelenését nem várjuk a MI-UV spektrumban.) A 3,4-diciano-1,2,5-tiadiazol fotolízise esetében új sáv megjelenését nem tapasztaltuk. Valószínűleg sem ekkor, sem a 3,4-dikloro-1,2,5-tiadiazol fotolízise során nem keletkezik annyi NCCNS, hogy az UV spektrumban egyértelműen kimutatható legyen. Erre a molekulára a TD-B3LYP számításunk 213 nm-nél adott egy intenzív ($f = 1,3$) sávot. Az NCNCS izomerre pedig a TD-B3LYP számításunk olyan kis intenzitású sávokat jelez ($f = 0,00001$) 271 és 272 nm-re, hogy ezek megjelenését nem is várhatjuk a kísérleti spektrumokban.

Az előző fejezetben leírtakhoz hasonlóan a nitril-szulfidok szélessávú UV-sugárzással történő elbontása, majd a mátrix ezt követő felmelegítése közben minden esetben észleltünk gyengébb vagy erősebb kék színű lumineszcenciát. A lumineszcens fény spektruma független volt attól, hogy melyik nitril-szulfidból indultunk ki. A fény megjelenése ezekben az esetekben is a $2S \rightarrow S_2$ folyamathoz köthető. A 3.1.4. ábrán néhány általunk mért, valamint egy korábban közölt $2S \rightarrow S_2$ lumineszcencia spektrum³³ összehasonlítása látható.

3.3. [H, C, N, Se]-izomerek

A [H, C, N, Se]-rendszerrel jóval kevesebbet foglalkoztak, mint a [H, C, N, O] és a [H, C, N, S] analógjaival. A globális potenciálisenergia-felületét számításokkal sem vizsgálták még. Vizsgálataink előtt csak a rendszer egyetlen izomere, a HNCSe, volt ismert, amelyet AgNCSe és HBr reakciójával állítottak elő.⁶¹ Ezt mikro- és milliméterhullámú spektroszkópiával gázfázisban, illetve IR spektroszkópiával gázfázisban, valamint Ar-mátrixban vizsgálták.^{61–63} Megmutatták, hogy a HNCSe jóval instabilabb vegyület, mint a HNCS. Gázfázisban is, valamint UV-sugárzás hatására gyorsan hidrogén-cianidra és szelénre bomlik. Megemlítendő még, hogy az 1,2,5-szelenadiazol 20 K-es Ar-mátrixban történt 300 nm-es fotolízise során Pedersen és munkatársai 220 és 250 nm között egy új sáv megjelenését észlelték.⁶⁴ Valószínűsítették, hogy ez a sáv a HCNCSe-hez tartozik. Azonban az új speciesről nem sikerült IR spektrumot felvenniük, így nem tudták döntő módon bizonyítani a HCNCSe előállítását.



3.3.1. ábra A [H, C, N, Se]-rendszer izomerei és izomerizációs útjai. Az ábrán feltüntetett relatív energiákat (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ + ZPE B3LYP/aug-cc-pVTZ) kJ mol⁻¹ egységben adtam meg.

A [H, C, N, Se]-rendszerrel kapcsolatos kísérleteink bemutatása előtt érdemes áttekinteni a kvantumkémiai számítások eredményeit.^{A55} Részben annak érdekében, hogy megállapítsuk, hogy a [H, C, N, Se]-izomerek közül várhatóan melyeket lehet előállítani, másrészt azért, hogy a spektroszkópiai tulajdonságaikat, kimutathatóságukat előre jelezzük. B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten 9 minimumot találtunk az alapállapotú szinglet PES-en (3.3.1. ábra és 3.2.1. táblázat). Ezek megegyeznek az O- és S-analógoknál talált izomerekkel,^{17,65–67} azaz – energia szerint növekvő sorrendben: HNCSe, HSeCN, HCNCSe, HSeNC, HC(NSe), HSe(CN), HN(CSe), HNCSeN és HCSeN. A nagy-energiájú HCSeN izomert leszámítva a másik 8 minimum szerkezetet a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ felületen is megtaláltuk. A kilenc izomer közül a HCNCSe lineáris, a HSe(CN) C₁ szimmetriájú, az összes többi síkszerkezetű molekula (3.3.2. táblázat). Összehasonlítva a S-analóg molekulákkal,¹⁷ elmondható, hogy a Se–X (X=H, C és N) kötéshossz 8–12%-kal hosszabb, mint a megfelelő S–X kötés, de ezt leszámítva szinte

3.3.1. táblázat A [H, C, N, Se]-rendszer izomereinek, nyeregponjtjainak és fragmentációs párjainak relatív energiája kJ mol⁻¹-ben.

Szerkezet	B3LYP//B3LYP ^a	CCSD(T)//B3LYP ^b	CCSD(T)//CCSD(T) ^c
<i>Izomerek</i>			
HNCSe	0,0	0,0	0,0
HSeCN	36,7	11,1	16,9
HCNSe	116,3	116,1	115,9
HSeNC	140,4	117,4	125,5
HC(SeN)	166,7	148,2	147,3
HSe(NC)	200,3	177,8	187,7
HN(SeC)	262,5	249,5	250,8
HNSeC	574,2	531,7	536,8
HCSen	611,2	534,7	
<i>Nyeregponjtok</i>			
HSeNC – HSe(CN)	200,7	179,3	
HSeCN – HSe(CN)	211,7	190,1	
HSeCN – HNCSe	230,2	220,3	
HCNSe – HC(NSe)	249,7	241,8	
HSeNC – HC(NSe)	282,0	263,6	
HNCSe – HN(CSe)	296,3	294,0	
HSeCN – HN(CSe)	315,7	301,2	
HSeNC – HCNSe	335,4	372,2	
HN(CSe) – HC(NSe)	398,0	380,6	
HNSeC – HN(SeC)	628,4	584,2	
HCSen – HC(SeN)	658,9	598,9	
<i>Fragmentációs párok</i>			
Se(³ P)+HCN(¹ Σ ⁺)	199,6	186,0	
Se(³ P)+HNC(¹ Σ ⁺)	256,2	245,7	
Se(¹ S)+HCN(¹ Σ ⁺)	343,5	305,4	
H(² S)+NCSe(² Π)	339,6	327,9	
Se(¹ S)+HNC(¹ Σ ⁺)	400,1	365,1	
HSe(² Π)+CN(² Σ ⁺)	413,4	391,9	
H(² S)+CNSe(² Π)	442,3	435,8	
HN(³ Σ ⁻)+SeC(¹ Σ ⁺)	543,9	510,7	

^a ΔE (B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ) + ΔZPE (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

^b ΔE (FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ) + ΔZPE (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

^c ΔE (FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) + ΔE_{Relativisztikus} (MVD2 FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) + ΔZPE (FC CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus + FC CCSD(T)/aug-cc-pVDZ anharmonikus).

minden kötэшossz és kötэшszög megegyezik a S- és Se-analógokban. Csak a HNSC/HNSeC és a HCSN/HCSen kötэшszögei között mutatkozik mintegy 8°-os eltérés, a többi kötэшszög 2°-on belül megegyezik.

Nemcsak az izomerek szerkezete, de az izomerek energia szerinti sorrendje is megegyezik a [H, C, N, X]-rendszerekben. A legkisebb és a legnagyobb energiájú izomerek közötti energiakülönbség is nagyjából azonos a három rendszerben; az irodalomból ismert,

illetve a Se-analógokra általunk végzett legmagasabb szintű számítások az O, S, és Se-analógok esetében erre rendre 553, 522 és 535 kJ mol⁻¹-t adtak.^{17,66,67} Mindez nem mondható el a legkisebb energiájú négy izomerre. A HNCX és a NXNC között az energiakülönbség az O → Se irányában csökken: $\Delta E(X=O) \approx 350$ kJ mol⁻¹, $\Delta E(X=S) \approx 150$ kJ mol⁻¹ és $\Delta E(X=Se) \approx 125$ kJ mol⁻¹.

A kilenc szinglet [H, C, N, Se]-izomer közül a HSe(CN) metastabil, 1–2, illetve

3.3.2. táblázat A szinglet [H, C, N, Se]-izomerek számított^a szerkezete.

HXYZ ^b	HNCSe	HSeCN	HCNSe	HSeNC	HNSeC	HCSen
r_e (HX)	1,005	1,462	1,065	1,462	1,029	1,092
r_e (XY)	1,205	1,843	1,164	1,811	1,759	1,731
r_e (YZ)	1,721	1,167	1,782	1,184	1,725	1,635
α_e (HXY)	133,2	92,50	180,0	93,16	103,5	115,3
α_e (XYZ)	173,9	176,8	180,0	174,6	141,3	146,6
δ_e (HXYZ)	180,0	180,0		180,0	180,0	180,0
μ_e	2,088	3,618	4,279	3,592	1,943	2,767
A_e	1133,172	237,676	-	235,658	75,128	106,766
B_e	3,926	3,918	4,007	4,270	6,741	6,911
C_e	3,913	3,854	-	4,194	6,186	6,491
A_0	1240,453	236,315	-	235,789	86,640	
B_0	3,914	3,913	4,012	4,267	6,736	
C_0	3,898	3,846	-	4,187	6,137	
HX(YZ) ^b	HC(NSe)	HSe(CN)	HN(CSe)			
r_e (HX)	1,082	1,464	1,011			
r_e (XY)	1,242	2,186	1,253			
r_e (YZ)	2,110	1,225	2,157			
r_e (XZ)	1,907	1,983	1,946			
α_e (HXY)	138,3	94,48	140,5			
α_e (XYZ)	63,26	64,03	63,23			
α_e (XZY)	35,55	82,44	35,08			
δ_e (HXYZ)	180,0	91,38	180,0			
μ_e	2,325	2,542	2,849			
A_e	41,825	45,237	42,278			
B_e	6,618	6,203	6,453			
C_e	5,714	5,714	5,598			
A_0	41,713	45,641	42,073			
B_0	6,582	6,108	6,433			
C_0	5,675	5,629	5,571			

^a A HCSeN esetében B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten, míg az összes többinél CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten kapott szerkezet.

^b A kötéstávolságok (r_e) Ångstromben, a kötésszögek (α_e) fokban, a dipólusmomentumok (μ_e) Debye-ban, a rotációs állandók (A_e , B_e , C_e , A_0 , B_0 , and C_0) GHz-ben vannak feltüntetve. Az A_0 – A_e , a B_0 – B_e és a C_0 – C_e értékeket CCSD(T)/aug-cc-pVDZ szinten számítottuk.

$\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ magasságú gáton keresztül HSeNC, illetve HSeCN izomerré tud alakulni (3.3.1. ábra). Ez még 8 K hőmérsékletű nemesgáz mátrixban is olyan rövid élettartamot jelent, amelyet hagyományos spektroszkópai módszerekkel nem lehet megmérni. A HCSeN és a HNSeC izomerek pedig termodinamikailag rendkívül kedvezőtlen szerkezetek; több ezekből levezethető fragmentációs pár is alacsonyabb energiájú, mint ez a két szerkezet. Ennek következtében ezeknek az izomereknek a generálása nagy valószínűséggel nem lehetséges a mikrohullámú spektroszkópiában gyakran alkalmazott elektromos kisüléssel. Fotokémiai generálásuk is nehézkes, mivel pusztán az energiájukat tekintve 220 nm-esnél nagyobb hullámhosszú fény besugárzására nem várható képződésük a legkisebb energiájú HNCSe izomerből. A triplet izomerek mind magasabb energiájúak, mint a négy alacsony energiájú nyíltláncú szinglet izomer. B3LYP/aug-cc-pVTZ számításaink szerint a termodinamikailag legstabilabb HC(N)(Se) (azaz C-centrummal rendelkező, elágazó) triplet izomer is mintegy 215 kJ mol^{-1} -al nagyobb energiájú, mint a szinglet HNCSe izomer. Mivel a Se-hez hasonló nehézatomot tartalmazó molekulák esetében általában jelentős a szinglet-triplet csatolás, ezért a triplet izomerek is valószínűleg olyan rövid élettartamúak, hogy hagyományos IR spektroszkópiával nem figyelhetők meg. (Ugyanakkor a triplet állapotoknak valószínűleg fontos szerepe lehet a fotoizomerizációs reakciókban.) Összefoglalva, a számítások szerint várhatóan a HNCSe, HSeCN, HCSeN, HSeNC, HC(NSe) és a HN(CSe) izomerek állíthatók elő és figyelhetők meg nem-ultragyors spektroszkópai módszerekkel. A számítások arra is rámutattak, hogy a [H, C, N, Se]-rendszer izomerei termodinamikailag kevésbé stabilak, mint a S-analógok. Például a $\text{HCNX} \rightarrow \text{HCN} + \text{X}$ disszociációs energia 250, illetve 186 kJ mol^{-1} X=S-re,¹⁷ illetve Se-re. Ez a [H, C, N, Se]-izomerek vizsgálatát a [H, C, N, S]-rendszerekhez viszonyítva nagyobb kihívássá teszi.

A kísérletek előtt érdemes megvizsgálni azt is, hogy milyen spektroszkópai módszerekkel érdemes a különböző izomereket azonosítani. A korábban már vizsgált HNCSe-hez hasonlóan az összes többi szinglet [H, C, N, Se]-izomernek viszonylag nagy a dipólusmomentuma, így ezek a molekulák várhatóan mind jól azonosíthatók mikrohullámú spektroszkópiával. Az általunk használt módszerek közül az IR spektroszkópia kiválóan alkalmas a HNCSe és a HCSeN kimutatására, mivel számításaink szerint ezeknek több alaprezgése is nagy moláris elnyelésű (3.3.3. táblázat). (Ezek közül a HNCSe-t már korábban is vizsgálták MI-IR módszerrel.) A többi izomer közül a HN(CSe)-re kettő, míg a HSeNC-re egy közepes, és több közepes-kis intenzitású sávot jeleznek a számítások, így ezek nehezebben, de szintén megfigyelhetők IR spektroszkópia segítségével. Ezzel ellentétben a HSeCN-nek, a HC(NSe)-nek, valamint a metastabil HSe(CN)-nek is csak nagyon kicsi

3.3.3. táblázat A szinglet [H, C, N, Se]-izomerek alaprezgéseinek hullámszáma,^a valamint IR^b és Raman intenzitása.^c

HNCSe (C _s)		HSeCN (C _s)		HCNSe (C _{∞v})	
3517 (273) [100]	v ₁ NH ny.	2365 (0,7) [179]	v ₁ SeH ny.	3295 (382) [25]	v ₁ CH ny.
1950 (760) [88]	v ₂ NC ny.	2172 (0,9) [201]	v ₂ CN ny.	2014 (370)[520]	v ₂ CN ny.
641 (21) [235]	v ₃ SeC ny.	847 (8,2) [59]	v ₃ HSeC h.	513 (38) [98]	v ₃ NSe ny.
533 (406) [78]	v ₄ HNC h.	522 (3,3) [86]	v ₄ SeC ny.	422 (35) [113]	v ₄ HCN h.
463 (9) [2,9]	v ₆ NCSe h.	351 (0,7) [20]	v ₆ SeCN h.	360 (21) [11]	v ₅ CNSe h.
437 (93) [5,1]	v ₅ NCSe h.	297 (2,7) [71]	v ₅ HSeC h.		
HNCSe (C _s)		HC(NSe) (C _s)		HN(CSe) (C _s)	
2363 (3,3) [197]	v ₁ SeH ny.	3069 (7,7) [133]	v ₁ CH ny.	3425 (148) [98]	v ₁ NH ny.
2056 (175) [204]	v ₂ CN ny.	1651 (13) [74]	v ₂ CN ny.	1583 (46) [62]	v ₂ CN ny.
877 (9,9) [68]	v ₃ HSeN h.	979 (42) [31]	v ₃ HCN h.	901 (39) [53]	v ₃ HNC h.
552 (17) [151]	v ₄ SeN ny.	759 (21) [15]	v ₆ HCN h.	485 (5,3) [114]	v ₄ SeN ny.
246 (0,3) [54]	v ₆ HSeN h.	579 (24) [161]	v ₄ SeC ny.	409 (85) [91]	v ₆ HNC h.
202 (0,1) [123]	v ₅ HSeN h.	396 (11) [295]	v ₅ SeN ny.	358 (4,7) [412]	v ₅ SeC ny.
HSe(CN) (C ₁)					
		2414 (8,0) [177]	v ₁ SeH ny.		
		1764 (15) [117]	v ₂ CN ny.		
		818 (2,0) [81]	v ₃ HSe(CN) h.		
		470 (11) [90]	v ₄ SeN ny.		
		330 (4,9) [43]	v ₅ HCN h.		
		238 (1,7) [68]	v ₆ SeC ny.		

^a A HSe(CN) kivételével CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok CCSD(T)/aug-cc-pVDZ anharmonikus korrekcióval; a HSe(CN)-re anharmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVDZ hullámszámok; cm⁻¹-ben.

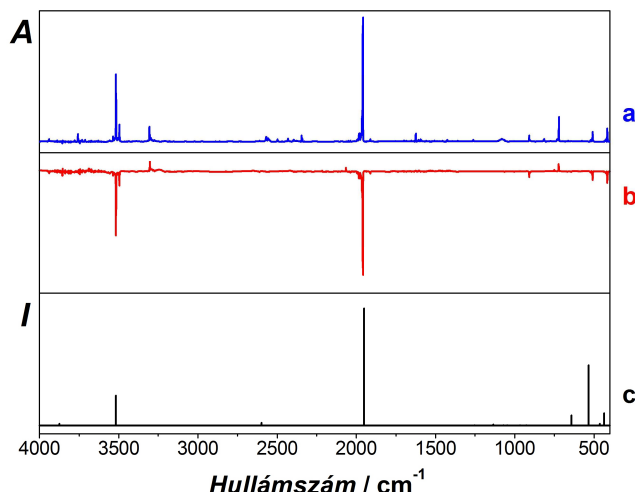
^b A harmonikus CCSD(T)/aug-cc-pVTZ IR intenzitásokat km mol⁻¹ egységben a zárójelben tüntettem fel.

^c A relatív Raman intenzitásokat harmonikus közelítésben, B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten, Å⁴/amu egységben a szögletes zárójelben adtam meg.

intenzitású rezgési átmenetei vannak, ezeket IR spektroszkópiával várhatóan nagy koncentrációban is csak nehezen, vagy egyáltalán nem lehet kimutatni. Az abszorpciós IR átmenetekkel szemben a különböző izomerek rezgési átmeneteinek Raman intenzitása egyenletesebben oszlik el (3.3.3. táblázat). A Raman intenzitások ugyan nem kiugróan nagyok, de nagyságrendileg hasonló koncentrációban mutatható ki minden izomer.

A mikrohullámú, IR és Raman spektroszkópiával ellentétben az UV spektroszkópia általában nem szolgál annyi információval, hogy az UV spektrum alapján egy új molekula bizonyosan azonosítható legyen. Az UV spektrumok számítása azonban nemcsak az azonosítás miatt fontos, hanem – még abban az esetben is, ha a mechanizmus nem ismert – útmutatást is adhat, hogy egy molekula fotokémiai bontását vagy átalakítását milyen hullámhosszon érdemes végezni. Segíthet megmutatni azt is, hogy a lehetséges termékek (pl. az új izomerek) milyen hullámhosszú fénnel szemben stabilak, azaz biztosan nem nyelik el

azt, és így nem bomlanak tovább. EOMEE-CCSD/aug-cc-pVTZ számításaink szerint a négy alacsonyenergiájú nyílt láncú izomer közül kettőnek van viszonylag intenzív elnyelése 215 nm fölött. Mivel a számítások szerint a HNCSe-nek 264 nm, míg a HCNCSe-nek 234 nm körül várható elnyelési sávja, ezért a S-analógok alapján feltételezhető,^{23,A37} hogy a HNCSe kb. 240–260 nm-en történő fotolízisével generálható a HSeCN és a HSeNC, az 1,2,5-szelenadiazol 250 nm-nél nagyobb hullámhossznál jelentkező (lásd lentebb) sávjának besugárzásával pedig a negyedik kisenergiájú nyílt izomer, a HCNCSe állítható elő.



3.3.2. ábra Az AgNCSe felett átvezetett HBr/Ar keverék 8 K-es ablakra való kifagyasztásával készült mátrix IR spektruma (a), a mátrix 15 órás 254 nm történt fotolízise után és a fotolízis előtt felvett IR spektrumnak a különbsége (b), valamint a HNCSe számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok CCSD/aug-cc-pVDZ anharmonikus korrekciókkal) IR spektruma (c).

3.3.4. táblázat A HNCSe és a DNCSe Ar-mátrixban észlelt IR sávjai^a és ezek asszignációja.

Asszignáció	HNCSe	DNCSe
ν_1	3516,5; 3494,9 s ^{b,c}	2639,4 m
$\nu_2 + \nu_3$	2609,6 w	
ν_2	1958,4, 1962,5 vs ^{b,c}	1915,0, 1909,2 s ^b
$2\nu_4$	1064,8 vw	
$2\nu_5 / 2\nu_6$ ^d	908,1, 899,8 w ^b	
$\nu_4 + \nu_5$	1003,2 vw	
ν_3	644,7, 642,0 w ^b	
ν_4	508,0 m	
ν_5	415,6 m ^b	

^a A hullámszámok cm⁻¹-ben vannak megadva.

^b Üregfelhasadás miatt több sáv jelenik meg.

^c További kisebb sávok is megjelennek.

^d Bizonytalan asszignáció.

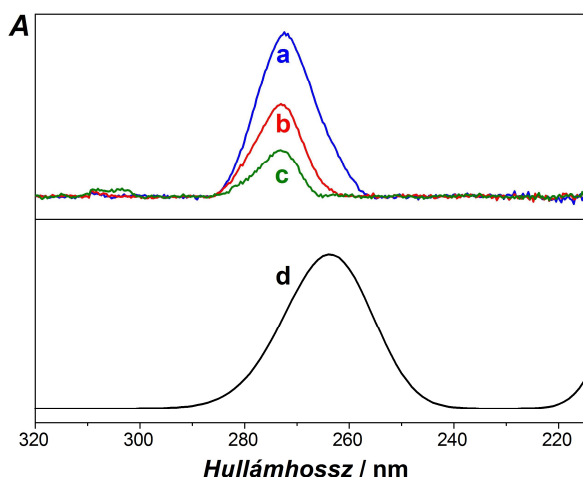
Ahogy arról a bevezetőben már szó volt, a HNCSe-t már korábban is vizsgálták.^{61–63} Előállítására és mátrixban való kifagyasztására az irodalomból ismert módszert, az AgNCSe és a HBr heterogén fázisú reakcióját használtuk.^{A55} A reakcióban a HBr-t 500-szoros mennyiségű argonnal kevertük, ezt AgNCSe felett vezettük át, majd a reakciótermékeket közvetlenül a mátrixizolációs berendezés 8 K-re hűtött CsI ablakára (IR mérésekhez), illetve 18 K-re hűtött NaCl ablakára (UV mérésekhez) fagyasztottuk ki. A termékekről felvett MI-IR spektrum (3.3.2. ábra) 3516,5 és 1958,4 cm⁻¹-nél található két legintenzívebb sávja, jó egyezésben a korábbi spektrumokkal és a számításainkkal, egyértelműen a HNCSe ν_1 és ν_2 rezgési módusához rendelhető (3.3.4. táblázat). Szintén egyértelmű, és a korábbi asszignációval⁶² megegyezik, a kevésbé intenzív 508,0 és 415,6 cm⁻¹-nél

jelentkező két sáv hozzárendelése a ν_4 és a ν_5 alaprezgésekhez. Azonban ellentétben a korábbi vizsgálatokkal⁶² a ν_3 alaprezgést egy $642,0\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávhoz rendeltük, mivel a korábban közölt $617,6\text{ cm}^{-1}$ -nél annak ellenére sem észleltünk semmit, hogy MI-IR spektrumaink jelentősen jobb jel/zaj viszonyúak, mint a korábban közölt spektrumok. Az alaprezgések közül kizárólag a ν_6 -os síkból kitérő alaprezgést nem észleltük, amelynek a számítások szerint is nagyon kicsi az intenzitása. Érdemes megjegyezni, hogy nemcsak az alaprezgések számított hullámszáma, de a ν_4 -es módus kivételével ezek számított intenzitása is kiválóan egyezik a kísérleti eredményekkel. A ν_4 -es rezgés intenzitását mintegy kettes faktorial túlbecsli a számítás.

A kiváló jel/zaj viszonyú spektrumok és a HNCSe-re végzett anharmonikus rezgési számításaink lehetővé teszik, hogy néhány, korábban még nem azonosított, felharmonikus és kombinációs rezgést is azonosítsunk (3.3.4. táblázat). Ezek közül egyedül a $908,1\text{ cm}^{-1}$ -es sáv azonosítása bizonytalan. Vogt és Winnewisser ezt a sávot $2\nu_5$ -höz rendelte.⁶² Számításaink a $2\nu_5$ felharmonikust $875,8\text{ cm}^{-1}$ -re becslik, a sáv becsült relatív intenzitása azonban jóval kisebb, mint ahogy azt kísérletileg észleltük. Valószínűbbnek tűnik, hogy ez a sáv a számítások által $928,2\text{ cm}^{-1}$ -re, és valamivel nagyobb intenzitásúra becsült $2\nu_6$ síkból kitérő deformációs rezgéshez tartozik. A számítások által alulbecsült intenzitás valószínűleg azzal magyarázható, hogy a molekula kvázilineáris, e koordináta mentén a PES összetett polinom függvényvel írható le.

A spektrumban észlelt többi, számottevő intenzitású sáv mind irodalmi adatok, mind saját, független mérések alapján az elreagálatlan HBr-hoz ($2556,2$; $2549,6$; $2496,6\text{ cm}^{-1}$),⁶⁸ a bomlástermékként megjelenő HCN-hoz ($3305,4$ és $720,9\text{ cm}^{-1}$),³² valamint víz- ($3853,3$; $3756,6$; $3573,9$; $1624,1$; $1608,3$ és $1593,1\text{ cm}^{-1}$) és CO_2 -szennyezéshez ($2345,0$; $2339,3$; $663,5$ és $661,9\text{ cm}^{-1}$) rendelhetők. A többi azonosítatlan sáv intenzitása a HNCSe kombinációs sávjaival összemérhető, vagy azoknál kisebb volt. (Lásd az eredeti közlemény kiegészítő anyagát).

A DNCSe előállításához szükséges DBr-gázt PBr_3 és D_2O reakciójával, majd a gázelegy P_2O_5 -tel történő vízmentesítésével állítottunk elő. Annak ellenére, hogy a gázfázisú IR méréseink alapján ez a gáz kb. 67% HBr mellett 33%-ban tartalmazott DBr-t, még a rendszer ezzel a gázeleggyel történő többszöri átmosása után is egy nagyságrenddel kevesebb DNCSe-t kaptunk, mint HNCSe-t. (Vogt és Winnewisser is próbálkozott a DNCSe spektroszkópiai detektálásával, de a készüléken megtapadó H és a DNCSe D-atomjának gyors cseréje miatt nem jártak sikerrel.⁶²) A spektrumokban a DNCSe két legintenzívebb sávját tudtuk kimutatni $2639,4\text{ cm}^{-1}$ -nél (ν_1) és $1909,2\text{ cm}^{-1}$ -nél (ν_2). (A spektrumok az eredeti



3.3.3. ábra Az AgNCSe felett átvezetett HBr/Ar keverék 18 K-es ablakra való kifagyasztásával készült mátrix UV spektruma (a), 15 óra 254 nm-en történt fotolízis után felvett spektrum (b), további 30 perc szünetlen, szélessávú UV fotolízis után felvett spektrum (c), valamint a HNCSe számított (EOMEE-CCSD/aug-cc-pVTZ) UV spektruma (d). (A számított spektrumnál a sávot a vertikális gerjesztés pozíciójába, számított intenzitásnak megfelelő nagyságú, és a kísérleti sávokkal nagyjából megegyező szélességű Gauss-függvénnyel modelleztük.)

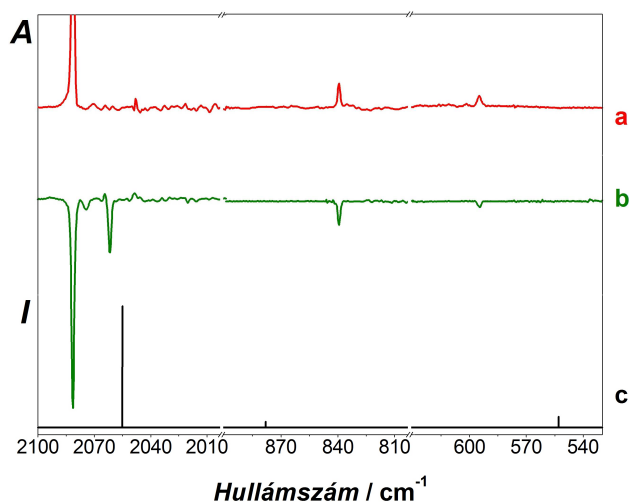
Az Ar-ban kifagyasztott HNCSe-t ennél a sávjánál, 254 nm-nél besugározva a sáv intenzitásának csökkenését észleltük (3.3.3. ábra). Bár ezzel párhuzamosan a 215 nm alatti UV tartományban intenzitásnövekedést láttunk, de ez nemcsak új izomerek megjelenésével, hanem a besugárzás hatására megnövekedő szórással is magyarázható. Azonban egyértelmű bizonyítékkal szolgáltak a fotoizomerizációra az IR spektrumok (3.3.2. és 3.3.4. ábrák).

254 nm-es besugárzás hatására az összes HNCSe-hez rendelt sáv intenzitása azonos ütemben csökkent (3.3.2. és 3.3.4. ábrák), ami alátámasztja ezeknek a HNCSe-hez való hozzárendelését. A kísérlet során az eredeti, besugározatlan spektrumban észlelt sávok közül a HCN sávjainak intenzitása jól láthatóan növekedett. Ezen kívül csak a HBr-hez rendelték és egy $2038,0\text{ cm}^{-1}$ -nél található, gyenge, azonosítatlan sáv intenzitása változott meg kis mértékben. Megjelentek viszont a spektrumban olyan sávok is, amelyek kezdetben nem voltak észlelhetők. (E sávok részletes listája megtalálható az eredeti közlemény kiegészítő anyagában.)

A fotolízis során újonnan megjelenő sávok közül a $2065,2\text{ cm}^{-1}$ -nél található legintenzívebb, valamint a $839,8$ és $595,3\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenők intenzitása azonos mértékben változott. Ezeket kiváló egyezésben a számított hullámszámokkal és relatív intenzitásokkal a HSeNC ν_2 , ν_3 , és ν_4 alaprezgéseikhez lehet rendelni. A többi alaprezgésnek közel nulla a számított intenzitása, így ezek megjelenése nem várható a spektrumban. A hozzárendelést

közleményben megtalálhatók.) Ezek a HNCSe megfelelő sávjaihoz képest – kellően jó egyezéssel a számított -959 és -50 cm^{-1} izotópeltolódással – $877,1$ és $49,2\text{ cm}^{-1}$ -rel kisebb hullámszámmal jelentkeznek.

Az IR spektrumok mellett a mért és a számított (EOMEE-CCSD/aug-cc-pVTZ) vertikális gerjesztési energiák is nagyon jó egyezést mutatnak (3.3.3. ábra). A MI-UV spektrumban észlelt sáv maximumához tartozó hullámhossz és a HNCSe számított vertikális $\tilde{B}(A') \leftarrow \tilde{X}(A')$ gerjesztési energiája közötti különbség mindössze 9,0 nm.



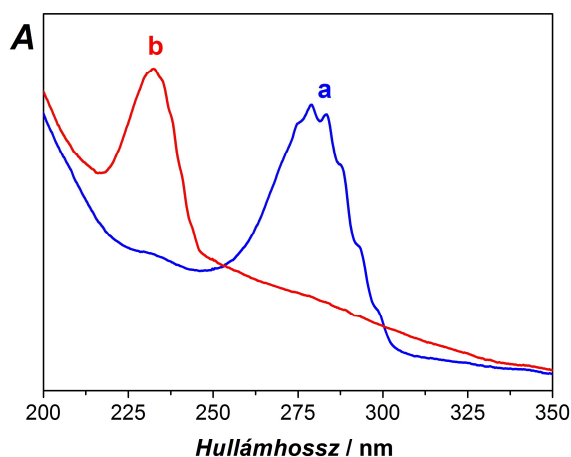
3.3.4. ábra Az AgNCSe felett átvezetett HBr/Ar keverék 8 K-es ablakra való kifagyasztásával készült mátrix 15 órás 254 nm történt fotolízise után és a fotolízis előtt felvett IR spektrumnak a különbsége (a), további 115 perc szélessávú UV fényel végzett fotolízis után és előtt felvett IR spektrumok különbsége (b), valamint a HSeNC számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok CCSD/aug-cc-pVDZ anharmonikus korrekciókkal) IR spektruma.

eltolódás $<1 \text{ cm}^{-1}$, így ezeket kísérleteinkben nem tudtuk feloldani a nagyobb mennyiségben jelenlevő HSeNC sávjaitól; a ν_1 rezgés pedig olyan kis intenzitású, hogy már a HSeNC-re sem észleltük.) Mind a HSeNC-hez, mind a DSeNC-hez rendelt sávok eltűnnek szélessávú UV-sugárzás hatására, amely szintén megerősíti a HSeNC azonosítását.

Mivel a HNCS-sel végzett hasonló kísérletekben a HSNC mellett egyértelműen keletkezett HSCN is,²³ így nagy valószínűséggel kísérleteink során is képződött HSeCN. Ezt minden bizonnyal csak kis moláris abszorpciója miatt nem észleltük az IR spektrumokban. Megpróbáltuk a HSeCN-t Raman spektroszkópiával is azonosítani, de sajnos a mátrixizolációs kísérleteinkhez rendelkezésre álló FT-Raman berendezés már a kiindulási HNCS izomer spektrumának felvételéhez sem volt elég érzékeny.

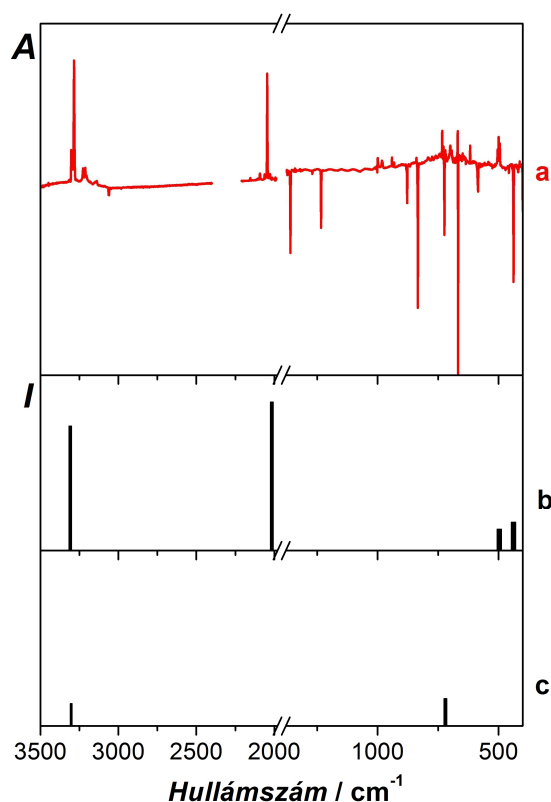
A [H, C, N, Se]-rendszer egy másik nyíltláncú izomerét, a HCNCSe-t, a HCNS generálására alkalmazott módszerrel állítottuk elő, azaz 1,2,5-szelenadiazol fotolízisével.^{A47} Pedersen és munkatársai 20 K-en végzett hasonló vizsgálataikhoz⁶⁴ képest a fotolízist alacsonyabb hőmérsékleten, 8 K-en végeztük. 8 K-en a kismolekulák, pl. O_2 , H_2O diffúziója teljesen gátolt, így az esetleges bimolekulás reakciókat is ki lehet küszöbölni. A fotolízishez sem a Pedersen és munkatársai által alkalmazott 300 nm-es,⁶⁴ hanem 254 és 280 nm-es

alátámasztja az, hogy a DNCSe-t is tartalmazó mátrix 254 nm-es besugárzása során csak egy olyan új, számottevőbb intenzitású sáv jelent meg a spektrumban, ami a tiszta HNCS-e-t tartalmazó besugárzott, és a besugározatlan DNCSe-t tartalmazó mátrixban sem volt észlelhető. Ezt a sávot $588,7 \text{ cm}^{-1}$ -nél észleltük, amely a ν_3 -as alaprezgéshez rendelt sávhoz képest 251 cm^{-1} -gyel kisebb hullámszámnál jelentkezik. Ez kiváló egyezésben van a HSeNC/DSeNC erre a rezgési módusára számított -240 cm^{-1} -es izotóptolódásával. (A ν_2 -es és a ν_4 -es alaprezgésekre számított izotóptolódás $<1 \text{ cm}^{-1}$, így ezeket kísérleteinkben nem tudtuk feloldani a nagyobb mennyiségben jelenlevő HSeNC sávjaitól; a ν_1 rezgés pedig olyan kis intenzitású, hogy már a HSeNC-re sem észleltük.) Mind a HSeNC-hez, mind a DSeNC-hez rendelt sávok eltűnnek szélessávú UV-sugárzás hatására, amely szintén megerősíti a HSeNC azonosítását.



3.3.5. ábra 1,2,5-selenadiazol MI-UV spektruma (a) Ar-mátrixban, és a 10 perc 280 nm-es fotolízis után felvett MI-UV spektrum (b).

és munkatársai által észlelt⁶⁴ sávval. Mindkét hullámhossznál a sáv intenzitása kezdetben nőtt, majd csökkent a fotolízis során. A higanygőz lámpa szűretlen, szélessávú UV-



3.3.6. ábra A 8 K-es Ar-mátrixba fagyasztott 1,2,5-selenadiazol 30 perc 280 nm-en végzett fotolízise előtt és után felvett IR spektrumainak különbsége (a), a HCNSe számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal) IR spektruma, valamint a HCN spektruma kísérleti hullámszámokkal, számított intenzitásokkal (c).

fotolízist alkalmaztunk. Ezt a választást az indokolja, hogy a 1,2,5-selenadiazol legkisebb energiájú abszorpciós sávja Ar-mátrixban hozzávetőleg 250 és 300 nm közé esik (3.3.5. ábra).

Mind a 254 nm-es, mind a 280 nm-es besugárzás hatására a prekursor bomlását, és ezzel egyidejűleg a MI-UV spektrumban egy új sáv megjelenését észleltük 210 és 250 nm között. Ez a sáv pozíciójában és alakjában is megegyezik a Pedersen

észleltük.

A HCNSe keletkezését már az is mutatta, hogy a HCNS előállítása során is hasonló körülmények között egy hasonló alakú sáv megjelenését észleltük. Ezt a számítási és kísérleti eredmények összevetése is alátámasztotta. Ugyanis a HCNSe legkisebb energiájú UV gerjesztési vertikális átmenete EOMEE-CCSD/aug-cc-pVTZ szinten 234,0 nm, ami kiváló egyezést mutat a kísérleteinkben észlelt sávval, amelyre $\lambda_{\max} = 232,5$ nm. A HCNSe előállítására döntő bizonyítékkal szolgál a számított és mért IR spektrumaink közötti kiváló egyezés (3.3.6. ábra). A C–H és a C–N nyújtási sáv számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus frekvenciák és CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrek-

3.3.5. táblázat A HCNSe alaprezgéseinek számított és kísérleti hullám-számjai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^c
ν_1 C–H ny.	3309 (3446)	391 (318)	3284 vs
ν_2 C $\equiv$ N ny.	2016 (2064)	368 (382)	2047 s, sh 2045 vs
ν_3 N–Se ny.	497 (505)	38 (55)	504 m, 500 m, 496 m
ν_4 HCN h. ^d	439 (445)	72 (73)	nem észlelt
ν_5 CNSe h. ^d	348 (347)	46 (45)	nem észlelt

^a Anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben, amelyeket a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus (ezek zárójelben) és CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk. (A számításokban a törzselektronok korrelációját elhanyagoltuk.)

^b CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított harmonikus (és anharmonikus) intenzitások km mol^{-1} -ben.

^c Mivel a különböző kísérletekben a HCNSe mellett ugyanabban az üregben HCN is képződik, ezért a táblázatban megadott értékek eltérhetnek az Ar-ban HCN nélkül izolált HCNSe molekula rezgéseinek hullámszámaitól.

ciók esetében 3309 és 2016 cm^{-1}) és mért (3284 és 2045 cm^{-1}) hullám-számjai között 1%, illetve 1,5% különbség mutatkozik (3.3.5. táblázat). Ez bőven belefér a számítás pontossága és a mátrixhatás által megszabott hibahatárba. (Az Ar-nal való gyenge kölcsönhatás mellett a HCNSe-vel azonos

üregben képződő HCN-nel kialakuló kölcsönhatás is okozhat kisebb eltolódást a kísérleti spektrumban.) Ezt az asszignációt a – természetes izotópeloszlásnak megfelelő arányban jelenlevő – H^{13}CNSe kis intenzitású sávjai is alátámasztják. A C–H, illetve a C $\equiv$ N nyújtási rezgésekhez rendelt sáv – a H^{12}CNSe izotopomerhez viszonyított – számított eltolódása 18, illetve 33 cm^{-1} , a megfelelő kísérleti értékek pedig 16, illetve 32 cm^{-1} .

Érdekes megfigyelni, hogy a HCNS és a HCNSe C–H nyújtási rezgése 15, illetve 17 cm^{-1} -rel alacsonyabb hullámszámnál jelentkezik, mint a HCN C–H nyújtási sávja. A C $\equiv$ N nyújtási sávja esetében a HCN-hez képest nagyobb különbségek mutatkoznak; a HCNS esetében 58 cm^{-1} , míg a HCNSe-nél – elsősorban a gyengébb N–X kötés miatt – ez az eltolódás kisebb, 48 cm^{-1} .

A C–H és C $\equiv$ N nyújtási rezgések sávjai mellett az N–Se nyújtási rezgéshez rendelhető sávot is észleltük. Üregeffektusnak, valamint a Se-izotópoknak köszönhetően ez a sáv több sávra hasad fel. A legintenzívebb 504 , 500 , és 496 cm^{-1} -nél jelentkező sávok mellett további kisebb sávok is ehhez az átmenethez rendelhetők.

A HCNS-nél már leírtakhoz hasonlóan ebben az esetben is elmondható az, hogy a fotolízis másik termékének, a HCN-nek nagyságrendekkel kisebb moláris elnyelésű rezgési átmenetei vannak, mint a HCNSe két legintenzívebb sávjának. A HCN sávjai közül a két intenzívebb egyértelműen azonosítható volt a fotolízis során, 3302 és 720 cm^{-1} -nél. Ezek intenzitása 254 nm -es fotolízist alkalmazva relatíve nagyobbak voltak, mint 280 nm -es fotolízis esetében, tehát a 280 nm -es sugárzással szemben stabilabb a HCNSe. Ez a megfigyelés, összhangban azzal a fent már említett megfigyeléssel, hogy a HCNSe elnyelési sávjai a fotolízis ideje során maximumot mutatnak, arra utal, hogy a HCNSe mindkét

hullámhosszon lassan HCN-re és Se-re bomlik. A HCNSe és HCN sávjain kívül csak nagyon kis intenzitású egyéb sávokat észleltünk a fotolízisek után mért IR spektrumokban, ezek nagy része is hozzárendelhető a HCN dimerhez.³²

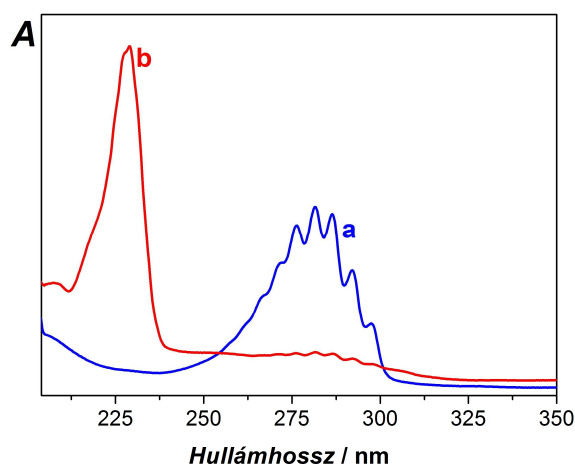
A HCN hajlítási sávot a számításaink 439 cm^{-1} -re, és a N–Se nyújtási sávhoz képest nagyobb intenzitásúnak becslik. Ezt a sávot azonban a kis hullámszámok irányában 400 cm^{-1} -ig terjedő IR spektrumainkban nem észleltük. Ennek legvalószínűbb oka az, hogy a számítások felülbecslik a HCN hajlítási sáv hullámszámát. A CNSe hajlítási sáv frekvenciáját a számítások is 400 cm^{-1} alá, vagyis az általunk vizsgált tartományon kívülre becslik, és ennek megfelelően a kísérleti spektrumokban sem észleltük.

Érdemes megjegyezni azt is, hogy Pedersen és munkatársai az 1,2,5-szelenadiazol Ar-mátrixban történő 300 nm -es fotolízise során $2044,8$ és $2046,5\text{ cm}^{-1}$ -nél észleltek egy (valószínűleg üreghatás miatt) felhasadt sávot, amit a CN-gyökhöz rendeltek.⁶⁴ Az általuk észlelt és az általunk a HCNSe-hez rendelt 2045 cm^{-1} -es sáv közötti kis eltérés miatt valószínűsíthető, hogy ez az asszignációjuk téves. Ezt alátámasztja az is, hogy a CN-gyök nyújtási rezgésnek nagyon kicsi a moláris elnyelése,⁶⁹ így valószínűtlen, hogy ezt a részecskét figyelték meg kísérleteikben.

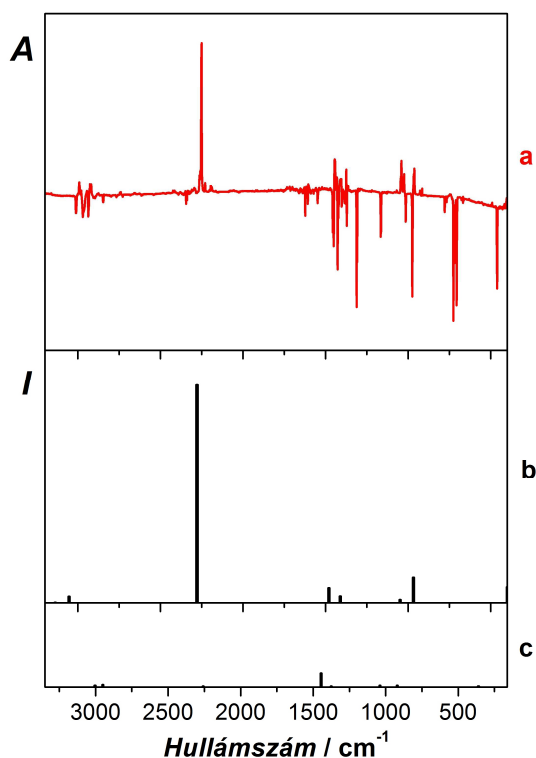
Összefoglalásként elmondható, hogy számításokkal hat nyíltláncú és három gyűrűs szerkezetű szinglet izomert lokalizáltunk a [H, C, N, Se]-rendszer potenciálisenergia-felületén. Ezek közül a HNCSe-t már korábban azonosították,^{61–63} de MI-UV spektrum és a korábbiakhoz képest jobb minőségű MI-IR spektrum felvételével, valamint a DNCSe előállításával és MI-IR spektrumának felvételével tovább bővítettük a spektrális ismereteket erről az izomerről. Mátrixizolációs UV és IR spektrumuk alapján egyértelműen azonosítottuk a korábbi kísérletekben⁶⁴ csak feltételezett termékként említett HCNSe-t. Továbbá előállítottunk, és intenzívebb IR sávjai alapján azonosítottunk egy új, harmadik izomert a HSeNC-t, valamint izotopomerét, a DSeNC-t.

3.4. Nitril-szelenidek

A szelenofulminsav (HCNSe) származékai, a nitril-szelenidek (RCNSe) közül Wentrup és munkatársai többet is kimutattak ionneutralizációs-újra ionizációs tömegspektrometria segítségével.^{70,71} Ezek a vizsgálatok megmutatták, hogy gázfázisban és alacsony nyomáson ezeknek a nitril-szelenideknek az élettartama legalább néhány μs . Mátrixizolációs IR spektroszkópia segítségével korábban csak egy nitril-szelenidet



3.4.1. ábra A 3,4-dimetil-1,2,5-szenenadiazol MI-UV spektruma (a) Ar-mátrixban, és a 120 perc 254 nm-es fotolízis után felvett MI-UV spektrum (b).



3.4.2. ábra A 8 K-es Ar-mátrixba fagyasztott 3,4-dimetil-1,2,5-szenenadiazol 120 perc 254 nm-en végzett fotolízise előtt és után felvett IR spektrumainak különbsége (a), a CH_3CNSe számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal) IR spektruma, valamint a CH_3CN spektruma kísérleti hullámszámokkal, számított intenzitásokkal (c).

azonosítottak, a benzonitril-szenenidet (PhCNSe).^{64,72} A HNCNSe -hez hasonlóan a MeCNSe keletkezését Pedersen és munkatársai a 3,4-dimetil-1,2,5-szenenadiazol 20 K-es Ar-mátrixban végzett fotolízis során 220 és 250 nm között megjelenő UV sáv alapján valószínűsítették, de IR mérésekkel nem sikerült alátámasztaniuk feltételezésüket.⁶⁴ Vizsgálataink célja ez utóbbi nitril-szenenid, a MeCNSe , valamint az NCCNSe előállítása, és ezek IR spektroszkópián alapuló egyértelmű azonosítása volt.

A 3,4-dimetil-1,2,5-szenenadiazol első, legkisebb energiájú abszorpciós sávja kb. 240 és 302 nm közé esik (3.4.1. ábra), így a fotolízis során – a HCNSe előállításához hasonlóan – 254 és 280 nm-es fotolízissel próbálkoztunk.^{A47} Pedersen és munkatársai Ar-mátrixban 300 nm-en végzett kísérleteihez hasonlóan, a prekursor sávjának intenzitáscsökkenésével egy időben 229 nm-es maximummal egy új sáv megjelenését észleltük. A HNCNSe -nél tapasztaltakkal ellentétben sem a 254 nm-es, sem a 280 nm-es sugárzás nem bontotta a terméket. Ez összhangban van azzal, hogy a termék sávja a HCNSe sávjához képest keskenyebb, és némileg kisebb hullámhossz felé tolódik el, egyáltalán nem fed át a 254 nm-es és a 280 nm-es sugárzással.

A fotolízis előtt és a fotolízis után mért IR spektrumok különbségeként számított spektrum, valamint a CH_3CNSe számított IR spektruma a 3.4.2. ábrán látható. A mért és számított spektrumok közötti kiváló egyezés egyértelműen bizonyítja, hogy a fotolízis során CH_3CNSe keletkezik. A spektrumot a

2251 cm^{-1} -nél, illetve a közvetlenül mellette, 2253 cm^{-1} -nél, hasonló intenzitással megjelenő oldalsáv dominálja. Pedersen és munkatársai is észleltek egy-egy sávot 2250 és 2252 cm^{-1} -nél, amelyeket a CH_3CN -hez rendeltek.⁶⁴ Mindkét sáv gyorsan eltűnik szűrtelen, szélessávú UV-sugárzás hatására, ezért ezek nem tartozhatnak az általunk alkalmazott UV-sugárzás tartományában fotostabil CH_3CN -hez. (A CH_3CN fotostabilitását kontrollkísérletekkel is ellenőriztük.) A sáv pozíciója azonban jó egyezést mutat a CH_3CNSe (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus frekvenciák CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal) 2282 cm^{-1} -re számított $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási rezgésével.

Számításaink szerint a CH_3CNSe többi rezgési átmenete jóval kisebb intenzitású, ezek moláris elnyelése nagyságrendileg megegyezik a CH_3CN rezgési átmeneteinek moláris elnyelésével. E sávok azonosításához megvizsgáltuk azt, hogy a 254 és a 280 nm-es, valamint a szélessávú UV-fotolízises kísérleteink során mely sávok intenzitása változik együtt a CH_3CNSe -hez már hozzárendelt $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási sáv intenzitásával. Ezek a 2926, 1431, 1364, 1028, 1027, illetve az 1025 cm^{-1} -nél észlelt sávok voltak. Ezek mindegyike mind a hullámszámot, mind a relatív intenzitást tekintve jó egyezéssel azonosítható a CH_3CNSe

3.4.1. táblázat A CH_3CNSe alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^c
ν_1 CH_3 sz ny.	2937 (3050)	8 (8)	2926 vw
ν_2 $\text{C}\equiv\text{N}$ ny.	2282 (2275)	284 (293)	2253 vs, 2251 vs
ν_3 CH_3 sz h.	1382 (1415)	8 (8)	1364 vw ^d
ν_4 CC ny.	958 (966)	33 (33)	1028 m, 1027 m,
ν_5 NSe ny.	394 (397)	20 (21)	1025 m
ν_6 CH_3 a. ny.	(3134)	0,5	nem észlelt
ν_7 CH_3 a. h.	(1483)	19	nem észlelt
ν_8 CH_3 t.	(1051)	4	1431 vw ^d
ν_9 CNSe h.	(382)	3	nem észlelt
ν_{10} CCN h.	(142)	4	nem észlelt

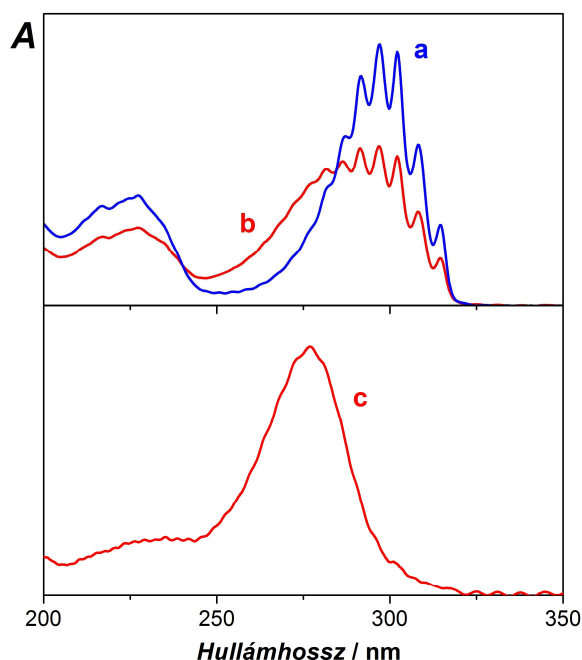
^a Anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben, amelyeket a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus (ezek zárójelben) és CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk. (A számításokban a törzselektronok korrelációját elhanyagoltuk.)

^b CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított harmonikus (és anharmonikus) intenzitások km mol^{-1} -ben.

^c Mivel a különböző kísérletekben a CH_3CNSe mellett ugyanabban az üregben CH_3CN is képződik, ezért a táblázatban megadott értékek eltérhetnek az Ar-ban CH_3CN nélkül izolált CH_3CNSe molekula rezgéseinek hullámszámaitól.

^d Nagyon gyenge sávok, bizonytalan asszignáció.

számított rezgési átmeneteivel (3.4.1. táblázat). Az antiszimmetrikus CH_3 nyújtási és az N–Se nyújtási átmenetek nagyon kis intenzitásúak, a CCN hajlítás pedig a vizsgált tartományon kívül esik, így ezeket kísérletileg nem tudtuk azonosítani. A fotolízis során képződő másik termék, a CH_3CN főbb sávjait, illetve a CH_3CN -dimerek sávjait⁷³ szintén egyértelműen be lehetett azonosítani. (Lásd az eredeti közlemény kiegészítő anyagát.)



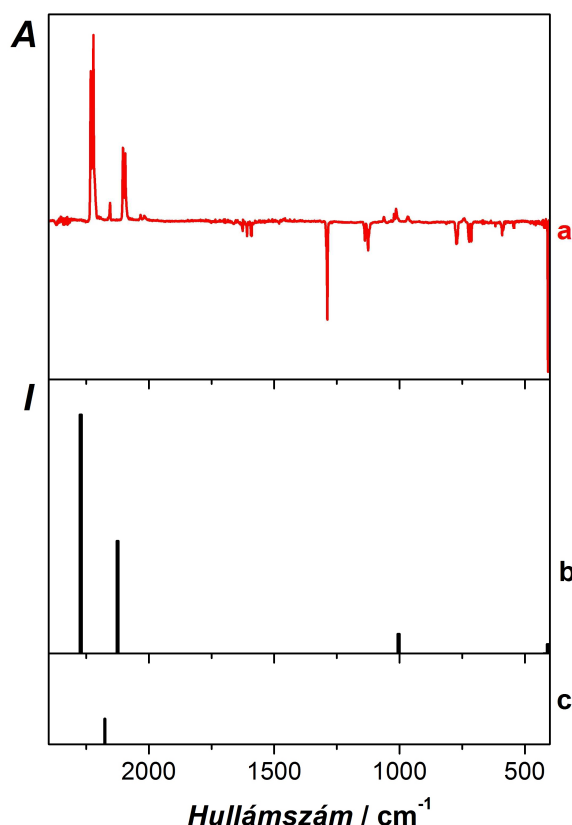
3.4.3. ábra A 3,4-diciano-1,2,5-szenenadiazol MI-UV spektruma (a) Ar-mátrixban, a 30 perc 313 nm-es fotolízis után felvett MI-UV spektrum (b), valamint az a spektrum, amit úgy kaptunk, hogy az utóbbi spektrumból olyan skálafaktorral kivontuk a prekursor spektrmát, hogy a prekursor sávjai eltűnjenek.

és a besugárzás előtt mért UV spektrumok egymásból történő skálázott kivonásával. (A fotolízis másik terméke, az NCCN nem nyel el a vizsgált spektrumtartományban.⁵⁷) Ezen a spektrumon (3.4.3. ábra) jól látszik, hogy az NCCNSe legkisebb energiájú UV abszorpciós sávja mintegy 50 nm-es vöröseltolódást mutat a HCNSe megfelelő sávjához képest, azaz nagymértékben átlapol a prekursor UV abszorpciós sávjával. Ez magyarázza az NCCNSe fotolabilitását 313 nm-en.

A tranziens NCCNSe képződését egyértelműen bizonyítják a 313 nm-es fotolízis közben felvett IR spektrumok (3.4.4. ábra). Az azonosítást az teszi lehetővé, hogy az NCCNSe $\text{N}\equiv\text{C}$ és $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási rezgésének átmenete még a HCNSe és a CH_3CNSe $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási rezgési átmeneténél is nagyobb moláris elnyelésű (3.4.2. táblázat), míg az NCCN rezgéseinek moláris elnyelése nagyon kicsi. Mind az $\text{N}\equiv\text{C}$, mind a $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási sávok üreghatás miatt felhasadt, dupla sávként jelentkeznek, 2232 és 2221 cm^{-1} -nél, valamint 2103 és 2094 cm^{-1} -nél. Ez kiváló egyezést mutat a 2222 és 2087 cm^{-1} -re számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus frekvenciák CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal) értékekkel. Ezen felül a két sáv számított és mért relatív intenzitása is jól egyezik.

A két nagy intenzitású sáv NCCNSe-hez való hozzárendelését alátámasztják a ^{13}C izotóptolódások is. A 2200 és 2192 cm^{-1} -nél található kis intenzitású sávok

Az 1,2,5-szenenadiazol első abszorpciós sávjához képest kb. 25 nm-es vöröseltolódással jelentkezik a 3,4-diciano-1,2,5-szenenadiazol megfelelő sávja (3.4.3. ábra).^{A47} Ezért az NCCNSe-t 313 nm-es sugárzással próbáltuk meg előállítani. Még ilyen nagy hullámhosszú UV-sugárzás alkalmazása esetében is csak közttermékként sikerült azonosítani az NCCNSe-t. Az NCCNSe-hez rendelhető sáv csak vállként jelentkezik a 3,4-diciano-1,2,5-szenenadiazol első abszorpciós sávjának kis hullámhosszú oldalán, és ez hosszú 313 nm-es besugárzás során a prekursor sávjával együtt teljes mértékben eltűnik. Az NCCNSe abszorpciós spektrumát azonban meg lehet kapni a relatíve rövid (kb. 30 perc) besugárzás után mért



3.4.4. ábra A 8 K-es Ar-mátrixba fagyasztott 3,4-diciano-1,2,5-szenadiazol 120 perc 313 nm-en végzett fotolízise előtt és után felvett IR spektrumainak különbsége (a), valamint az NCCNSe (b) és az NCCN (c) számított (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ harmonikus hullámszámok CCSD(T)/cc-pVTZ anharmonikus korrekciókkal) IR spektruma. (A NCCN rezgéseinek intenzitása tízzel be van szorozva.)

hozzárendelhetők az $N^{13}C^{12}CNSe$ és az $N^{12}C^{13}CNSe$ izotopomerek $N\equiv C$ nyújtási sávjaihoz. A -32 , illetve -29 cm^{-1} -es kísérleti eltolódás jó egyezésben van a számított -32 , illetve -23 cm^{-1} -es eltolódással. Ehhez hasonlóan a kis intenzitású 2073 és 2068 cm^{-1} -nél található sávok pedig az $N^{13}C^{12}CNSe$ és az $N^{12}C^{13}CNSe$ izotopomerek $C\equiv N$ nyújtási sávjaival azonosíthatók. Ebben az esetben a -30 , illetve -26 cm^{-1} -es kísérleti eltolódáshoz -23 , illetve -26 cm^{-1} -es számított eltolódások tartoznak.

A $C\equiv N$ és az $N\equiv C$ nyújtási sávok mellett az NCCNSe üreghatás miatt felhasadt $C-C$ nyújtási sávja is azonosítható 1022 , 1014 , illetve 1005 cm^{-1} -nél. A számítási eredmények (3.4.2. táblázat) szerint az NCCNSe többi alaprezgése a vizsgált tartományon kívül, 400 cm^{-1} alatt található.

Bár az NCCN rezgési átmeneteinek moláris elnyelése csekély, mintegy három nagyságrenddel kisebb, mint az NCCNSe

3.4.2. táblázat A CH_3CNSe alaprezgéseinek számított és kísérleti hullámszámai és intenzitásai.

Rezgési módus	Számított		Kísérleti
	Hullámszám ^a	I^b	(Ar-mátrix) ^c
$\nu_1 N\equiv C$ ny. ^d	2222 (2262)	785 (671)	2232 vs, 2221 vs, 2216 m, sh
$\nu_2 C\equiv N$ ny. ^d	2087 (2121)	371 (355)	2103 s, 2094 s
$\nu_3 CC$ ny.	995 (1000)	64 (60)	1022 w, 1014 w, 1005 w, sh
$\nu_4 NSe$ ny.	398 (405)	30 (30)	nem észlelt
$\nu_5 NCC$ h.	412 (411)	0,5 (1)	nem észlelt
$\nu_6 CNSe$ h.	350 (354)	19 (18)	nem észlelt
$\nu_7 CCN$ h.	96 (97)	8 (8)	nem észlelt

^a Anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben, amelyeket a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten számított harmonikus (ezek zárójelben) és CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított anharmonikus korrekciók összegeként kaptunk. (A számításokban a törzselektronok korrelációját elhanyagoltuk.)

^b CCSD(T)/cc-pVTZ szinten számított harmonikus (és anharmonikus) intenzitások km mol^{-1} -ben.

^c Mivel a különböző kísérletekben a NCCNSe mellett ugyanabban az üregben NCCN is képződik, ezért a táblázatban megadott értékek eltérhetnek az Ar-ban NCCN nélkül izolált NCCNSe molekula rezgéseinek hullámszámaiktól.

^d Erősen csatolt rezgési módusok.

legintenzívebb sávjainak moláris elnyelése, az NCCN antiszimmetrikus $C\equiv N$ nyújtási rezgéséhez tartozó sáv mégis jól látható 2155 cm^{-1} -nél a MI-IR spektrumban (3.4.4. ábra). Ez annak köszönhető, hogy a fotolízis során az NCCNSe is bomlik NCCN-re és Se-re, így az NCCN az NCCNSe-hez képest jóval nagyobb arányban van jelen a fotolizált mátrixban. Az NCCN-hez és az NCCNSe-hez rendelhető sávokon kívül csak nagyon kis intenzitású – részben azonosítatlan – sávokat észleltünk a kísérletek során.

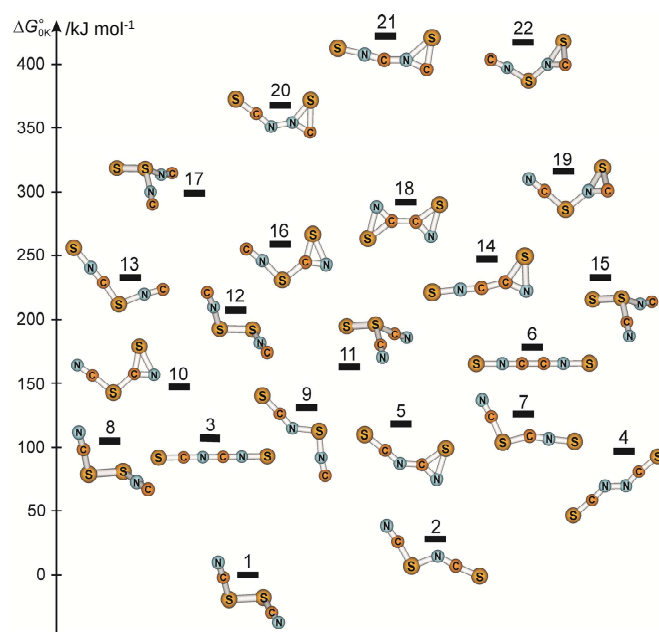
Összefoglalásként elmondható, hogy sikerült a CH_3CNSe -t és az $NCCNSe$ -t fotolízissel generálni Ar-mátrixban, továbbá felvettük és asszignáltuk mindkét molekula MI-UV és MI-IR spektrumait is.

3.5. [2C, 2N, 2S]- és [2C, 2N, 2Se]-izomerek

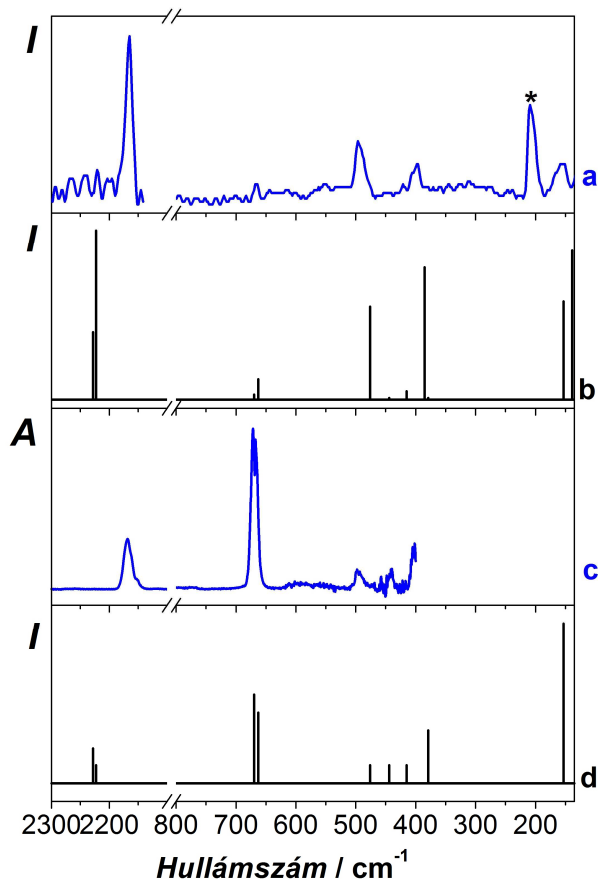
Pszudohalogének ([2N, 2C, 2X], $X = O, S, Se$) még többféle izomert tudnak kialakítani, mint az egyszerű kovalens pszudohalogenidek. Ezekről a rendszerekről sokkal kevesebb vizsgálatot találhatunk az irodalomban, mint a kovalens pszudohalogenidekről. Kvantumkémiai számítások szerint a [2N, 2C, 2O]-rendszernek 14 izomere létezik,⁷⁴ de ezekből csak kettőt állítottak elő. Mindkettőt, az $OCNNCO$ -t és az $ONCCNO$ -t is spektroszkópiai módszerekkel azonosították.^{75–81}

A [2N, 2C, 2X]-rendszerből csak egy izomert észleltek, a tiocianogént (az $NCSSCN$ -t).^{82–85} A tiszta tiocianogén -20°C alatt színtelen kristályos anyag, magasabb hőmérsékleten polimerizálódik.⁸⁶ Számos spektroszkópiai módszerrel vizsgálták, oldatban IR, Raman^{87–93} és UV,⁹⁴ gázfázisban IR⁹⁴ és UV fotoelektron,⁹⁵ nemesgázmátrixokban pedig IR és Raman spektroszkópiával.⁹⁶ Az $NCSSCN$ nagy reaktivitása miatt a legtöbb irodalmi spektrumban jelentkeztek a polimerizációs termékekhez és egyéb reakciótermékhez tartozó sávok is. A [2N, 2C, 2X]-rendszerrel kapcsolatban célunk egyrészt a szinglet potenciális-energia-felület számítása, és a felületen az izomerek azonosítása volt. Kísérleti oldalról pedig az $NCSSCN$ tiszta előállítását, és Ar-mátrixban történő kifagyasztását, továbbá az $NCSSCN$ mátrixban történő fotolízisével új izomerek előállítását és azonosítását céloztuk meg.^{A51}

A [2N, 2C, 2X]-rendszer szinglet potenciálisenergia-felületén 23 lokális minimumot, azaz 23 izomert azonosítottunk. A legnagyobb energiájú (SC)NN(SC) izomer kivételével ezek szerkezete és relatív energiája a 3.5.1. ábrán látható. Látható, hogy ezek között az eddig azonosított $NCSSCN$ -en kívül további 9 izomer energiája $\sim 150\text{ kJ mol}^{-1}$ -en belül van, ami azt valószínűsíti, hogy megfelelő körülmények között újabb izomereket is elő lehet állítani.



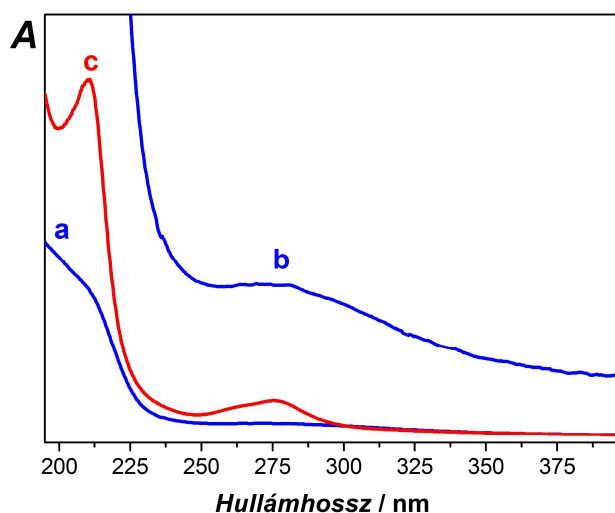
3.5.1. ábra A [2N, 2C, 2X]-rendszer szinglet izomei. A relatív szabad entalpiákat CCSD(T)/aug-cc-pV(T)Z//B3LYP/aug-cc-pV(T)Z szinten számítottuk. (A legnagyobb energiájú (SC)NN(CS) nincs jelölve az ábrán.)



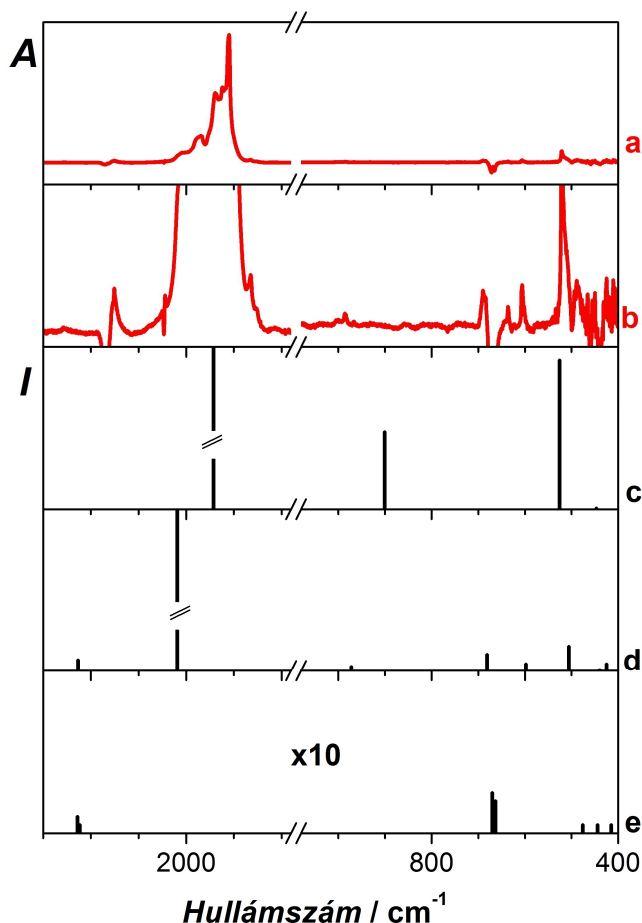
3.5.2. ábra Az NCSSCN MI-Raman (a), számított Raman (b), MI-IR (c), és számított IR spektruma. A I₂ Raman sávját *-gal jelöltem. A számításokat B3LYP/aug-cc-pV(T)Z szinten végeztük.

Az NCSSCN-t közvetlenül a leválasztás előtt, irodalmi módszer alapján állítottuk elő; AgSCN só fölött szobahőmérsékleten I₂-tartalmú Ar-gázt vezettünk el. Kis I₂:Ar (1:1000) arány esetében még vastag mátrix esetében is csak alig voltak nagyobbak a zajnál az NCSSCN-hez rendelhető sávok az IR spektrumban. Ez összhangban van azzal, hogy az NCSSCN-nek kicsik a moláris elnyelések. Az NCSSCN jelenlétére utal viszont az, hogy UV besugárzás hatására intenzív sávok jelentek meg. Az NCSSCN-ről jó minőségű MI-IR spektrumot csak nagy I₂:Ar (1:200) arányt alkalmazva (3.5.2. ábra) tudtunk felvenni. A Raman készülékünk kis érzékenysége miatt még nagyobb jódkoncentrációt kellett alkalmazni a Raman felvételek elkészítéséhez (I₂:Ar = 1:100). Azt tapasztaltuk, hogy az NCSSCN-hez, a kismértékben jelenlevő víz-, CO₂-szennyezéshez, valamint nagyobb jódkoncentráció alkalmazása esetében I₂-hoz rendelhető sávokon túl más sávok nem jelentek meg az IR és Raman spektrumokban (3.5.2. ábra). Ez bizonyítja azt, hogy más termékek, pl. ISCN nem keletkeztek a reakcióban.

Az NCSSCN MI-UV spektrumában (3.5.3. ábra) egy relatíve gyenge



3.5.3. ábra Az NCSSCN MI-UV spektruma (a), ugyanez a spektrum, de az intenzitás nyolccal megszorozva (b), és a 140 perc 313 nm-en végzett fotolízis után felvett spektrum (c).



3.5.4. ábra Az NCSSCN 95 perc 313 nm-es fotolízise előtt és után felvett MI-IR spektrumainak különbsége (a), ugyanez a spektrum kinagyítva (b), az SCNNCS (c), az NCSSCN (d), valamint az NCSSCN (e) B3LYP/aug-cc-pV(T)Z számított IR spektruma. (Az NCSSCN számított IR spektrumának intenzitása a másik két molekula IR intenzitásához képest tízzel be van szorozva.)

és széles sávot lehet megfigyelni 250 és 350 nm között, kb. 280 nm-es maximummal. A sáv maximumának helye kis mértékben kék eltolódást mutat a korábban CCl_4 -oldatban észlelt UV sáv maximumának helyéhez képest.⁸⁸ Ezen kívül egy további, szintén széles, de intenzívebb sávot is meg lehet figyelni a spektrum legrövidebb hullámhosszú felében, kb. 230 nm alatt. A kísérleti UV spektrum jó egyezést mutat az NCSSCN számított spektrumával; a SAC-CI/aug-cc-pVTZ számítások szerint az első két – kísérletileg felbontatlan –, kis intenzitású átmenet 308 és 303 nm-nél, míg a harmadik, nagyobb intenzitású átmenet 199 nm-nél található. TD-DFT/aug-cc-pVTZ számítások is hasonló eredményt adnak, a SAC-CI eredményekhez képest mintegy 26–29 nm-rel nagyobb hullámszámmra becsülik a vertikális átmeneteket. Az első két gerjesztés a HOMO-ról a LUMO pályára, illetve a HOMO–1 pályáról a LUMO pályára való gerjesztéssel azonosítható. Mivel a HOMO pálya és a HOMO–1 pálya a két kénatom között nemkötő, míg a LUMO pálya lazító jellegű, ezért ez a gerjesztés a S–S kötés jelentős gyengülésével jár. Erre a két gerjesztett állapotra TD-DFT/aug-cc-pVTZ szinten végzett geometria-

optimálások a S–S-kötések felszakadásához, azaz SCN-gyök képződéséhez vezettek. Ennek megfelelően várható volt az, hogy 250 és 350 nm közötti UV-fény sugárzásának hatására SCN-gyököket generálhatunk a mátrixban, amelyek rekombinációjával különféle [2N, 2C, 2S]-izomerekhez juthatunk.

A besugárzási kísérleteket 280 nm-en (Xe-lámpa+interferenciaszűrő) és 313 nm-en (Hg-lámpa+interferenciaszűrő), valamint szélessávú, szűretlen UV fénnel (Hg- és Xe-lámpa) végeztük. Az NCSSCN 313 és 280 nm-es fotolízise esetében is egy nagyon intenzív sáv megjelenését észleltük a MI-IR spektrumban 1910 cm^{-1} -nél. Ezen kívül közepes intenzitású sávok jelentkeztek 1900 és 2000 cm^{-1} között, valamint egy kis intenzitású sáv 521 cm^{-1} -nél, továbbá töményebb mátrixokban 1000 cm^{-1} alatt több kis intenzitású sáv is megjelent a fotolízis során (3.5.4. ábra). Az 1910 és az 521 cm^{-1} -es sávok intenzitása együtt változott a fotolízis során, azaz ugyanahhoz a specieszhez tartoznak. Az 1910 cm^{-1} -nél jelentkező sáv nagy intenzitása pedig azt jelzi, hogy a keletkező új speciesz moláris elnyelése legalább 2–3 nagyságrenddel nagyobb, mint az NCSSCN legintenzívebb sávjának moláris elnyelése. Szélessávú, szűretlen UV-fény besugárzásának hatására ezek, valamint további sávok is jelentkeztek, ami azt mutatja, hogy az új speciesz $\sim 200\text{ nm}$ -nél nagyobb hullámhosszú sugárzással szemben stabil.

A korábbi vizsgálataink alapján tudható, hogy a nitril-szulfidok és a tiazirin-gyűrűt tartalmazó vegyületek gyorsan bomlanak szélessávú UV besugárzás hatására, így ezek képződése kizárható. Az IR spektrumok alapján is kizárható ezek képződése, hiszen a nitril-szulfidoknak 2035 és 2230 cm^{-1} között, míg a tiazirinoknak 1770 és 1800 cm^{-1} között van intenzív rezgési átmenete. Számításaink szerint (lásd eredeti közlemény és ennek kiegészítő anyaga) az –SCN- és –SNC-csoportokat tartalmazó specieszek képződése is kizárható, mivel az előbbinek csak kis intenzitású átmenetei vannak, ezek közül a $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási rezgése 2220 és 2250 cm^{-1} közé esik, míg az utóbbinak ugyanez a rezgése 2050 és 2100 cm^{-1} között jelenne meg. A titionilvegyületek ($>\text{S}=\text{S}$) legintenzívebb sávjai is bőven 1910 cm^{-1} fölött, 2050 és 2250 cm^{-1} között, a –N(CS)-gyűrűs vegyületek legintenzívebb sávjai pedig bőven ez alatt, 1300 – 1700 cm^{-1} környékén jelennének meg. Az 1910 cm^{-1} -es sávot egyértelműen egy izotiocianát-csoportot (–NCS-t) tartalmazó vegyülethez lehet rendelni, amelyek legintenzívebb $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási átmenetei a számítások szerint 2050 és 2100 cm^{-1} közé esnek. Ezt az asszignációt az is alátámasztja, hogy ezeknek a rezgési átmeneteknek a számított moláris elnyelése legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többi csoport legintenzívebb rezgéseinek moláris elnyelése. Az Ar-mátrixban 1910 és 521 cm^{-1} -nél megjelenő sávok a [2N, 2C, 2S]-izomerek közül jó egyezéssel és egyértelműen az SCNNCS-hez rendelhetők,

mivel az SCNNCS B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten számított két legintenzívebb rezgési átmenetének anharmonikus hullámszáma 1943 cm^{-1} és 526 cm^{-1} . Szintén jó összhangban a kísérleti megfigyelésekkel az előbbi moláris elnyelése mintegy 14-szerese az utóbbiának (lásd az eredeti közlemény kiegészítő anyagában). Az SCNNCS összes többi rezgési átmenetének még kisebb az intenzitása, ezeket nem lehet egyértelműen azonosítani a MI-IR spektrumban. Megpróbáltunk a fotolizált mátrixról MI-Raman spektrumot is felvenni, de a fotolízis során annyira romlott a mátrix optikai minősége, hogy ezek a spektrumok kiértékelhetetlenek voltak.

Ha az NCSSCN izomerizációja valóban a fent leírt módon, vagyis az elektrongerjesztett állapotban S–S-kötés felszakadásával megy végbe, akkor a mátrixnak tartalmaznia kell SCN-gyököt. Az SCN rezgési átmeneteinek viszont olyan kicsi a moláris elnyelése, hogy csak nagy koncentrációban lennének megfigyelhetők a MI-IR spektrumban. Két SCN-gyök rekombinációjával azonban NCSSCN és SCNNCS mellett egy harmadik izomer, NCSNCS is képződhet. A már említett, 1900 és 2000 cm^{-1} között megjelenő sok kis és közepes intenzitású sáv relatív intenzitása függ a besugárzó fény hullámhosszától, a mátrix anyagától és a koncentrációtól is. Ennek a komplex és nagyon széles sávrendszernek csak a legkisebb hullámszámú fele azonosítható az SCNNCS mátrix-, illetve üreghatás miatt felbomlott és eltolódott $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási rezgéseivel. Számítások szerint e sávrendszer nagyobb hullámszámoknál megjelenő vonalai nagy valószínűséggel tartozhatnak az NCSNCS-hez. A legvalószínűbb hozzárendeléseket a 3.5.1. táblázatban foglaltam össze. Érdeemes megjegyezni, hogy Kr-mátrixban ez a sávrendszer egyszerűbb, csak 1968 , 1940 és 1911 cm^{-1} -nél jelennek meg új sávok a fotolízis hatására.

3.5.1 táblázat Az NCSSCN Ar-mátrixban 313 nm -en történt fotolízise során megjelenő sávok legvalószínűbb hozzárendelése.

tömény Ar-mátrix ^{a,b}	híg Ar-mátrix ^a	számított ^c	asszignáció
2010 w, br	2011 vw	2032 [1474]	ν_2 SCNSNC
1979 m, 1969 m	1979w, 1968 w, 1953 w	2019 [1301]	ν_2 NCSNCS
1939 s, 1930 m, 192 4s, 1919 s	1940 m, 1931 m, 1925 m		ν_9 SCNNCS
1910 vs	1912 sh, 1910 vs	1943 [2567]	ν_9 SCNNCS
521w	521 w	526 [183]	ν_{11} SCNNCS

^a Az értékek cm^{-1} -ben vannak feltüntetve.

^b 2151 , 985 , 690 , 636 és 606 cm^{-1} -nél további gyenge sávok is megjelentek.

^c B3LYP/ aug-cc-pV(T)Z szinten számított anharmonikus hullámszámok cm^{-1} -ben. Szögletes zárójelben az intenzitásokat adtam meg km mol^{-1} -ben. (A többi sávot, valamint a többi izomer számított IR átmeneteit és intenzitásait lásd az eredeti közlemény kiegészítő anyagában.)

A közelmúltban kimutatták azt, hogy $\lambda < 300$ nm-es fény besugárzásának hatására az SCN-gyök CNS-gyökké izomerizálódhat. Ennek köszönhetően a rekombináció során elvileg újabb [2C, 2N, 2S]-izomerek keletkezhetnek, de ahogy arról a fentiekben már volt szó, a nitril-szulfidok azonnal el is bomlanak a szélessávú UV-fény hatására. S-atom leszakadásával így NCNCS és NCSCN is keletkezhet. Ezek közül az NCSCN-nek nagyon kicsik az IR intenzitásai, így ez a molekula nem mutatható ki. A szélessávú UV besugárzás hatására 2256 cm^{-1} -nél megjelenő sáv ugyanott jelentkezik, ahol az NCNCS egyik sávját azonosították.⁹⁴ Az SCN és a CNS rekombinációs termékei közül a CNSSCN valószínűleg az NCSSCN-hez hasonlóan UV-sugárzás hatására S–S-kötés hasadásával bomlik, de a CNSNCS-gyök stabilabb lehet, kis mennyiségben valószínűleg képződhet a mátrixban. Hasonlóan ehhez, a két CNS-gyök rekombinációjával keletkező CNSSNC szintén fotoinstabil, UV-fény hatására tovább izomerizálódhat CNCNS-é és SNCCNS-é, ami S-atom(ok) leszakadása után CNCN-t és NCCN-t eredményezhet. Ezt a feltételezést támasztja alá az, hogy az irodalmi adatok⁵² alapján a szélessávú UV besugárzás során megjelenő 2154 cm^{-1} -es sávot az NCCN-hez lehet rendelni. (Az NCCN képződéséhez az azonos üregben képződő mindkét SCN-gyöknek izomerizálnia kellene, ezért ennek csekély a valószínűsége.)

A szélessávú, szüretlen UV fénnel végzett fotolízisek során megfigyelhető volt, hogy a két izocianáthoz, azaz az SCNNCS-hez és az NCSNCS-hez rendelt sávok intenzitása egy idő után csökkenni kezdett, miközben az NCNCS-hez, illetve az NCCN-hez rendelt 2256 és 2154 cm^{-1} -es sávok intenzitása nőtt. Elképzelhető, hogy az 1000 cm^{-1} alatti asszignálatlan sávok az SCNNCS, NCSNCS, valamint a CNSNCS molekulákhoz tartoznak, de a kis intenzitások miatt biztos asszignációt nem lehet adni ezekre a sávokra.

A MI-UV spektrumok is alátámasztják az izotiocianátok keletkezését. 313 nm -es fotolízis hatására két új intenzív sáv jelent meg a MI-UV spektrumban; az egyik kb. 250 és 300 nm között, 275 nm -es maximummal, a másik pedig kb. 200 és 225 nm között, 210 nm -es maximummal (3.5.3. ábra). Mind a SAC-CI, mind a TD-DFT számítások szerint van a két tiocianátnak intenzív átmenete ezeken a hullámhosszakon. A SAC-CI/aug-cc-pVTZ számítások az SCNNCS-re 323 és 222 nm -re, míg az NCSNCS-re 273 és 224 nm -re becslik a 210 nm alatti intenzív átmeneteket.

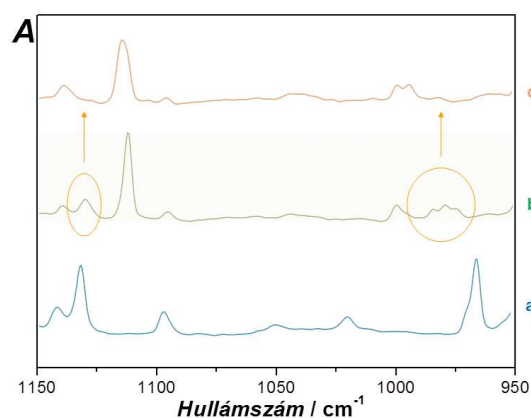
A dolgozat írásával párhuzamosan kezdtük el a Se-analógok vizsgálatát. A S-analóghoz hasonlóan az NCSeSeCN előállítható AgNCSe és I_2 (vagy Br_2) reakciójával.^{92,97} Az NCSeSeCN-t tartalmazó mátrix fotolízisekor is azt tapasztaltuk, hogy a reakciótermékek között van olyan, amelynek IR sávjai nagyságrendekkel intenzívebbek, mint a prekursor legintenzívebb IR sávjai. Számításaink alapján ezek a sávok az NCSeNCSe-hez rendelhetők.

Az első kísérletek azt mutatják, hogy SeCNNCSe nem keletkezik. Ez vagy az SeCNNCSe fotostabilitásával magyarázható, vagy azzal hogy a merev mátrixüregben nincs elegendő hely ahhoz, hogy a NCSeSeCN elsődleges fotolízis termékei, azaz a két nagy térigényű NCSe-gyök befordulhasson a megfelelő pozícióba.

3.6. Alkoxi- és aromás peroxigyökök

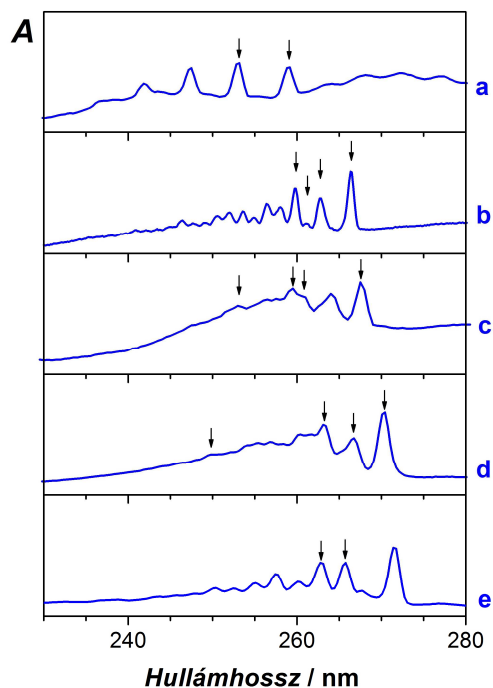
A légkörkémiában betöltött kulcsszerepük miatt az alkoxigyököket széleskörűen tanulmányozták gázfázisú spektroszkópiai és kinetikai módszerekkel. A gázfázisú vizsgálatokban az alkoxigyököket hatékonyan lehet generálni alkil-nitritek fotolízisével. Mátrixizolációs körülmények között azonban nem ez a helyzet. Ugyan a korábbi vizsgálatokban is azt feltételezték, hogy a mátrixban végzett fotolízis első lépése a NO kihasadása és alkoxigyök képződése, de mivel a két reaktív gyök ugyanabban a mátrixüregben képződik, így ezek azonnal reagálnak egymással. Végtermékként primer és szekunder nitritek esetében HNO és a megfelelő aldehid, illetve keton, míg terciér nitritek esetében RNO és a megfelelő keton képződik. A gyors reakciósorozat miatt a köztiterméként képződő alkoxigyököket kizárólag egy korábbi lézerindukált fluoreszcenciás kísérlettel tudták kimutatni mátrixban.

A körülményektől függően a HNO és az oxovegyületek is tovább reagálhatnak az üregben, amikor nitrozovegyületek képződnek. A korábbi megfigyelésekkel összhangban főtermékként sikerült kimutatnunk HNO-t, acetont, HNO·aceton komplexet, valamint acetaldehidet és nitrozo-metánt az *i*-propil-nitrit fotolízisekor, míg HNO-t, propanalt és *cis*-1-nitrozo-propant az *n*-propil-nitrit fotolízisekor. A fotolizált *i*-propil-nitrit MI-IR spektrumának kisintenzitású sávjai között azonban találtunk olyanokat



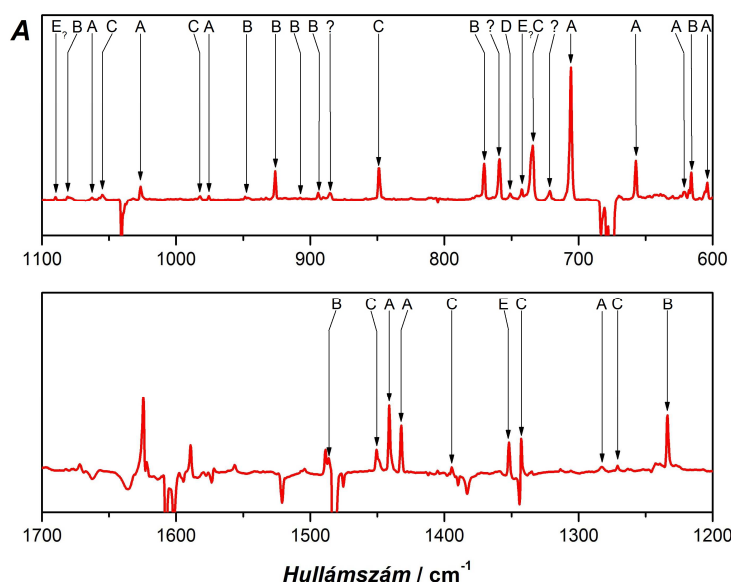
3.6.1. ábra Az *i*-propil-nitrit MI-IR spektrumának részlete (a), 4 órás szélessávú fotolízis után felvett spektrum (b), valamint a mátrix 35 K-es hőkezelése után felvett spektrum (c). A bekarikázott sávok az *i*-propoxigyökhöz rendelhetők.

is, amelyek pozíciója jó egyezést mutat a gázfázisban diszperz fluoreszcenciával megállapított rezgési átmenetek energiájával. Ezek a sávok a mátrix hőkezelésének hatására gyorsan eltűnnek, ami azt bizonyítja, hogy reaktív részecskékhez tartoznak (3.6.1. ábra). Elmondható tehát az, hogy ugyan kis mennyiségben, de sikerült előállítanunk az *i*-propoxigyöket Ar-mátrixban.



3.6.2. ábra A benzol, a toluol, az o-, a m-, és a p-xilol MI-UV spektruma. A nyilak a különböző fotolízises kísérletekben alkalmazott UV-fény hullámhosszát jelölik.

Nem kizárt, hogy néhány kis intenzitású sáv benzvalénhez tartozhat. Érdekes megjegyezni, hogy munkánkkal egy időben Momose és munkatársai a benzol UV-lézer-fotolízisét vizsgálták para- H_2 -mátrixban. Kísérleteikben olyan rövidebb hullámhosszú, 193 nm-es UV-

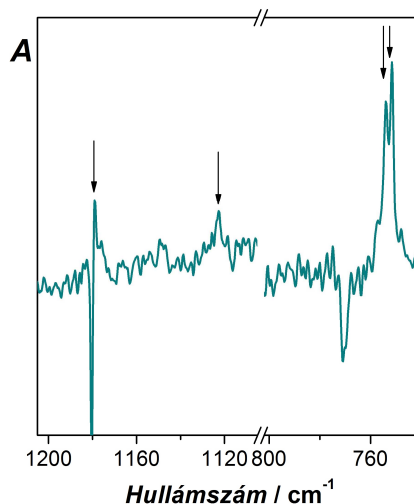


3.6.3. ábra A benzol 259 nm-es fotolízise előtt és után felvett MI-UV spektrumok különbsége. A: fenilgyök, B: fulvén, C: o-benzin, D: fenil-peroxigyök, E: benzvalén.

Az aromás szénhidrogének (benzol, toluol, o-, m-, és p-xilol) Ar-mátrixban végzett fotolízisével és az aromás peroxigyökökkel kapcsolatos vizsgálatainkat nem sokkal az értekezés elkészítése előtt kezdtük el, így az első eredményekről csak nagyon röviden, vázlatosan számolok be. Elsőként az öt vegyület MI-UV spektrumát vettük fel Ar-mátrixban (3.6.2. ábra). A vegyületeket az $S_1 \leftarrow S_0$ gerjesztés különböző rezgési átmeneteinek (a 3.6.2. ábrán nyilakkal jelölve) megfelelő hullámhosszon UV-lézerrel fotolizáltuk. A benzol 259 nm-es fotolízise előtt és után felvett spektrum a 3.6.3. ábrán látható. Irodalmi adatok alapján⁹⁸⁻¹⁰² a reakciótermékek között fenilgyököt, fulvént, o-benzint, valamint és oxigént is tartalmazó mátrixok esetében kevés fenilperoxigyököt is azonosítottunk.

fényt használtak, amely már az $S_2 \leftarrow S_0$ átmenetek tartományába esik. A termékek között Dewar-benzolt, fulvént, benzvalént és 1,3- és 1,4-ciklohexadiént, 1,3,5-hexatriént, 1,3-hexadién-5-int, valamint ciklohexadienilgyököt is azonosítottak. Ugyanakkor nem találtak fenilgyököt, és az o-benzin is csak nagyon kis mennyiségben keletkezett kísérleteikben.

Irodalmi példákából ismert,^{98,103,104} hogy a szénhidro-



3.6.4. ábra Benzolt és O₂-t tartalmazó mátrix hőkezelése után és előtt felvett MI-IR spektrumok különbsége. A nyilakkal jelölt pozitív sávok a fenil-peroxigyökhöz tartoznak.

génygyököt és O₂-t tartalmazó mátrixok hőkezelésével peroxigyökök állíthatók elő. Ezekben a kísérletekben a szénhidrogénygyököket pirolízissel generálták. A kísérleteink során viszont azt tapasztaltuk, hogy O₂-t tartalmazó mátrixok esetében az aromás vegyületek fotolízise nem hatékony. (Ennek egy lehetséges magyarázata az, hogy a fotolízisben a triplet állapotnak is szerepe van, amelynek az O₂ jelenléte jelentősen lecsökkentheti az élettartamát.) Emiatt más utat kellett választani az aromás peroxigyökök előállítására; az Ar-mátrixot vékony filmrétegenként fagyasztottuk ki, amelyek felváltva tartalmazták az aromás vegyületet és az O₂-t. Az így készített mátrixban a vegyületeket

effektíven lehetett fotolizálni, a hőkezelés során pedig benzol esetében megkaptuk a fenil-peroxigyököt (3.6.4. ábra), a toluol esetében pedig a benzil-peroxigyököt. (A xilolok fotolízise kevésbé effektív, ezekből kiindulva még nem sikerült peroxigyököket előállítanunk.)

4. Kismolekulák konformációanalízise mátrixizolációs spektroszkópiával

Ahogy arról a bevezetőben már szó volt, a mátrixizolációs IR spektroszkópia kiváló módszer kismolekulák konformációeloszlásának felderítésére. Ez egyrészt annak köszönhető, hogy a mátrixizolációs IR spektrumok sávjai általában élesek, a hagyományos technikákkal szemben a különböző konformerek sávjai jól elkülönülnek. Másrészt a gyors kifagyasztásnak köszönhetően a mátrixban észlelt konformerarányok általában megfeleltethetők a kifagyasztás előtti gázkeverékhez tartozó konformerarányoknak. Ez alól csak az olyan konformerek számítanak kivételnek, amelyek kis, kb. $<5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gáton keresztül, vagy amelyek alagúthatással tudnak alacsonyabb energiájú konformerbe alakulni.

A mátrixizolációs IR spektroszkópián alapuló konformációanalízis legtöbb esetben a mért és a számított IR spektrumok összehasonlításán alapul. Ezért elengedhetetlen az, hogy a különböző konformerek IR spektrumait minél pontosabban számítsuk. E fejezet első részében az ezzel kapcsolatos módszerfejlesztésünket mutatom be.

Jelentősen segítheti a konformációanalízist, ha a mátrixizolációs IR méréseket más spektroszkópiai módszerekkel támogatjuk. Bár mátrixizolációs rezgési cirkuláris dikroizmus (MI-VCD) méréseket már minket megelőzően mások is végeztek, de a korábbi vizsgálatok csak egy merev molekula, az α -pinén spektrumának felvételére korlátozódtak.^{105,106} Vizsgálatainkkal rámutattunk arra, hogy ez a módszer többek között kiválóan alkalmas flexibilis molekulák és molekulakomplexek térszerkezetének vizsgálatára is. Éppen ezért ezt a módszert ebben a fejezetben mutatom be, annak ellenére, hogy ez szélesebb körben alkalmazható, és más szempontból is hasznosnak bizonyult.

Szintén megbízhatóbbá teszi a mátrixizolációs spektroszkópián alapuló konformációanalízist, ha megváltoztatjuk a konformerek arányát a mátrixban. Ilyenkor ugyanis az azonos konformerhez tartozó sávok intenzitásának ugyanolyan mértékben kell változnia. A konformációeloszlást többféle módszerrel lehet megváltoztatni. Legkézenfekvőbb a beeresztési hőmérséklet változtatása fűthető, termosztált mintabeeresztővel, vagy szuperszonikus fúvóka ('jet') alkalmazásával. Kis konformációs gátak esetében az eltérő kifagyasztási hőmérséklet, illetve a mátrix hőkezelése is eltérő konformerarányokat eredményez. Végül a mátrix UV és IR fénnnyel történő besugárzása is – akár eltérő sebességű fotokémiai bomlás, akár a fény hatására történő konformációváltás miatt – megváltoztatja a

konformereloszlást. Az utóbbi módszer modernebb és effektívebb módja az, ha szélessávú sugárforrás helyett lézersugárzást alkalmazunk. E módszerek többségét gyakran alkalmazzák, viszont a szuperszonikus fúvókával és a NIR-lézer-besugárzással kombinált mátrixizolációs vizsgálatokkal rajtunk kívül csak 2–3 másik csoport foglalkozik. Emiatt ezzel kapcsolatos tapasztalataink általánosabban, módszerfejlesztés miatt is érdekesek.

Az ebben a fejezetben bemutatott módszerek nagy részét, illetve a kismolekulákon szerzett tapasztalatainkat a következő fejezetben tárgyalt biomolekulák szerkezetvizsgálata során is alkalmaztuk.

4.1. SQM skálafaktorok fejlesztése mátrixizolációs vizsgálatokhoz

A MI-IR spektroszkópián alapuló konformációanalízis a mért és a számított spektrumok összehasonlításán alapul. Az ilyen vizsgálatokhoz az egyszerű harmonikus közelítésen alapuló rutin számításokkal nyert rezgési spektrumok nem elég megbízhatóak. Ahhoz, hogy megbízható elméleti spektrumot kapjunk, egyrészt túl kell lépni a harmonikus közelítésen, másrészt szükség van arra is, hogy becsüljük a mátrix hatását. Az előbbire néhányatomos molekulák esetében lehetőséget nyújtanak a variációs számítások,^{107,108} nagyobb molekulák esetében pedig ma már rutinszerűen alkalmazhatók rezgési perturbációs számítások.^{109–113} Az utóbbi módszert alkalmaztuk az előző fejezetben tárgyalt kismolekulák esetében is. A mátrix hatását többféle módon próbálták már figyelembe venni. Legprecízebb számítások az Ar-kristály kis részletét veszik, és Ar-atomok elvételével nyert üregbe helyezik be a vizsgált molekulát.^{114–116} Ez a módszer azonban még kismolekulák esetében is nagyon időigényes, sok próbálkozást igényel. Egyszerűbben becsülhető a mátrixeffektus az oldószermodellek alkalmazásával.^{117,118} Ez utóbbi azonban nem veszi figyelembe azt, hogy a molekulák jól meghatározott irányba épülnek be a kristályba, így általában kevésbé megbízhatóak, mint az előző módszer.

Célunk egy olyan módszer fejlesztése volt, amely a MI-IR spektroszkópia mérések alapján történő konformációanalízist segíti, rutinszerűen alkalmazható és kicsi a számításigénye.^{A45} Ehhez a Pulay-féle SQM ('scaled quantum mechanical') módszert választottuk.¹¹⁹ Ez a módszer a különböző belső koordinátákban felírt erőállandókhoz különböző skálafaktorokat rendel. A módszerről már bebizonyosodott, hogy empirikusan jól figyelembe veszi mind az elektronszerkezeti módszerek eltérő hibáját a különböző kötéstípusokra, mind az eltérő anharmonicitást a különböző belső koordinátákra.

[illegible]

hidrogénkötést elfogadható pontossággal kezeli (M06-2X^{130,131} és PBE^{132,133}), amellyel a relatív konformációs energiák pontosan számíthatók (B3LYP^{41,42} és PBE), és amelyeket gyakran alkalmaznak a rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) spektrumok számításához (B3LYP és B3PW91^{134,135}).^{A46} H-, C-, N-, O-, és Cl-atomok mellett olyan molekulákat is bevettünk az optimálásba, amelyek – a biomolekulák esetében fontos szerepet játszó – S-atomot is tartalmaznak. A legfontosabb újítás pedig az volt, hogy az SQM skálafaktorok optimálása során külön illesztettük a skálafaktorokat a gázfázisú, valamint az Ar-mátrixban mérhető rezgési frekvenciákra. A skálafaktorok optimálásához 33 olyan molekulát kerestünk, amelyekre gázfázisban és Ar-mátrixban is történtek mérések (4.1.1. ábra). Csak az olyan rezgési frekvenciákat vettük be az optimálásba, amelyeket mindkét mérésben biztosan asszignáltak. Így összesen 347 rezgési átmenetre történt illesztés. (Ezek pontos listája megtalálható az eredeti közlemény kiegészítő anyagában.)

Az általunk optimalt új skálafaktoroknál több új szempontot vettünk figyelembe. Egyrészt olyan bázisokra optimaltunk skálafaktorokat, amelyek diffúz függvényeket is tartalmaznak (pl. 6-31++G**^{125–129} és aug-cc-pVTZ^{27–31}), így a – többek között a mátrixizolációs méréseknél is fontos intramolekuláris – hidrogénkötések pontosabb leírására is alkalmasak. A DFT módszereket úgy választottuk meg, hogy legyen közöttük olyan, amely a korábbi tesztek szerint a

természetesen nem tudnak elszámolni minden fontos effektussal, amelyek a gázfázisú és az Ar-mátrix mérés között adódnak (pl. üregeffektus, gyenge molekulakomplex kialakulása a vizsgált molekula és a mátrixgáz között, stb.), de több rezgéstípusra statisztikailag jól visszaadják a mátrixeltolódást. Szignifikáns különbséget találtunk például a torziós rezgések (X-X-X-X) esetében (4.1.1. táblázat), ami megfelel a várakozásoknak, hiszen ezt a nagy amplitúdójú, nagy térigényű mozgást a merev Ar-kristály gátolja, ezért a nagyobb frekvenciák felé tolja el. Szintén jelentős a különbség az Ar-mátrixra és gázfázisra optimált X-Cl és X-S koordinátákhoz tartozó skálafaktorok között, de ebben az esetben az Ar-mátrixhoz tartoznak kisebb skálafaktorok. Ezt az eltolódást valószínűleg az Ar-, valamint a Cl- és S-atomok között kialakuló diszperziós kölcsönhatás okozza. Hozzájárulhatnak ehhez a kristály rácsrezgések és az X-Cl, valamint az X-S rezgések közötti csatolás is, amely a redukált tömeget megnövelve kisebb frekvenciák felé tolja el a rezgési átmeneteket. Végül nagy különbség adódott az N-H és O-H nyújtási vegyérték-koordinátákhoz tartozó erőállandók gázfázisra és az Ar-mátrixra optimált skálafaktorai között is. Az N-H és O-H nyújtási rezgések esetében közismert, hogy az Ar-mátrixban mért N-H és O-H nyújtási frekvenciák alacsonyabb értéknél jelentkeznek, mint a gázfázisú értékek. Emellett érdekes az is, hogy az S-H koordinátához tartozó skálafaktorok esetében az Ar-mátrixhoz tartozik

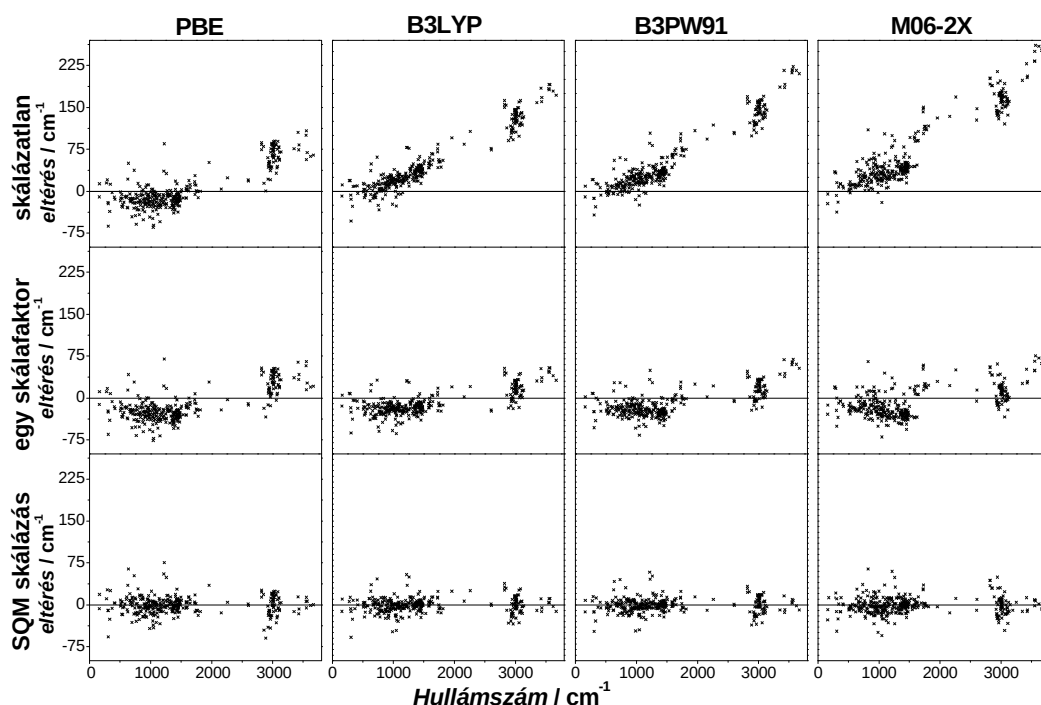
4.1.1. táblázat B3LYP/6-31++G** szinten optimált SQM skálafaktorok.

Belső koordináta	skálafaktor (gázfázis)	skálafaktor (Ar-mátrix)	$\Delta\%$
X-X	0,9367	0,9321	-0,5
X-Cl, X-S	1,0581	1,0480	-1,0
C-H	0,9172	0,9189	+0,2
N-H	0,9118	0,9061	-0,6
O-H	0,9151	0,9067	-0,9
S-H	0,9378	0,9445	+0,7
X-X-X	1,0140	1,0219	+0,8
X-X-H	0,9639	0,9635	0,0
H-C-H	0,9491	0,9394	-1,0
H-N-H	0,9513	0,9407	-1,1
X-X-X-X	0,9865	1,0161	+2,9
X/H-X-X-H	0,9564	0,9623	+0,6
lin. X-X-X	0,8600	0,9129	+5,8

nagyobb érték. Ennek lehetséges magyarázata az, hogy az S-H-csoport az Ar-kristály egyetlen Ar-atomjának helyére épül be, így a szűk hely szimmetrikusabbá teszi az S-H-rezgés potenciálisenergia-felületét.

A módszer kiválóságát jelzi az is, hogy egyetlen skálafaktort illesztve az általunk vizsgált 347 rezgési átmenetre a B3LYP/6-31++G** szinten számított és az Ar-mátrixban mért értékek eltéréseinek négyzetes közepe (RMS eltérése) $24,2 \text{ cm}^{-1}$, míg ugyan-

erre a szintre az SQM-értékek az Ar-mátrixban mért adatok RMS eltérése $9,81 \text{ cm}^{-1}$ volt. Hasonlóan jó egyezést kaptunk a másik két bázis esetén, illetve a B3PW91 és az M06-2X funkcionálok esetében minden bázisra is. Érdekes megjegyezni, hogy ez különösen jó eredmény az M06-2X funkcionálra, hiszen erről közismert, hogy skálázás nélkül nagyon



4.1.2. ábra A 4.1.1. ábrán megadott molekulák alaprezgéseinak Ar-mátrixban mért és különféle módszerekkel számított hullámszamai közötti eltérések.

rosszul becsli a rezgési spektrumokat. Fordított a helyzet a PBE funkcionálra, amely a skálázatlan frekvenciákat összehasonlítva jobb eredményt ad a többi módszerhez képest, de kevésbé jól lehetett illeszteni erre a funkcionálra az SQM skálafaktorokat (4.1.2. ábra). A 6-31++G** bázis esetében a B3PW91, az M06-2X, valamint a PBE funkcionállal kapott SQM-értékeket a kísérleti, Ar-mátrixban észlelt értékekhez hasonlítva rendre 9,7; 10,9 és 16,7 cm^{-1} RMS eltérést kaptunk.

Az új skálafaktorok használhatóságát az illesztési halmazban nem szereplő molekulákra végzett tesztekkel is ellenőriztük. Az egyik ilyen tesztet kiragadva, az Ac-Pro-NH₂ molekula τ_{H}^+ konformerére (lásd 5.3. fejezet) végzett számításokat mutatom be. A B3LYP/6-31++G** szintre megállapított skálafaktor esetében a kísérleti értéktől való RMS eltérés 22,6 cm^{-1} , ugyanez a B3LYP/6-31G* szinten az irodalomból vett SQM-faktorok használatával 10,1 cm^{-1} , míg az általunk a B3LYP/6-31++G** szintre illesztett SQM-faktorok használatával 9,3 cm^{-1} . Szembetűnőbb a javulás mértéke, ha az egyes rezgéseket külön-külön vizsgáljuk meg. Az Ac-Pro-NH₂ τ_{H}^+ és az Ac-Gly-NHMe β_{DL} és $\gamma_{\text{=L}}$ konformerek amid A rezgéseire például a három módszerrel kapott RMS-értékek rendre 36,8; 19,1 és 10,0, ugyanezek az amid I rezgésre pedig rendre 21,0; 14,6 és 10,9 cm^{-1} . (Az eredeti közleményben további tesztek is közzétüntek.)

Az Ar-mátrixra optimált skálafaktorokat sikeresen alkalmaztuk aminosavak és modellpeptidek konformációanalíziséhez. Ezekkel a skálafaktorokkal becsült számítások jobban illeszkedtek a mérési eredményekre, mint a magasabb szintű és jóval időigényesebb perturbációs számítások. Például a cisztein 3-as konformerének (lásd 5.1. fejezet) tizenegy legintenzívebb sávját tekintve a mért és a számított hullámszámok közötti RMS eltérés a B3LYP/6-31++G** szinten végzett SQM számításaink esetében 11 cm^{-1} , míg Wilke és munkatársai által rezgési perturbációs elmélettel (VPT2) – ugyancsak a B3LYP funkcionállal – kapott számítások¹³⁶ esetében 31 cm^{-1} . (Az utóbbi esetben a harmonikus frekvenciákat aug-cc-pVTZ, az anharmonikus korrekciókat pedig 6-31G* bázissal számították.) Hasonló eredményeket kaptunk a cisztein többi, kísérletileg azonosított konformerére is.

A rezgési spektrumok még pontosabb, de gyors becslése érdekében egyrészt új skálafaktorokat tervezünk megállapítani olyan DFT módszerekre, amelyek tartalmazzák a Grimme-féle diszperziós korrekciót.¹³⁷ Várhatóan ezekkel a módszerekkel az intramolekuláris kölcsönhatást tartalmazó molekulák rezgési spektrumát jelentősen kisebb hibával tudjuk majd számítani. Szintén tervezzük az SQM módszer és az oldószermodellek¹³⁸ kombinálását, vagyis azt, hogy a skálafaktorokat oldószermodellek alkalmazásával számított hullámszámokra illesztjük. Ebben az esetben azt várjuk, hogy az oldószermodell meg tudja különböztetni a molekula mátrix-szal gyengén kölcsönható belső szféráját, és az erősebb kölcsönhatásban levő külső szféráját; míg az SQM módszer továbbra is empirikusan figyelembe veszi mind az erősebb mátrixhatásokat, mind az anharmonicitást.

4.2. MI-VCD spektroszkópia

A legnagyobb érdeklődésre számot tartó vizsgálataink közé tartoznak a mátrix-izolációs rezgési cirkuláris dikroizmus (MI-VCD) mérések.^{A29,A32,A33,A36,A41,A44} A VCD spektroszkópia a közismertebb (elektronikus) cirkuláris dikroizmus (E)CD spektroszkópia megfelelője az infravörös tartományban; a VCD és az IR spektroszkópia tehát ugyanolyan viszonyban van egymással, mint az (E)CD és az UV-látható spektroszkópia.^{139,140,A46,C6} Ennek megfelelően a VCD spektrum egy optikailag aktív vegyület esetén a jobbra és a balra cirkulárisan polarizált fény elnyelésének különbségét adja meg a hullámhossz függvényében. Az enantiomerpárok VCD spektrumai egymás tükörképei. A spektrumok elemzésével megállapítható egy királis molekula abszolút konfigurációja.

Mivel egy molekulának általában jóval több IR-aktív elnyelése van, mint UV-elnyelése, ezért egy VCD spektrum jóval több információt szolgáltat, mint egy (E)CD spektrum. A VCD spektroszkópia további nagy előnye az (E)CD spektroszkópiával szemben, hogy a VCD spektrumok kvantumkémiai módszerekkel gyorsabban és megbízhatóbban számíthatóak. A röntgendiffrakcióval történő, azaz az atomok anomális diszperziójának mérésén alapuló, abszolút konfiguráció meghatározással szemben pedig nagy előnye a módszernek, hogy nincs szükség kristályosításra és nehézzatom jelenlétére. Nem kell a mintának enantiomertisztának lennie, elég akár 10 %-os enantiomerfelesleg. A tapasztalatok alapján egyértelműen kijelenthető, hogy kis és közepes méretű, merev molekulák esetében ma már egyértelműen a VCD (és ennek Raman technikai párja, az ún. Raman Optikai Aktivitás, ROA) spektroszkópia a legolcsóbb, leggyorsabb és legmegbízhatóbb módszer az abszolút konfiguráció meghatározására. E módszerek elterjedésének technikai nehézségek szabtak határt, ugyanis az IR tartományban a jobbra és a balra cirkulárisan polarizált fény abszorpciójának különbsége mintegy tízezred–százezred része az IR abszorpciónak. (Ez hozzávetőleg két–három nagyságrenddel kisebb, mint az ennek megfelelő arány az (E)CD spektroszkópiában.) Ma már azonban VCD és ROA berendezéseket is forgalmaznak. A VCD és ROA módszerek elméletét és műszeres hátterét példákkal együtt a Magyar Kémiai Folyóiratban,^{C6} egy magyar nyelvű könyvfejezetben,^{C7} illetve egy angol nyelvű összefoglaló közleményben részletesebben bemutattuk.^{A46}

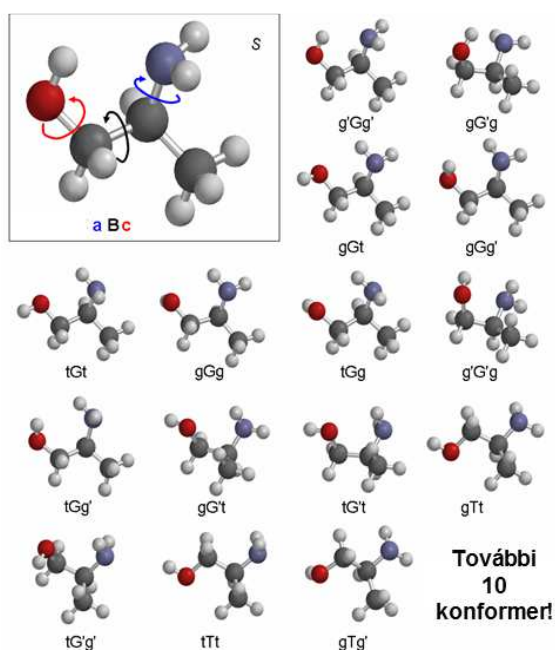
Mivel a VCD és a ROA spektrumok érzékenyebbek a konformációra, mint az ECD spektrumok, ezért flexibilis, multikonformációs molekulák esetében az abszolút konfiguráció meghatározása csak a konformációs eloszlás egyidejű meghatározásával lehetséges. Ez ugyan azt jelenti, hogy ilyen molekulák esetén az abszolút konfiguráció meghatározása nem rutinszerű, nagyobb gyakorlatot igényel, de egyben több információt is szolgáltat. A konformációval szembeni érzékenységük miatt a rezgési optikai aktivitás (VOA) módszereket az abszolút konfiguráció meghatározásán kívül – ismert vagy ismeretlen abszolút konfigurációjú – vegyületek konformációanalízisére is széleskörűen használják. Hasonlóan az oldatfázisú IR spektroszkópiához, a konvencionális, azaz oldatfázisú VCD spektroszkópiával történő konformációanalízisnek is a felbontás szab határt. A VCD spektrumok esetében további nehézség az is, hogy a különböző konformerek közeli, széles és ellentétes előjelű sávjai akár teljesen kioltathják egymást. Emiatt kézenfekvőnek tűnt, ahogy azt korábban Suhai és munkatársai is javasolták már,¹⁴¹ a VCD spektroszkópia és a MI technika kombinálása konformációs vizsgálatokhoz. Erre lehetőséget teremtett az, hogy a

mátrixizolációs berendezésünk építésével egy időben az ELTE-n kezdte meg működését hazánk első VCD berendezése.

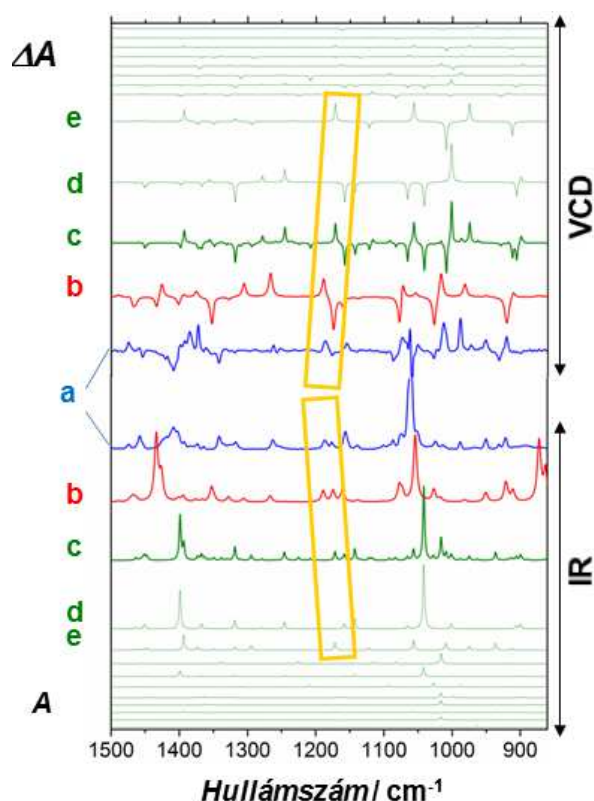
Ahogy azt a bevezetőben is említettem, bár MI-VCD méréseket korábban is végeztek, de csak egy merev, egyetlen konformerrel rendelkező molekula, az α -pinén VCD spektrumát vették fel és elemezték két tartományban.^{105,106} Ebben az esetben a jobb felbontás és a jelintenzitás-növekedés nem szolgáltatott annyi többletinformációt, hogy konklúzióként levonhassák azt a tanulságot, hogy érdemes az oldatfázisú VCD mérésekkel szemben jóval nehezebben kivitelezhető MI-VCD méréseket végezni. Emiatt az első két mérés után egészen a mi vizsgálatainkig, azaz mintegy 20 évig nem is végeztek MI-VCD méréseket. Ez idő alatt mind a VCD, mind a MI technika sokat fejlődött, a mérések kivitelezése egyszerűbb lett. Ugyanakkor ismételten fel kellett deríteni azt, hogy a MI-VCD mérések esetében milyen körülményeket és mérési paramétereket kell alkalmazni, meg kellett ismerni a módszer nehézségeit.

A tapasztalatok és nehézségek között érdemes kiemelni azt, hogy az artifaktumok elkerülése érdekében jobb minőségű, hígabb és vastagabb filmet kell kifagyasztani, mint az IR mérésekhez. Ráadásul a jobb minőség érdekében a gázkeveréket lassabban kell kifagyasztani. Ez molekulától függően 6–30 órás mátrixkészítést jelent. Az első MI-VCD vizsgálataink esetében túszeleppel szabályoztuk a gázáramot. Jelentős minőségi javulást jelentett az, amikor ezt áramlásszabályzóval váltottuk ki. Szintén fontosnak bizonyult a jó minőségű (karcolásmentes ablak) használata. A MI-IR méréseink esetében a hidegablakot általában úgy állítjuk be, hogy az 45°-ot zárjon be a spektrométer fényútjával. Ennek a fő előnye az, hogy kifagyasztás közben is fel tudunk venni IR spektrumot, így nyomon tudjuk követni a film vastagodását és minőségének változását. A MI-VCD spektrumok felvételénél ez nem járható út, a polarizáció elkerülése miatt minden optikai elemet, így a hidegablakot is, merőlegesen kell elhelyezni a fényútra.

A kiértékelésnél figyelembe kell venni azt, hogy egyes, az ún. nem-robosztus,^{142,143} sávok intenzitása és előjele érzékenyen függ a molekula pontos geometriájától, a közegtől és az alkalmazott számítási szinttől. Ezeket a legtöbbször kis és közepes intenzitású sávokat a konfiguráció és konformáció megállapításához nem szabad figyelembe venni. Ezért a kiértékeléshez nemcsak a VCD intenzitásokat (rotátorerősségeket), hanem az adott rezgési módusokhoz tartozó robusztusságot is ki kell számolni. (A robusztusság mérőszámára eredetileg Nicu és Baerends javasolt mérőszámot.¹⁴² Az eredeti mérőszám elvi hibája miatt Magyarfalvi egy új mérőszám bevezetését javasolta.¹⁴³ Ezeket angol és magyar nyelvű összefoglaló közleményekben is tárgyaltuk.^{A46,C6)}



4.2.1. ábra A 2-amino-1-propanol legkisebb energiájú konformerei.



4.2.2. ábra Az *R*-2-amino-1-propanol kísérleti (a), az összes konformer SQM-skálázott (b) és skálázatlan (c) számított spektrumának Boltzmann-faktorokkal súlyozott összegeként nyert spektrumok, valamint az egyedi konformerek: **g'G'g'** (c) és **gG'g** (d) számított spektrumai. (A többi konformer spektruma jelöletlen. A szövegben tárgyalt két sáv be van keretezve.)

A módszer teszteléséhez az *R*-2-amino-1-propanolt választottuk.^{A29} A molekulát korábban már vizsgálták kvantumkémiai számításokkal és MI-IR spektroszkópiával.¹⁴⁴ A molekulának 25 konformere van (4.2.1. ábra), a számított Boltzmann-eloszlás szerint pedig legalább 5 számottevő mennyiségben fordul elő az Ar-mátrixban. Mivel egyes konformerek számított IR spektruma között kicsi a különbség, ezért a korábbi – kizárólag a számított és mért IR spektrumok összehasonlításán alapuló – asszignáció néhol téves, bizonytalan lehet. A várakozásoknak megfelelően jól látszik (4.2.2. ábra), hogy az Ar-mátrixban felvett spektrumok jóval részletgazdagabbak, a jelek nem mosódnak össze, az ellentétes előjelű sávok nem oltják ki egymást, mint ahogy az a folyadékfázisban mért spektrumoknál^{145,146} észlelhető. Különösen szembe-tűnő ez az O–H nyújtási tartományban. Ez a VCD módszert alkalmassá teszi a sokkonformeres, H-kötést kialakító molekulák vizsgálatára is. A konformációanalízisben nyújtott előnyére pedig példaként a kísérleti spektrumban 1186 és 1177 cm⁻¹-nél megjelenő két, hasonló intenzitású sávot lehet kiemelni. A számításokkal való összehasonlítás alapján biztosan megállapítható, hogy ez a két sáv a **gG'g** és a **g'G'g'** konformerek egy-egy rezgési átmenetéhez tartozik. A megfelelő két sáv számított hullámhossz és

intenzitásértéke azonban csak olyan kis mértékben különbözik, hogy egyértelmű hozzárendelésük e két konformer valamelyikéhez pusztán az IR spektrumok alapján nem lehetséges. A MI-VCD spektrumban a két sáv előjele azonban ellentétes, és a számítások is ellentétes előjelet adnak a **gG'g** és a **g'Gg'** konformerek e két sávjára, ami már egyértelművé teszi a sávok egyedi konformerekhez való hozzárendelését. A MI-VCD spektrumunk és a számításaink alapján a legtöbb rezgési átmenet eredeti hozzárendelését megerősítettük, de néhány esetben korrigáltuk az eredeti asszignációt. (Lásd a közleményünk kiegészítő anyagát.^{A29}) Hasonló segítséget nyújtott a MI-VCD technika a 2-klór-propionsav rezgési átmeneteinek hozzárendelésében,^{A44} valamint modellpeptidek térszerkezet-vizsgálatában is.^{A32,A33,A41}

A MI-VCD technikát modellpeptidek konformációanalíziséen kívül az ún. kiralitástranszfer megfigyelésére is alkalmaztuk.^{A36} Kiralitástranszfer (vagy indukált kiralitás) alatt értjük azt a jelenséget, amikor a vizsgált királis molekula és egy akirális molekula (pl. oldószer) között kialakult intermolekuláris kölcsönhatások miatt az akirális molekula is optikailag aktívvá válik, azaz a gerjesztési átmenetei megjelennek a VCD (és (E)CD) spektrumokban.^{147,A46} A jelenség nemcsak alapkutatási szempontból és a kialakuló komplexek térszerkezetének felderítéséhez nyújtott értékes információ miatt jelentős, hanem gyakorlati szempontból is fontos annak megértése, hogy az ilyen kölcsönhatások mikor és milyen mértékben nehezítik meg az egyszerű oldószeres VCD vizsgálatok kiértékelését. Hasonló, gyakorlati szempontból is fontos eredményre vezető vizsgálataink például megmutatták azt, hogy bár a karbonsavdimerek VCD spektrumának számítása időigényesebb, mint a monomereké, de az oldószeres méréseknél mégis érdemes ezeket a molekulákat olyan koncentrációtartományban mérni, ahol döntő részben dimerek vannak jelen.^{A44} A karbonsav dimerek VCD jelei ugyanis intenzívebbek és robosztusabbak, mint a monomerek VCD sávjai. A MI-VCD technika alkalmas lehet királis reakcióintermedierek, reaktív molekulák és gyökök VCD vizsgálatára is.

Vizsgálataink által inspirálva ma már más kutatócsoportok is alkalmazzák a MI-VCD technikát.^{148,149} A közeljövőben szeretnénk próbálkozni a MI és a ROA módszer kombinálásával is.

4.3. Kifagyasztás eltérő hőmérsékleteken és a mátrix hőkezelése

Abban az esetben, ha a konformereket kis, néhány kJ mol^{-1} nagyságrendű gátak választják el egymástól, akkor a kifagyasztás hőmérsékletétől, valamint a kifagyasztás

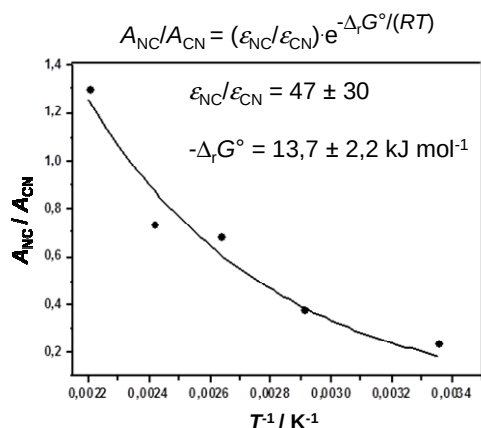
sebességétől, azaz a kriosztát teljesítményétől és a hidegablak hővezetésétől is függ, hogy a nagyobb energiájú konformert ki lehet-e fagyasztani. Az irodalomból erre legszebb példa Fausto és munkatársai munkája, amelyben az 1,2-butándiol MI-IR spektrumát vizsgálták a kifagyasztás hőmérsékletének függvényében.¹⁵⁰

A konformációs hűtésre gyakrabban alkalmazott, hasonló módszer a mátrix hőkezelése. Ar-mátrix esetében a hőkezelést kb. 30 K-ig lehet elvégezni, e fölött a nagymolekulák diffúziója is megindul a mátrixban. A hőkezeléskor végbemenő konformációs átalakulások sebességét nemcsak a gátmagasság és a hőmérséklet, hanem az átalakulás térigénye is megszabja. Az olyan konformációs átalakulások, amelyek esetében a két konformer alakja jelentősen eltér, lassabban mennek végbe. A sebességi együtthatók jellemző tartományát a hőmérséklet és a gátmagasság függvényében Barnes adta meg a MI-IR spektroszkópiával végzett konformációanalízisek egyik korai összefoglalójában.¹⁵¹

Vizsgálataink során például a glicin **tct/IIIp** és **ttt/Ip** konformerei között figyeltünk meg olyan alacsony gátat, amely következtében a mátrixban mért konformerarányok jelentősen függtek a kifagyasztás hőmérsékletétől.^{A50,A52} Hozzávetőleg 14 K-nél magasabb kifagyasztási hőmérsékletet alkalmazva a **tct/IIIp** konformer nem figyelhető meg. A nagyobb energiájú **tct/IIIp** konformer a mátrix hőkezelése során is, már 16–20 K-en is órás-perces időskálán a kisebb energiájú **ttt/Ip** konformerbe alakul. (Részletesebben foglalkozom ezzel az 5.1. és a 6.2. fejezetekben.)

4.4. Termosztált mintabeeresztés

Mátrixizolációs készülékünk építésekor a berendezés, valamint a fűthető effúziós mintabeeresztő rendszer egyik első tesztjét a trimetilszilil-cianid – trimetilszilil-izocianid rendszer vizsgálatával végeztük.^{C2} A trimetilszilil-cianid és a trimetilszilil-izocianid között szobahőmérsékleten egyensúly áll fenn. Az izomerizáció olyan gyorsan játszódik le, hogy az ¹H-NMR időskáláján a két izomer nem különböztethető meg. Az argongázzal előkevert mintát hosszú kapillárison keresztül vezettük a hidegablakra. A kapillárist minden egyes kísérletben más és más hőmérsékletre termosztáltuk. A gyors kifagyasztásnak köszönhetően egyrészt a két izomer arányát meg tudtuk változtatni az egyes kísérletek között, és így egyértelművé tudtuk tenni az egyes IR sávok hozzárendelését a kétféle specieshez. Másrészt a hőmérséklet függvényében felvett IR spektrumok (4.4.1. ábra) kiértékelésével megkaptuk a két izomer relatív abszorpciós koefficiensét ($\epsilon_{\text{NC}}/\epsilon_{\text{CN}}=47 \pm 30$), valamint a két izomer közötti



4.4.1. ábra A trimetilszilil-cianid, valamint a trimetilszilil-izocianid $C\equiv N$ nyújtási sávjainak relatív abszorbanciája a hőmérséklet függvényében.

eresztőt építsünk, amelyben a kistenziójú molekulák elpárologtatása után a gőztér a párologtatáshoz alkalmazott értéknél magasabb hőmérsékletre termosztálható, figyelembe kell azt is venni, hogy termikus bomlásuk miatt a biomolekulák csak szűk hőmérséklet-tartományban vizsgálhatók.

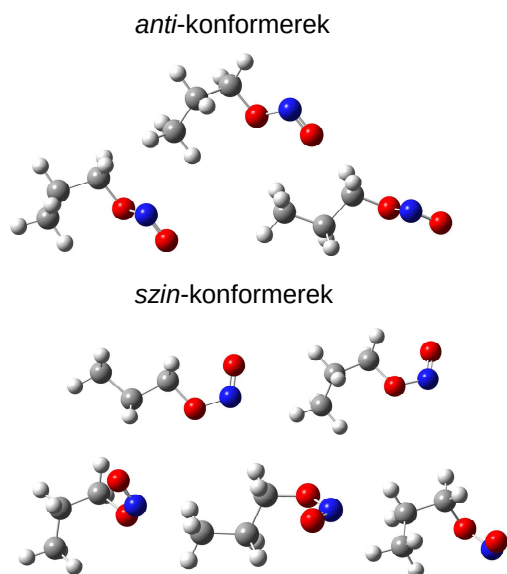
4.5. Fúvókás hűtés

A mátrixizolációs berendezésünk megépítése után szintén első vizsgálataink közé tartozott az *i*-propil- és a *n*-propil-nitrit konformációanalízise és fotolízise Ar-mátrixban.^{A30} A vizsgálatokban a kihívást az jelentette, hogy mindkét alkil-nitritnek több konformere van, az egyes konformerek IR spektruma pedig csak kis mértékben különbözik egymástól.

Kvantumkémiái számításaink alapján az *i*-propil-nitritnek 4 konformere van. Ezekből 2–2 a C–O–N–O torziós szögben különbözik, azaz két *anti*- és két *szin*-konformer létezik. A két *anti*-, valamint a két *szin*-konformer az alkillánc relatív térbeli elhelyezkedésében és annak konformációjában különbözik. A számítási eredményeink alapján az volt várható, hogy ezek közül egy konformer relatív energiája olyan nagy, hogy a konformer kísérletileg nem kimutatható, így itt egy viszonylag egyszerű esettel álltunk szemben. Ezzel szemben a számítások az *n*-propil-nitrit esetében nyolc, közel azonos energiájú konformert adtak (4.5.1. ábra). Ezek közül több csak az alkillánc konformációjában különbözik. Ezeknek rendkívül hasonló az IR spektrumuk.

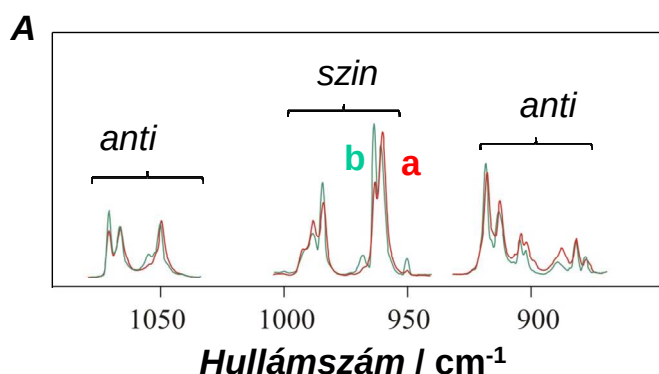
Az *n*-propil-nitrit esetében a hasonló konformereket csak a számolt és mért IR spektrumok összehasonlításával nem lehetett egyértelműen azonosítani. A fent bemutatott ter-

szabadentalpia különbséget ($\Delta_r G^0_T = 13,7 \pm 2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T \sim 376 \text{ K}$). Annak ellenére, hogy ez a módszer nemcsak a hozzárendelést segíti, de segítségével a relatív szabadentalpiák is megállapíthatók, mégsem alkalmaztuk ezt biomolekulák vizsgálatára. Ez az időigényességén (1–1 mérési pont felvétele 1–2 nap) túl azzal is magyarázható, hogy ezt a vizsgálatot legegyszerűbben szobahőmérsékleten is elegendően nagy tenziójú molekulákkal lehet elvégezni. Ugyan terveink között szerepel az is, hogy egy olyan mintabe-



4.5.1 ábra A *n*-propil-nitrit konformerei.

mátrixalkotó gáz is – nagy nyomásról és szobahőmérsékletéről (vagy akár magasabb hőmérsékletéről) egy kis résen (<1 mm) keresztül nagyvákuumba eresztik a gázkeveréket. Az adiabatikus kiterjesztés a molekulák hűtését eredményezi. A gyors hűtés azonban nem vezet termodinamikai egyensúlyhoz, a hűtés határfoka más a különböző szabadsági fokokra nézve.¹⁵² A konformereloszlás tekintetében ez azt jelenti, hogy olyan konformerek, amelyeket kis konformációs (<10–15 kJ mol⁻¹) gát köt össze, egymásba alakulhatnak a hűtés során, míg nagy gátak esetében nem történik átalakulás. A propil-nitritek esetében az *anti*-*szin* átalakulás gátja ennél jóval magasabb (>50 kJ mol⁻¹), ennek megfelelően a fúvókás vizsgálatok nem



4.5.2. ábra Az *n*-propil-nitrit MI-IR spektruma egyszerű effúziós (a), valamint szuperszonikus fúvóka (b) mintabeeresztő használatával. Az *anti*- és *szin*-csoportokon belül az egyes jelek eltérő alkilánc konformációjú specieszekhez tartoznak.

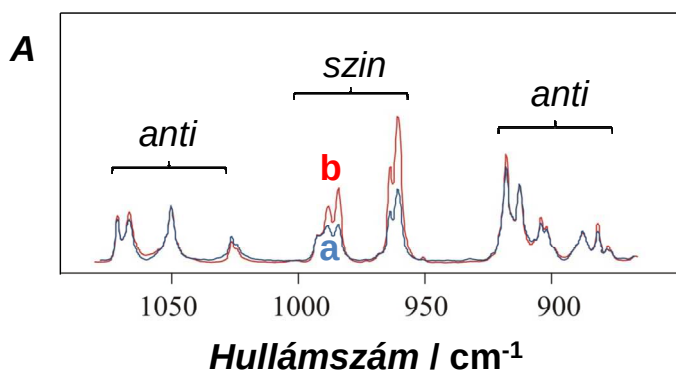
mosztált mintabeeresztés viszont az esetben nem alkalmazható, mivel az alkil-nitritnek már 100°C közelében is bomlanak. Az alkilánc konformációjáról így a szuperszonikus fúvókás mintabeeresztővel végzett kísérletek adtak információt.

A szuperszonikus fúvókát elterjedten használják a gázfázisú molekulaszpektroszkópiában.^{152,153} Mátrixizolációs spektroszkópiai vizsgálatokhoz azonban csak három csoport alkalmazta ezt a módszert.^{154–165} A szuperszonikus fúvóka használatakor a vivőgázzal – mátrixizolációs spektroszkópia esetében ez egyben a

alakították egymásba az *anti*- és *szin*-konformereket. Az egyszerű effúziós mintabeeresztéshez képest azonban jelentősen változott azoknak a konformereknek az aránya, amelyek csak az alkilánc konformációjában különböznek, hiszen ezeket a konformereket csak néhány kJ mol⁻¹ nagyságú konformációs gát választja el egymástól (4.5.2. ábra).

4.6. UV-fotolízis

A fent bemutatott fűvókás mintabeeresztéssel kombinált MI-IR vizsgálatokkal ellentétben az UV-fotolízis jól alkalmazható az alkil-nitritek *anti*- és *szin*-konformereinek megkülönböztetésére (4.6.1. ábra). Az *anti*- és *szin*-konformerek elektronszerkezete ugyanis különbözik annyira, hogy kis intenzitású UV fénnel történő besugárzás hatására az eltérő



4.6.1. ábra Az *n*-propil-nitrit MI-IR spektruma fotolízis előtt (a), és szélessávú UV fotolízis után (b). A fotolízis után felvett spektrum egy konstanssal van beszorozva, amely úgy lett meghatározva, hogy az *anti*-konformerekhez tartozó sávintenzitások ugyanakkorák legyenek a két spektrumban.

bomlási sebességük alapján meg tudjuk különböztetni ezeket. A nitritcsoport konformációjával szemben az alkillánc térszerkezete csak elhanyagolható mértékben befolyásolja a bomlás sebességét. A két módszer kombinációjával, azaz az UV-fotolízis során észlelt sebességkülönbségek, és az effúziós és a fűvókás mintabeeresztés közötti sávintenzitás-különbségek felhasználásával, továbbá a kvantumkémiai számítások segítségével az *n*-propil-nitrit nyolc konformerét sikerült azonosítanunk Ar-mátrixban.^{A30}

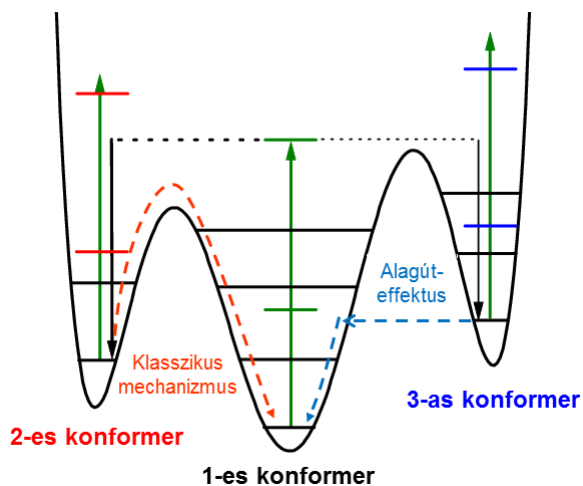
Részben az UV-fény hatására történő eltérő bomlási sebességet használtuk fel a glicin konformációanalízisére is.^{A50}

4.7. NIR-lézer-besugárzás

Az alacsony konformációs gátak esetében a közeli infravörös (NIR) vagy akár a középső IR (MIR) sugárzás elnyelése is elegendő lehet ahhoz, hogy konformációváltozást hozzon létre. Ilyen esetekben számolni kell azzal, hogy ha a kifagyasztás, vagyis a mátrix filmrétegének növesztése közben a spektrométer IR sugárzása keresztülhalad a filmen, akkor az IR sugárzás megváltoztathatja a mátrixban jelenlevő konformerarányt a gőzfázishoz képest. Ilyet észleltünk a 2-klór-propionsav esetében is.^{A49}

A szélessávú, szüretlen IR sugárzás hatására bekövetkező konformerarányváltozást is fel lehet, és több esetben fel is használták a konformációanalízishez.^{166,167} Ez azonban általában nem túl effektív, sok esetben csak nagyon lassan és kis mértékben változtatja meg

az arányokat. További probléma ezzel, hogy egy sokkonformer molekulában a változás bonyolult lehet, több konformer mennyisége csökkenhet és szintén több konformer aránya nőhet egyszerre hasonló sebességgel.



4.7.1. ábra NIR-lézer-sugárzással kiváltott konformációs átalakulás sémája. A besugárzás hatására csak az a konformer alakul át a többi konformerbe, amelynek valamelyik rezgési átmenete rezonáns a besugárzó fény frekvenciájával. A szaggatott nyilak a visszalakulás lehetséges mechanizmusait mutatják.

Fontos előrelépés volt ezen a területen szűrt NIR-sugárzás,^{168,169} majd a NIR-lézer-sugárzás alkalmazása.^{170–186} Nem túl bonyolult esetekben NIR-lézer-sugárzással lehetőség van arra hogy, egy adott konformer olyan – elegendően nagy moláris elnyelésű – felharmonikus vagy kombinációs sávját sugározzuk be, amely a többi konformer sávjától jól elkülönül (4.7.1. ábra). Ekkor egy vagy több konformer mennyisége nő, de kizárólag a kiválasztott konformer mennyisége csökken a mátrixban. Nem fontos az, hogy olyan rezgéseket gerjesszünk a NIR-lézer-

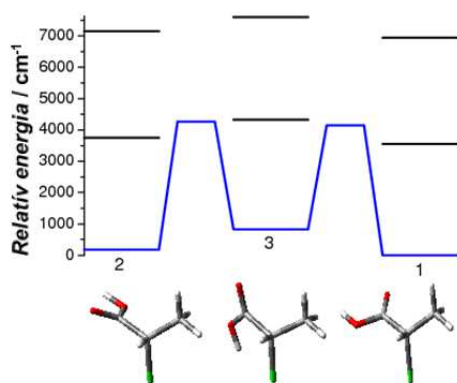
sugárzással, amelynek rezgési koordinátái hasonlóak a konformációváltozás koordinátáihoz, hiszen egy adott rezgési módusba pumpált energia nagyon gyorsan áttevődik olyan rezgési koordinátákra, amelyek effektíven tudják kiváltani a konformációváltozást. Például, ahogy azt Gerber és munkatársai megmutatták,¹⁸⁷ a glicin karboxilcsoportjának első felharmonikus O–H nyújtási rezgését gerjesztve az energiatöbbség ps-os időskálán átadódik több rezgési módusnak, többek között olyanoknak is, amelyek effektíven eredményezhetnek konformációváltást. Ez azt is jelenti, hogy a molekula méretének – és így a rezgési módusok számának – növekedésével egyre kevésbé effektív a NIR sugárzással történő konformációváltás, mivel egyre nagyobb annak a valószínűsége, hogy olyan rezgésekre tevődik át az energia, amelyek nem eredményeznek konformációváltást. (Az energiatöbbség végül – a rácsrezgéseken keresztül – a mátrix nyeli el.) Räsänen, Fausto és munkatársaik szerint a hangyasav, ecetsav és propionsav esetében az első felharmonikus O–H nyújtási rezgés gerjesztése rendre $7 \cdot 10^{-2}$ – $1,7 \cdot 10^{-1}$, $2,2 \cdot 10^{-2}$ és $1,4 \cdot 10^{-2}$ kvantumhasznosítási tényezővel eredményezi a *transz* $\rightarrow$ *cisz* konformációváltást.¹⁸³ Saját méréseink szerint a glicin és az alanin esetében a megfelelő kvantumhasznosítási tényező már csak $8 \cdot 10^{-4}$ és $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$.^{A52,A53} A kvantumhasznosítási tényező függ attól is, hogy a NIR-lézer által pumpált rezgési szint energiája hogy viszonyul a gátmagassághoz. Räsänen és munkatársai

megmutatták, hogy alagúteffektus miatt olyan esetekben is létrejöhet konformációváltás, ha a rezgési szint energiája kisebb, mint a reakciógát, de ekkor természetesen kisebb a kvantumhasznosítási tényező.¹⁷⁴

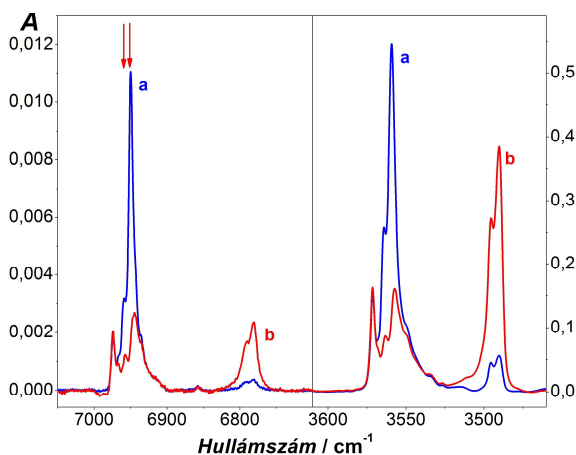
A mátrixba fagyasztott molekulák konformációanalízisére a kis kvantumhasznosítási tényező ellenére is kiváló és hatékony módszer a NIR-lézerrel indukált konformációváltás. Ez annak köszönhető, hogy a mérések során alkalmazott alacsony hőmérsékleten a molekulák nem tudnak visszaalakulni, így nagy intenzitású lézer és kellően hosszú besugárzás esetében akár 10^{-5} – 10^{-6} nagyságrendű kvantumhasznosítási tényező is elegendő lehet. Kivételt képeznek ez alól az olyan kis konformációs gáttal (néhány kJ mol⁻¹) rendelkező molekulák, amelyek alacsony hőmérsékleten is gyorsan vissza tudnak alakulni. Szintén kivételt képeznek azok az esetek, amelyeknél a nagyobb energiájú konformer alagúthatással, a NIR-lézer-sugárzás által kiváltott konformációváltás sebességénél gyorsabban alakulhat a kisebb energiájú konformerbe. Nagyon kis kvantumhasznosítási tényező esetében a határt az jelenti, amikor a mátrix szublimációja miatt fellépő mennyiségcsökkenés sebessége eléri a NIR-lézer-sugárzás által kiváltott konformációváltás sebességét.

Jelenleg, csoportunkat is beleértve, 3–4 csoport foglalkozik alacsony hőmérsékletű mátrixban, NIR-lézer-sugárzás által kiváltott konformációváltozásokkal. A többi csoporthoz viszonyítva hátrányunk az, hogy a NIR lézerfényünk felbontása mintegy egy nagyságrenddel rosszabb, mint a többi csoport által használt lézersugárzás esetében. Azonban a rendelkezésünkre álló mintegy kb. 3–5 cm⁻¹-es félértékszélesség is elegendő a mátrixizolációs vizsgálatokhoz, hiszen a mátrixban mérhető sáv szélességek csak alig kisebbek ennél. A többi csoporthoz képest viszont nagy előnyünk az, hogy közel egy nagyságrenddel intenzívebb NIR-lézer-sugárzás áll rendelkezésünkre, továbbá szélesebb tartományban tudjuk hangolni lézereinket. Szintén érdemes kiemelni azt, hogy – a megfelelő optikai elrendezésnek és szűrők használatának köszönhetően – a besugárzás közben is tudunk felvenni spektrumokat (2.2.2. ábra). Ez lehetővé teszi rövid élettartamú konformerek megfigyelésének lehetőségét is. (Lásd a 6. fejezetet.) Ez a feltétel sem adott minden, ezzel a módszerrel foglalkozó csoportnál.

Példaként az első NIR-lézer-besugárzásos módszeren alapuló konformációanalízisünket mutatom be.^{A49} Ebben a 2-klór-propionsav konformereit vizsgáltuk. A MI-IR spektrumok alapján már egy japán csoport is elvégezte a molekula konformációanalízisét,¹⁸⁸ amit mi is kiegészítettük a MI-VCD spektrumokon alapuló pontosabb, megbízhatóbb elemzéssel.^{A44} A NIR-lézer-besugárzáson alapuló módszer azonban mindkettőnél pontosabban, megbízhatóbban alkalmazható, hiszen ezzel a módszerrel az IR spektrumban megjelenő sávokat konformerek szerint csoportosíthatjuk. Sőt, amint azt bemutatom, az eltérő üregekben megje-



4.7.2. ábra A 2-klór-propionsav konformereit a B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten számított relatív energiákkal és az O–H nyújtási rezgés $\nu = 1$ és $\nu = 2$ rezgési szintjével.



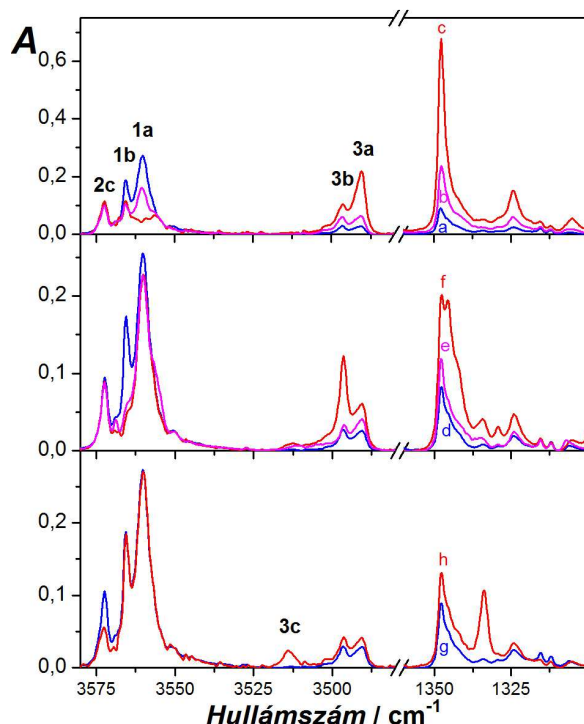
4.7.3. ábra A 2-klór propionsav MI-NIR spektrumainak részlete besugárzás előtt (a), valamint egymást követő 6947 és 6959 cm^{-1} -es (nyilakkal jelölve) NIR-lézer-besugárzás után (b).

Az O–H nyújtási tartomány 3560 cm^{-1} -nél megjelenő legintenzívebb sávját, valamint a 3566 cm^{-1} -nél megjelenő kisebb intenzitású sávot a japán csoport az **1**-es konformerhez rendelte, a felhasadást pedig Fermi-rezonanciával magyarázta.¹⁸⁸ MI-IR és MI-VCD spektrumaink elemzése alapján a két sávot mi is az **1**-es konformerhez rendeltük, de a felhasadást üregeffektusnak tulajdonítottuk. A NIR-lézer-besugárzásos kísérletek alapján egyértelműen meg lehetett állapítani, hogy melyik a helyes asszignáció. Ugyanis 10–20 perces 6947 cm^{-1} -es sugárzás hatására a 3560 cm^{-1} -os sáv intenzitása jelentősen csökken, majd eltűnik (4.7.4. ábra), míg a 3566 cm^{-1} -os sáv intenzitása alig változik. Hasonló eredményre jutottunk 5340 cm^{-1} -es sugárzás esetében is, csak ekkor lassabban csökkent a 3566 cm^{-1} -os sáv intenzitása. Mivel Fermi-rezonancia esetében a két sávnak azonos ütemben kellett volna csökkennie, ezért a felhasadás egyértelműen üregeffektussal magyarázható. A továbbiakban ezt a kétféle üreget **a**-val, illetve **b**-vel jelölöm.

lenő konformerek sávjai is elkülöníthetők egymástól. Az alábbi spektrumelemzésben csak az O–H nyújtási tartományra koncentrálok, a teljes hozzárendelést a 4.7.1. táblázatban közlöm.

A molekula potenciálisenergia-felületét B3LYP/aug-cc-pVTZ szinten térképeztük fel. Eszerint a molekulának két *transz* (**1** és **2**) és egy *cisz* (**3**) konformere van (4.7.2. ábra). Ugyan a NIR-lézer-besugárzásos kísérletekben is elsősorban a középső MIR tartományban felvett spektrumok alapján

végezzük az analízist, de ahhoz, hogy tudjuk, hogy milyen hullámhosszú NIR-besugárzást kell alkalmaznunk, fel kell venni a molekula MI-NIR spektrumát is (4.7.3. ábra). Ennek megfelelően a besugárzási kísérleteket a különböző konformerek, illetve a különböző üregekben levő konformerek O–H nyújtási felhangjánál, 6947, 6959, 6971, 6779 és 6799 cm^{-1} -nél, valamint az egyik O–H nyújtási – C–O–H deformációs kombinációs rezgési átmeneténél, 5340 cm^{-1} -nél végeztük.



4.7.4. ábra A 2-klór-propionsav MI-MIR spektruma-
inak részlete különféle NIR-lézer-besugárzások előtt
és után. Közvetlenül a kifagyasztás után felvett
spektrumok (a, d és g), 6947 cm^{-1} -es besugárzás (b),
és az azt követő 6779 cm^{-1} -es (c) besugárzások után,
6959 cm^{-1} -es (e) és az azt követő 6799 cm^{-1} -es (f),
valamint 6971 cm^{-1} -es (h) besugárzások után felvett
spektrumok. A teljes spektrumtartomány megtalál-
ható az eredeti közlemény kiegészítő anyagában.^{A49}

illetve a 3491 cm^{-1} -es O–H nyújtási sávval megjelenő 1-es és 3-as konformer ugyanolyan, vagy legalábbis hasonló, a-val jelölt, üregben helyezkedik el.

Hasonlóan a fentiekhez a 6959 cm^{-1} -es NIR-lézer-besugárzás a 3566 cm^{-1} -nél megjelenő sáv intenzitáscsökkenését, és a 3497 cm^{-1} -es intenzitásnövekedését eredményezte. Ezeket a b üregben található 1-es (1b) és 3-as (3b) konformerrel lehet azonosítani. Ebben a kísérletben sem változott a 2-es konformerhez rendelhető sávok intenzitása, és az 1a-hoz és a 3a-hoz rendelt sávok intenzitása is alig változott. (A kismértékű változás nagy valószínűséggel a NIR-lézer-sugárzás viszonylag nagy féltértékszélességének, azaz az 1b O–H nyújtási felhangjának és a lézerfény kismértékű spektrális átfedésének köszönhető.) A fenti három besugárzási kísérlet során észlelt intenzitásváltozások elemzésével az 1a, 1b, 3a és 3b specieszek IR sávjai egyértelműen szétválogathatók, és hozzárendelhetők a számított átmenetekhez (4.7.1. táblázat).

A 3572 cm^{-1} -nél található, a korábbi vizsgálatok alapján a 2-es konformerhez rendelt, O–H nyújtási sáv intenzitása – természetesen a 2-es konformer összes többi IR sávjának intenzitásával együtt – 6971 cm^{-1} -es besugárzás hatására csökkent. Nem várt módon, e

A 3572 cm^{-1} -nél megjelenő, a két korábbi közleményben 2-es konformerhez rendelt, O–H nyújtási sáv intenzitása egyáltalán nem változott ebben a két besugárzási kísérletben. Ugyanakkor az eredetileg kis intenzitású, 3491 cm^{-1} -nél található sáv intenzitása jelentősen nőtt mindkét kísérlet során. Ezt a sávot korábban a *cisz*-szerkezetű 3-as konformerhez rendeltük. Azaz a NIR-lézer-besugárzás *transz* $\rightarrow$ *cisz* átmenetet váltott ki, amelyet már más karbonsavaknál is megfigyeltek.^{170–185} Korábbi interpretációnk szerint

üregeffektus következtében a 3-as konformer O–H nyújtási sávja is felhasad.^{A44} A másik üreghez tartozó, 3497 cm^{-1} -nél megjelenő sáv intenzitása azonban csak minimálisan nőtt ebben a két besugárzási kísérletben. Ezek alapján elmondható, hogy a 3560,

kísérlet során az **1a**, **1b**, **3a** és **3b** specieszekhez rendelt sávok intenzitása alig változott. Ugyanakkor olyan sávok jelentek meg a spektrumban, amelyeket az eredeti mátrixban nem lehetett megfigyelni. Ezek közül a legintenzívebb 1334 cm^{-1} -nél jelent meg, az O–H nyújtási tartományban pedig 3514 cm^{-1} -nél észleltünk új sávot. Korábbi kísérletek alapján várható hogy ez a besugárzás is *transz* $\rightarrow$ *cisz* (*E* $\rightarrow$ *Z*) konformációváltást eredményezett. A **3a** és a **3b** O–H nyújtási sávjainál magasabb hullámszámnál megjelenő O–H nyújtási sáv viszont arra utal, hogy ebben a *cisz*-konformerben nincs a Cl-atom és a karboxilcsoport H-atomja között intramolekuláris hidrogénkötés. Továbbá ez az érték jelentősen eltér mindhárom konformer számított O–H nyújtási hullámszámától. Ezek alapján az új speciesz egy olyan *cisz*-rotamerhez (**3c**) rendelhető, amely szerkezet nem minimum a szabad molekula potenciálisenergia-felületén. A kiindulási specieszt pedig **2c**-vel lehet azonosítani. A **3c** szerkezet a merev mátrixüreg miatt nem relaxálódik a hidrogénkötésű **3a** vagy **3b** minimumba, a **2c** $\rightarrow$ **3a** vagy a **2c** $\rightarrow$ **3b** átalakulás során ugyanis nemcsak a karboxilcsoport H-atomja vált térhelyezetet, de az O=C–C–Cl torziós szögben is jelentős változás történik. Ez utóbbi pedig a karboxilcsoport és a Cl-atom térigénye miatt sztérikusan gátolt az alacsony hőmérsékletű mátrixban. Ezt az is alátámasztja, hogy ha 10 K helyett 20 K-en végezzük el ugyanezt a besugárzási kísérletet, ahol az Ar-mátrix már kevésbé merev, akkor relatíve több **3a**, és kevesebb **3c** keletkezik. A 6971 cm^{-1} -es besugárzási kísérlettel tehát egyértelműen azonosítani tudtuk a **2c** és **3c** specieszeket.

Végül a 6779 cm^{-1} -es besugárzási kísérlet során a **3a**-hoz rendelt sávok intenzitása csökkent, míg az **1a**-hoz, továbbá kisebb mértékben az **1b**-hez rendelt sávok intenzitása nőtt. A 6799 cm^{-1} -es besugárzás pedig a **1b** speciesz sávjainak intenzitását nagyobb, az **1a**-hoz tartozó sávok intenzitását pedig kisebb mértékben növelte a **3b** specieszhez rendelt sávok intenzitásának rovására. (A **3c** rövid élettartama miatt e speciesz O–H nyújtási felhangjának besugárzását nem tudtuk elvégezni.)

A 2-klór-propionsavval végzett NIR-lézer-besugárzásos MI-IR vizsgálataink legfontosabb tanulságai közé tartozik az, hogy nemcsak különböző konformerek, de különböző mátrixüregekben jelenlevő specieszek sávjait is egyértelműen el tudjuk különíteni. Meg tudtuk egyértelműen különböztetni az üregeffektus miatti felhasadást a Fermi-rezonanciától. Új eredményként könyvelhetjük el azt, hogy olyan specieszt is előállítottunk és megfigyeltünk, amely a szabad molekula potenciálisenergia-felületén nem tartozik minimumhoz.

Ezzel a módszerrel – Rui Faustoval együttműködésben – a trifluor-, triklór-, és a tribrom-ecetsav konformerátalakítását, illetve a nagyenergiájú konformerek alagúthatással

történő visszaalakulását is vizsgáltuk. Ezeknek a vizsgálatoknak a kiértékelése e dolgozat írásával párhuzamosan zajlik. Szintén ezt a módszert alkalmaztuk több aminosav megbízható konformációanalízisére is (lásd 5.1 fejezet).

4.7.1. táblázat A 2-klór-propionsav három konformerének (1, 2 és 3) NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával azonosított rezgési hullámszámok az Ar-mátrix különböző üregeiben (a, b és c), valamint a három konformer számított (SQM B3LYP/aug-cc-pVTZ) hullámszámok (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ben).

1-es konformer													2-es konformer				3-as konformer				
Rezgési módus	Számított		Ar-mátrix		Számított		Ar-mátrix		Számított		Ar-mátrix										
	ν	I	a	b	ν	I	c	ν	I	a	b	c									
ν_1	3573,3	78	3560	3566	3578,2	83	3572	3504,6	139	3491	3497	3514									
ν_2	3028,7	5	3020		3033,3	5		3018,7	5												
ν_3	3004,6	7	3005		3016,1	3		3013,7	5												
ν_4	2997,2	4	3000		2995,3	8	2993	2998,7	4	3003											
ν_5	2934,5	10	2943		2930,1	10	2940	2940,8	7	2950											
ν_6	1766,1	288	1783	1781	1758,9	330	1773	1776,9	286	1791	1802										
ν_7	1453,7	7			1459,7	5		1460,5	3	1453											
ν_8	1449,7	9	1447		1451,4	13	1456	1454,0	15	1448											
ν_9	1389,0	6	1385		1386,8	6		1380,8	16	1377											
ν_{10}	1372,8	46	1381		1339,2	39	1362	1330,8	365	1348	1345	1334									
ν_{11}	1288,5	4	1283		1317,1	2		1292,0	11	1288											
ν_{12}	1224,5	21	1233	1230	1242,7	22	1254	1226,4	28	1241		1240									
ν_{13}	1138,3	173	1148		1170,8	145	1171	1180,2	3												
ν_{14}	1084,0	51	1094	1092	1084,5	2		1075,9	12												
ν_{15}	1067,1	68	1073	1071	1043,8	89	1046	1067,2	11												
ν_{16}	983,5	13	998		967,5	28	980	965,2	35	992	976										
ν_{17}	809,1	9	829		808,4	5	827	817,1	2												
ν_{18}	789,9	8	778		787,3	9	777	747,9	5												
ν_{19}	662,0	98	658	655	687,6	64	690	692,6	46	695											
ν_{20}	619,0	31	606		599,9	46	596	609,2	58	589	570										
ν_{21}	562,6	31			570,6	74	551	578,7	12												
ν_{22}	476,5	22	483		470,6	3		413,6	9												
ν_{23}	310,8	1			304,4	2		339,3	8												
ν_{24}	269,8	2			253,7	0		283,7	2												
ν_{25}	233,4	0			244,9	0		245,9	16												
ν_{26}	189,1	2			190,8	2		233,4	1												
ν_{27}	49,6	2			41,5	2		43,8	6												

Tapasztalataink szerint a NIR-lézer-sugárással kiváltott konformációváltás kvantum-hasznosítási tényezőjét a mátrix anyagi minősége is befolyásolja. A merev N₂-mátrixban nehezebben, míg a nagyobb üregekkel rendelkező Kr- vagy Xe-mátrixban effektívebben lehet konformációváltást kiváltani, mint Ar-mátrixban. Minden bizonnyal a kvantumos para-H₂-mátrixban lehetne a legjobb hatásfokot elérni. Ebben a közegben minden bizonnyal az olyan

konformációváltások is végbemehetnek, amelyek esetében a két konformer alakja jelentősen eltér (például hosszabb alkilláncok konformerei), és emiatt a mátrix jelentősen eltérő üregeibe épülnek be. Ilyen vizsgálatokat még nem végeztek, de hosszú távú céljaink között szerepel egy olyan berendezés építése is, amely alkalmas para-H₂-mátrixban történő vizsgálatokra, beleértve a NIR-lézer-sugárzással kiváltott konformációs átalakulásokat is.

5. Biomolekulák vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával

Gázfázisú vagy inert mátrixban izolált biomolekulák szerkezetvizsgálata során gyakran felvetődik a kérdés, hogy lehet-e az eredményeknek bármilyen biokémiai relevanciája. A kérdés azért is indokolt, mert ilyen körülmények között általában csak kisebb, melegítéssel vagy lézerrel elpárologtatható biomolekulákat szoktak vizsgálni.¹⁸⁹ A hatékony ioncsapdáknak és az érzékeny lézerspektroszkópiai módszereknek köszönhetően csak az utóbbi 1–2 évtizedben vált lehetővé a nagyobb, de ionizált biomolekulák gázfázisú vizsgálata.¹⁹⁰ Ahogy azt már említettem, a laboratóriumunkban is kísérletezünk nagyobb biomolekulák elektropray technikával történő gázfázisba vitelével, majd az azt követő kifagyasztásával nemesgázmátrixban. A semleges molekulák gázfázisú vizsgálata azonban ma is az építőelemek, azaz az aminosavak, a nukleobázisok és a monoszacharidok, valamint néhány aminosavból álló peptidek vizsgálatára korlátozódik.

Véleményem szerint ezeknek az építőelemeknek a gázfázisú vizsgálata nem szolgál közvetlen információval a biokémiai kutatások számára. Mégis rendkívül fontosnak tartom ezeket a vizsgálatokat, hiszen ezekre a kismolekulákra magas szintű elméleti számításokat lehet végezni. Ez lehetőséget teremt arra, hogy mind a kísérleti, mind az elméleti módszereket teszteljük, kalibráljuk. Mivel a kis biomolekulák vizsgálatával jóval többen foglalkoznak, mint a hasonló méretű, biológiailag nem releváns molekulákkal, ezért az irodalomban fel-lehető bőséges adathalmaz segítségével alaposabb összehasonlítást lehet tenni. A konklúziók pedig természetesen más, biokémiai szempontból nem releváns molekulákra is érvényesek.

Érdekesesek lehetnek ezek a spektroszkópiai adatok asztrokémiai és asztrobiológiai szempontból is,¹⁹¹ hiszen a csillagközi felhőkről készült spektrumokat csak akkor lehet azonosítani, ha rendelkezésre állnak laboratóriumi mérések. Mint ahogy ezt saját vizsgálatainkban is tettük, jól kapcsolhatók a spektroszkópiai kísérletek a molekulák fotostabilitásának vizsgálatával is. Ezek a kísérletek útmutatást adnak arról is, hogy milyen fizikai körülmények között érdemes keresni a csillagközi térben ezeket a molekulákat.

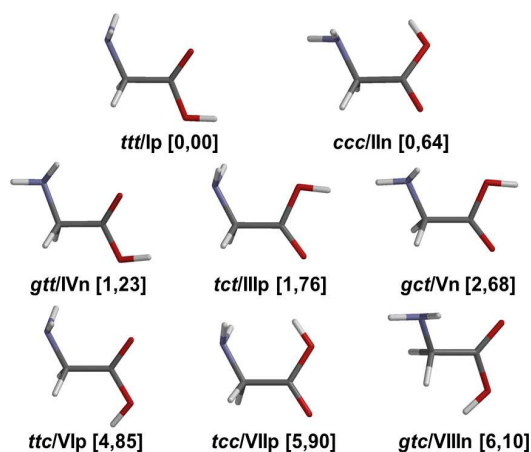
A kismolekulákkal ellentétben a néhány aminosavból álló peptidek gázfázisú szerkezetvizsgálatának viszont már lehet biológiai relevanciája. Tesztelhető egyes szerkezetelemek flexibilitása, redő-, hélix- vagy kanyarképző hajlama. Természetesen ezt a molekula távolabbi részletével való gyenge intramolekuláris, valamint az oldószerrel

kialakított intermolekuláris kölcsönhatások is befolyásolják. Ezért továbblépést jelent a komplikált biológiai mátrixok és rendszerek felé az, ha nem a csupasz, izolált biomolekulát, hanem a biomolekulák vízzel alkotott komplexeit vizsgáljuk.

Ebben a fejezetben a fent említett molekulákra és komplexekre végzett mátrixizolációs spektroszkópiai és fotokémiai kísérleteinkről számolok be. Itt sem azonos részletességgel számolok be minden vizsgálatunkról. Részletesebben foglalkozom a technikai szempontból is érdekesebbnek, és korszerűbbnek számító NIR-lézer-besugárzással kombinált MI-IR spektroszkópiai konformációanalízisekkel, amelyeket aminosavakra végeztünk. Rövidebben írok a peptidek és komplexeik szerkezetéről, amelyek ugyan biokémiai szempontból érdekesebbek, de módszertanilag egyszerűbb, és szárazabban tárgyalható vizsgálatok.

5.1. Aminosavak konformációanalízise

A mikrohullámú (MW) spektroszkópia mellett a MI-IR spektroszkópia a legalkalmasabb módszer a szabad (nem szolvatált) aminosavak, és azon belül különösen a kromofórcsoportot nem tartalmazó aminosavak konformereinek vizsgálatára. A természetes α -aminosavak közül eddig a glicint,^{192–200} az alanint,^{201–203} a valint,²⁰⁴ a leucint,²⁰⁵ az izoleucint,²⁰⁶ a prolint,^{207,208} a szerint,^{209–211} a fenilalanint,²¹² a tirozint,²¹³ a triptofánt,²¹⁴ a ciszteint,²¹⁵ az aszparigint,²¹⁶ és a lizint²¹⁷ vizsgálták MI-IR spektroszkópiával. Ezekben a kísérletekben csak kevés esetben alkalmaztak olyan módszereket, nevezetesen hőkezelést és/vagy szélessávú UV-fotolízist, amelyekkel az analízist a konformerek arányának megváltoztatásával támasztották alá.^{194,196,210} Vizsgálataink célja ezért az volt, hogy az aminosavak konformereit szelektív NIR-lézer-besugárzásos módszerrel tovább vizsgáljuk, és ez alapján a korábbiakhoz képest megbízhatóbb konformációanalízist végezzünk. Sok aminosav, és ezek között még a legegyszerűbb glicin esetében is, eltérések mutatkoztak a számítások alapján várt és a kísérletileg azonosított konformerek között.²¹⁸ Ezért célunk volt az is, hogy magyarázatot keressünk ezekre az eltérésekre. Szelektivitásán túl a NIR-lézer-besugárzásos módszer azért is látszott ígéretesnek, mert segítségével olyan konformerek is előállíthatóak, amelyek az egyszerű kifagyasztással elkészített mátrixban nincsenek jelen. A besugárzást követően tanulmányozható ezeknek a konformereknek a stabilitása, és az átalakulásuk kinetikája is. A dolgozat írásáig a glicin, alanin és a cisztein vizsgálatát fejeztük be. Az értekezés írásával párhuzamosan végezzük a szerin és fenilalanin spektrumainak felvételét és kiértékelését.



5.1.1. ábra A glicin 8 konformere és szögletes zárójelben ezek FPA módszerrel kapott relatív energiái.

Balabin közölte.²³⁶ A kvantumkémiai számítások eredményeként kapott 8 konformer az FPA energiájával együtt az 5.1.1. ábrán látható. A glicin konformerek címkézéséhez kettős jelölést használunk. Legelterjedtebben a Császár Attila által bevezetett jelölést használják.²²⁴ Ebben a rendszerben a konformerek növekvő energia szerint számozódnak. (A **III** és **IV** konformerek energiája közel esik, az FPA számítások szerint az utóbbi az alacsonyabb energiájú.) A római szám mellett a p, illetve az n betű jelöli, hogy a konformer sík (planáris, p) vagy nem planáris (non-planar, n) térszerkezetű. A másik jelölést Balabin alkalmazta,²³⁶ ennek előnye, hogy a jelölésből rögtön a szerkezetre is lehet következtetni. Ebben a jelölésben ugyanis a három torziós koordináta körül a hozzávetőleges térszerkezetet *t* (transz), *c* (cisz) és *g* (gauche) betűk jelölik. Az első helyen álló betű a magános elektrópár(N)–N–C–C, a második betű az N–C–C–O, a harmadik betű pedig a C–C–O–H torziós koordinátára utal.

Ha a termikus korrekciókat is figyelembe vesszük,²³⁴ azaz szabadentalpiákból számoljuk az eloszlást, akkor a kvantumkémiai számítások alapján a kísérletekben alkalmazott 358–438 K-es hőmérséklettartományban minden konformer legalább néhány %-ban jelen van a gőzfázisban. Ezek közül a legkisebb szabadentalpiájú konformer a **ttt/Ip**. A számítások alapján ennek aránya mintegy 60%-ra, míg a **ccc/IIn**, **gtt/IVn** és **tct/IIIp** konformerek aránya 10 és 20% közé becsülhető.

A glicin konformereit számos kísérleti módszerrel is vizsgálták gőzfázisban. Az első MW spektroszkópai vizsgálatokkal csak a **ccc/IIn** konformert tudták kimutatni.^{242–244} A második legnagyobb mennyiségben várt konformer a **ttt/Ip**. Mivel ennek nagyon kicsi a dipólusmomentuma, ezért ezt a konformert csak évekkel később tudták kimutatni,²⁴⁵ míg a többi glicin konformert azóta sem azonosítottak ezzel a módszerrel.^{246–248} A legújabb MW

kísérletekben a többi kisenergiájú konformer, különösen a számítások alapján a kimutathatósági határnál bőven nagyobb koncentrációban várt **gtt/IVn** és **tct/IIIp** konformerek hiányát azzal magyarázták, hogy a kísérletben alkalmazott fűvókás mintabeeresztés során ezek kisebb energiájú konformerekbe alakulnak át.²¹⁸

A gázfázisú szabad glicinmolekulát elektrondiffrakcióval is vizsgálták. A legnagyobb mennyiségben jelenlevő **ttt/Ip** konformer mellett mintegy 24%-ra becsülték a többi konformer relatív mennyiségét 492 K-en.²⁴⁹ Mivel az elektrondiffrakció a H-atomok pontos helyzetéről nem ad információt, így csak a kisebb arányban jelenlevő komponensek nem-hidrogénatomjai által alkotott vázszerkezetét tudták meghatározni. Azt tételezték fel, hogy a főkomponens mellett jelenlevő 24%-ot a **ccc/IIn** és a **tct/IIIp** konformerek valamilyen arányú elegye adja.

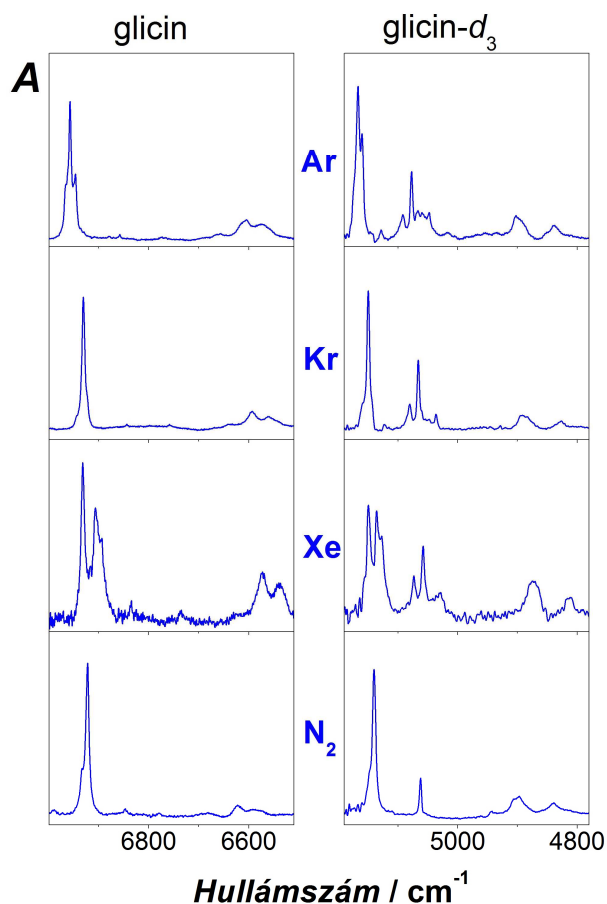
A fenti két módszerhez képest érzékenyebben lehet a glicin konformereit IR spektroszkópiával vizsgálni. A megfelelő konformációs felbontás érdekében ezeket a vizsgálatokat alacsony hőmérsékletű inert mátrixban kell végezni. Már a legelső MI-IR vizsgálatokkal is sikerült egyértelműen kimutatni a **ttt/Ip** és a **ccc/IIn** konformereket.^{192,193} Ezekben a kísérletekben a kifagyasztást 16–17 K-en végezték. Későbbi MI-IR vizsgálatok során arra is fény derült, hogy ha 13 K alatt végzik a kifagyasztást, akkor a **tct/IIIp** konformert is ki lehet mutatni.^{194–200} Blagoi és munkatársai megfigyelték azt is, hogy a mátrix 20–35 K-re történő melegítése során a **tct/IIIp** konformer **ttt/Ip** konformerré alakul át, míg 240 nm körüli UV-fény besugárzásával a **tct/IIIp** konformer mennyiségét tudták növelni.^{196,197} Ugyanezt a három glicinkonformert mutatták ki IR spektroszkópiával He-cseppcsekékben is.¹⁹⁸ Több konformert, így a számítások szerint a **tct/IIIp** konformerrel hozzátéveleg azonos energiájú **gtt/IVn** konformert sem tudták kimutatni MI-IR spektroszkópiával.

A számítások alapján várt, de a kísérletekben nem észlelt, „hiányzó” konformerek problémájával többen is foglalkoztak.^{218,234,250} Legalaposabb elméleti vizsgálatokat Miller és munkatársai végezték,^{234,250} akik a konformációs gátakat számították, illetve kvantum-molekuladinamikai számításokkal modellezték a hűtés során az ütközések által kiváltott konformációváltozásokat. Megállapították, hogy a **gtt/IVn** → **ttt/Ip** és a **tct/IIIp** → **ttt/Ip** gátak nagyjából egyforma nagyságúak. Továbbá azt találták, hogy annak ellenére, hogy a **gtt/IVn** → **ttt/Ip** átalakulásnál mind a klasszikus folyamatnak, mind a hidrogénatom alagúthatással történő átugrásának is szerepe van, míg a **tct/IIIp** → **ttt/Ip** átalakulás tisztán klasszikus folyamat, a két átalakulás hasonló sebességgel megy végbe a fűvókás hűtés során. Felhívták a figyelmet arra is, hogy a C=O, az N–H és az O–H nyújtási tartományban a **gtt/IVn** és a **ttt/Ip** konformerek IR spektrumai csak nagyon kis különbséget mutatnak, míg a C–H

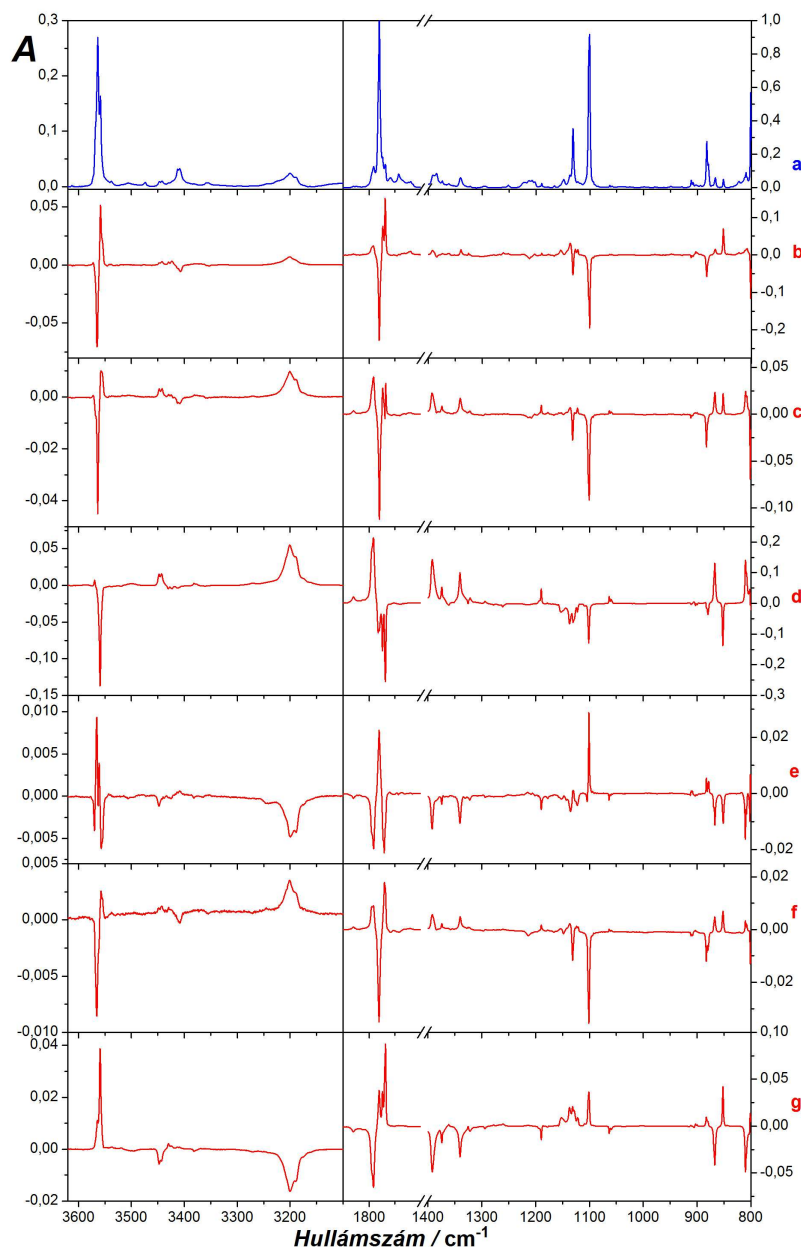
nyújtási tartományban a **g^{tt}/IV_n** konformer IR átmenetei sokkal jobban elkülönülnek a többi konformer sávjaitól. Ez alapján Linder és munkatársai a glicingőz 520 K-en mért IR spektrumában egy 2868 cm⁻¹-nél megjelenő oldalsávról feltételezték, hogy a **g^{tt}/IV_n** konformeréhez tartozhat.²⁵¹ Balabin pedig a fúvóka nyílásához közel figyelte meg a **g^{tt}/IV_n** konformert Raman spektroszkópiával.²⁵² A fúvóka nyílásától való távolságot növelve a **g^{tt}/IV_n** konformerhez rendelt sávok gyors intenzitáscsökkenését észlelte. Érdekes azonban, hogy a más módszerekkel korábban megfigyelt **tct/III_p** konformer sávjait nem tudta egyértelműen azonosítani. Egy későbbi közleményében azt állította,²⁵³ hogy nagy valószínűséggel négy konformer van jelen, de az általa vizsgált spektrumtartományban a **tct/III_p** konformer sávjai nem különülnek el a többi konformer sávjaitól. A **tct/III_p** jelenlétére kísérleteiben csak az utal, hogy a gőzfázisban 380 K-en valamint a fúvókás mintabeeresztéssel alacsony hőmérsékleten mért Raman spektrumokban egyes sávok relatív intenzitása eltérő.

A 4.7. fejezetben a 2-klór-propionsavra bemutatott „recept” szerint a glicin vizsgálata során is elsőként a MI-NIR spektrumot vettük fel (5.1.2. ábra).^{A50,A52} A besugárzásokat az O–H és N–H nyújtási rezgések első felharmónikusai, valamint az O–H nyújtási és C–O–H hajlítási kombinációs rezgések tartományában észlelt sávok frekvenciájánál végeztük.

A közvetlenül a kifagyasztás után felvett MI-MIR spektrumok megegyeztek a korábban közölt spektrumokkal. (A korábbi^{192–200} és az általunk felvett spektrumokban a sávok pozíciója legtöbb esetben 1 cm⁻¹-en belül egyezett, az eltérés sosem volt nagyobb 2 cm⁻¹-nél.) Ahogy azt már a 4.3. fejezetben is említettem, a korábbi megfigyelésekkel összhangban azt észleltük, hogy azok a sávok, amelyeket korábban a **tct/III_p** konformerhez rendeltek, csak akkor voltak megfigyelhetők, ha a kifagyasztást 14 K alatt végeztük.



5.1.2. ábra A glicin és a glicin-*d*₃ MI-NIR spektrumai különféle mátrixokban.



5.1.3. ábra A glicin 8 K-es Ar-mátrixban felvett MI-MIR spektruma (a), 25 perces 6959 cm^{-1} -es (*ttt/Ip* O–H nyújtási felharmonikus) besugárzás előtt és után felvett MI-MIR spektrumok különbsége (b), 25 perces 6957 cm^{-1} -es (*ttt/Ip* O–H nyújtási felharmonikus) besugárzás előtt és után felvett MI-MIR spektrumok különbsége (c), az előző két besugárzás által *tct/IIIp* konformerben dúsított mátrix 25 perces 6947 cm^{-1} -es (*tct/IIIp* O–H nyújtási felharmonikus) besugárzása előtt és után felvett MI-MIR spektrumok különbsége (d), az előző két besugárzás által *ccc/IIIn* konformerben dúsított mátrix 50 perces 5052 cm^{-1} -es besugárzása (*ccc/IIIn* O–H nyújtási felharmonikus) előtt és után felvett MI-MIR spektrumok különbsége (e), 25 perces 6606 cm^{-1} -es (*ttt/Ip* N–H nyújtási felharmonikus) besugárzás előtt és után felvett MI-MIR spektrumok különbsége (f), valamint a *ccc/IIIn* konformerben dúsított mátrix 25 perces 6665 cm^{-1} -es (*ccc/IIIn* O–H nyújtási felharmonikus) besugárzása előtt és után felvett MI-MIR spektrumok különbsége (g). (Az (e) esetben a konformációs átalakítás nem effektív, a mátrix párolgása miatt a negatív sávok intenzívebbek, mint a pozitív sávok.)

Az Ar-ban kifagyaszott glicint 6957, a 6959 és a 6967 cm^{-1} -en besugározva olyan sávok csökkenését észleltük (5.1.3. ábra), amelyeket korábban a *ttt/Ip* konformerhez rendeltek^{194–200} és amelyek (5.1.1. táblázat) a *ttt/Ip* konformerre végzett SQM számításinkkal is kiválóan egyeznek. A fenti három különböző hullámszámon végzett besugárzási kísérletben a csökkenő sávok pontos hullámszáma csak kis mértékben tért el egymástól, így ezeket különböző mátrix-üregekhez lehet rendelni. A három besugárzás során a más üregben levő, azaz a nem besugárzott *ttt/Ip*, valamint a *ccc/IIIn* és a *tct/IIIp* konformerekhez rendelhető sávok intenzitása nőtt, ezek relatív intenzitásnövekedése eltérő volt a három kísérletben. A 6967 cm^{-1} -en végzett besugárzás esetében leginkább az egyik eltérő, nem besugárzott üregben levő *ttt/Ip* konformer mennyisége nőtt meg. (Például a 3569 cm^{-1} -nél levő sáv

5.1.1. táblázat A glicin **ttt/Ip** konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és kvalitatív intenzitásai.

ν	I	Ar-mátrix	Kr-mátrix	Xe-mátrix	N ₂ -mátrix	
					A üreg	B üreg
3570	57	3569w, 3566m, 3563m, 3558w	3558w, 3551m, 3550m, 3548m	3552,2m	3547,0s	3551,8s
3425	6	3413w, 3408w	3405w		3415,3w	3415,8w
3348	1	3359vw, 3355vw			3362,1vw, 3346,1vw	3362,1vw, 3346,1vw
2964	6	2943vw			2969,4vw	2965,9vw
2927	17	2937vw			2941,5vw	2937,5vw
1761	312	1783s, 1780vs	1778vs	1774,4s	1779,3s, 1767,1s	1773,9s, 1765,9s
1641	26	1608w	1605w	1604,3w	1635,7w	1636,9w
1426	17	1430w, 1428w	1426w	1422,3m	1420,2w	1417,0w
1372	15	1410w, 1405w	1405w		1380,0w	1387,7w
1357	0					
1278	21	1297vw				
1160	1	1166vw			1171,0vw, 1183,2vw	1172,1vw
1136	111	1131s, 1102s, 1100vs,	1126s	1124,3m, 1197,7vs	1138,0s, 1108,3vs	1143,5s, 1109,7vs
1094	192	1093w	1099vs, 1097s			
903	3	929vw, 912vw, 908vw	909w	907,3w	914,8w	914,1w
885	128	883s, 880m	880m, 876s	875,6m	881,9m	882,0m
796	99	802s, 799s, 797w	796s, 791w	794,7vs	803,0m	807,6s, 800,9w, 813,4w
641	103	620s, 618s	618s, 616s	615m	637,8s,br	635,8s, br
632	5	615w				
500	37					
460	31					
257	11					
226	52					
65	5					

intenzitása csökkent, míg a 3563 cm⁻¹-nél levő sáv intenzitása nőtt. Ez a két sáv két különböző üregben elhelyezkedő **ttt/Ip** konformer O–H nyújtási sávjához rendelhető.) Ezzel szemben a 6959 cm⁻¹-es lézerfényvel végzett besugárzás hatására leginkább a **tct/IIIp** konformerhez rendelt sávok intenzitása, és kisebb mértékben a **ccc/IIIn** konformer sávjainak intenzitása nőtt. Végül a 6957 cm⁻¹-es besugárzás kis mértékben növelte a **tct/IIIp**, és nagyobb mértékben a **ccc/IIIn** konformer relatív arányát. Ahogy az már ekkor is sejthető volt, és később az alaninnal végzett kísérletek során bebizonyosodott,^{A53} az utóbbi kísérletben azért

5.1.2. táblázat A glicin **ccc/IIn** konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és kvalitatív intenzitásai.

ν	I	Ar-mátrix	Kr-mátrix	Xe-mátrix	N ₂ -mátrix
3457	18	3447w, 3442w	3434w, 3432w, 3430w	3420,3w	
3374	0,3	3381vw, 3376vw			
3297	293	3201vs,br, 3187vs,br	3190vs,br, 3182vs,br	3180s,br	3150s br
2987	5	2968vw, 2958vw ^b			
2941	13	2941vw ^b	2948vw		
1791	371	1795vs, 1791vs	1791vs	1787,9vs, 1790,0m	1793,2vs, 1791,4m
1624	40	1623m	1622m	1629,4m	
1435	8				
1386	398	1392m, 1374m	1383m, 1369m	1377,4m	
1332	9	1340w	1339m, 1329m	1338,9w	
1305	10	1322vw, 1294vw	1306w, 1290w	1324,4m	
1184	26	1189w	1192w, 1188w	1189,1m	
1142	2				
1039	18	1059w, 1057w	1060w, 1057w	1059,9w	
911	28				
873	97	867s	866s, 865s	864,1s	875m or 860m ^a
853	111	810s, 808s	809s, 802s	799,1m ^a	
797	35	787s	783s, 786s	785,5s	
645	7				
539	6				
504	2				
316	17				
257	14				
56	1				

^a Bizonytalan asszignáció.

nőtt nagyobb mértékben a **ccc/IIn** konformer aránya, mint a **tct/IIIp** konformeré, mert a 6957 cm⁻¹-es lézerefény nemcsak a megfelelő üregben levő **ttt/Ip** konformer, hanem a **tct/IIIp** konformer O–H nyújtási felharmonikusával is átfed.

A **tct/IIIp** és a **ccc/IIn** konformerekhez tartozó sávokat (5.1.3. és 5.1.2. táblázatok) már a fent leírt kísérletek alapján is jól be lehetett azonosítani. Még megbízhatóbb hozzárendelést tettek lehetővé azok a kísérletek, amelyekben e két konformer NIR átmeneteit sugároztuk be. Az Ar-mátrixba fagyasztott **tct/IIIp** konformert 6947 cm⁻¹-es lézerefénnyel történő megvilágítással nagyon hatékonyan és gyorsan át lehetett alakítani **ccc/IIn** konformerré. Eközben a **ttt/Ip** konformer mennyisége csak kis mértékben nőtt meg.

A **ccc/IIn** konformerben feldúsított mintáról is felvettünk NIR spektrumokat (lásd az eredeti közleményben ^{A50}). Ez alapján a **ccc/IIn** konformer O–H nyújtási felharmonikusához rendelhető 5059 és 5052 cm⁻¹-es sávot is besugároztuk (5.1.3. ábra). Az erős hidrogénkötés

5.1.3. táblázat A glicin **tct/IIIp** konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és kvalitatív intenzitásai.

ν	I	Ar-mátrix	Kr-mátrix	Xe-mátrix	N ₂ -mátrix
3571	66	3558m, 3555m	3545m		
3436	6	3430vw, 3424vw			
3356	2				
2970	5	2968vw ^b			
2933	16				
1755	312	1774vs, 1768vs	1766vs	1763,9vs	1767,4vs
1639	35	1624w			
1424	4				
1356	0				
1334	20	1362w, 1352w			
1320	53	1325w			
1164	1	1177vw			
1142	219	1138m, 1127w, 1122m	1131m, 1120m	1115,2s	
1102	43	1101w			
895	3	903vw, 900vw			
858	148	852s	851s, 849s, 845s	851,6m	
774	93	777m, 772m	773m	772,1m	
671	117	648m	649m		
596	51	594w			
508	27				
493	13				
265	53				
261	3				
26	0				

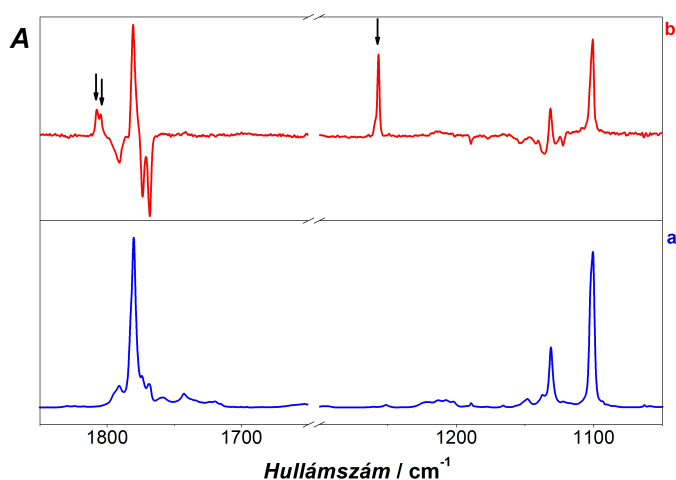
miatt ez a konformer sokkal lassabban alakult át a besugárzás hatására. A folyamatban döntő mennyiségben **ttt/Ip** konformer keletkezett.

A **ttt/Ip** és a **tct/IIIp** konformerek O–H nyújtási felharmonikusainak besugárzása közben és a besugárzás után néhány másodperccel felvett IR spektrumok összehasonlítása érdekes eredményre vezetett. Ugyanis több olyan sávot figyeltünk meg, amelyek egy rövid élettartamú konformerhez tartoznak (5.1.4. ábra). Az SQM számításainkkal való összevetés (5.1.4. táblázat) alapján egyértelmű volt, hogy ezek a sávok az eredeti besugározatlan mátrixban jelen nem levő **ttc/VIp** konformerhez tartoznak. A **ttt/Ip** és a **ttc/VIp** konformerek szerkezetét összevetve (5.1.1. ábra) jól látható, hogy a besugárzás a karboxilcsoport *transz* → *cisz* szerkezetváltását eredményezi, amely a korábbi karbonsavakra végzett kísérletekkel is összhangban van. Asszignációnkat később magasabb elméleti szinten végzett számításokkal Barone és munkatársai is megerősítették.²⁵⁴

5.1.4. táblázat A glicin *ttc/VIp* konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és kvalitatív intenzitásai.

ν	I	Ar-mátrix	Kr-mátrix	Xe-mátrix	N ₂ -mátrix	
					A üreg	B üreg
3604	42	3602,1w, 3606,1w	3600,1vw	3576,8w	3590,4w	3588,9w
3425	8				3447,3vw, 3409,9vw	3445,8vw, 3411,3vw
3348	3					
2937	12				2956,5vw	2952,0vw
2899	28				2912,7vw	2921,0vw
1795	256	1804,7s, 1807,7s	1803,4s	1799,7m	1801,1s, 1895,8w	1805,0s, 1794,0w
1642	29				1652,8w	1650,8w
1434	8				1430,1w, 1403,5w	1430,1w, 1403,5w
1365	0				1369,7w	1369,7w
1352	20				1343,4w	1349,8w
1253	376	1256,6vs, 1259,3s	1257,4vs	1256,3s	1273,5vs, 1266,7vs	1280,7vs
1156	0					
1132	5					
1092	44	1109w (or 1101w) ^a	1109,5w		1119,1w	1118,8w
906	1				919,2	919,2
884	180	883,8m ^a	884,3m	881,3m	888,4m	889,6m
805	33			808,1m	821,5m	816,8m
643	16					
558	14					
459	2					
435	95					
259	30					
216	72					
72	7					

^a Más konformerek közeli sávja miatt bizonytalan asszignáció.



5.1.4. ábra A glicin 8 K-es Ar-mátrixban felvett MI-MIR spektrumának (a), és a 6957 cm⁻¹-es besugárzás közben felvett MI-MIR spektrumának (b) részlete. A nyíllal jelölt sávok néhány másodperccel a lézer kikapcsolása után eltűnnek, így ezek a *ttc/VIp* konformerhez rendelhetők.

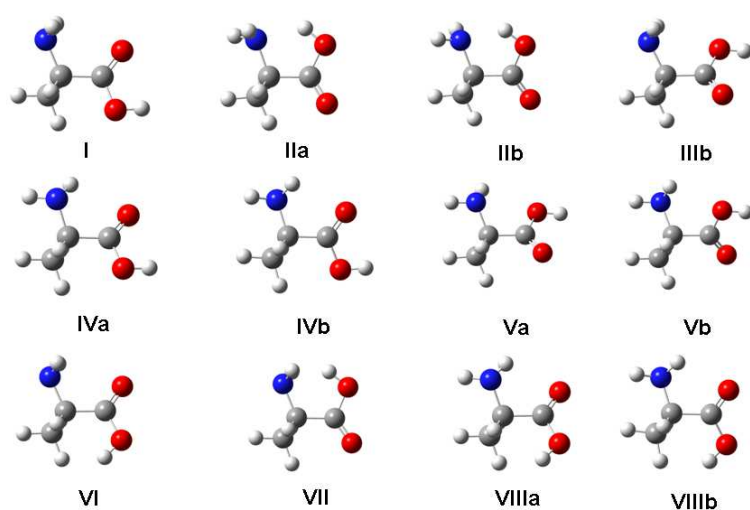
Az Ar-mátrix mellett Kr-, Xe- és N₂-mátrixban is elvégeztük a besugárási kísérleteket (lásd 5.1.1–4. táblázatokat és az eredeti közlemény ábráit^{A52}). Ezekben is az Ar-mátrix esetében megfigyelt négy konformert azonosítottuk. A Kr- és Xe-mátrixban végzett kísérletekben – a nagyobb üregek miatt – effektívebb volt a NIR-lézer-besugárzás által kiváltott konformációváltás, míg – ahogy azt a 6.2.

fejezetben bemutatom – N₂-mátrixban könnyebb volt megfigyelni a rövid élettartamú **ttc/VIp** konformert.

Az N–H nyújtási felharmonikus sávjainál, illetve a kombinációs sávoknál történt besugárzások egyik mátrixban sem vezettek új konformerhez. Az átalakulások kevésbé voltak hatékonyak, ami elsősorban ezeknek a sávoknak az O–H nyújtási felharmonikus sávokhoz viszonyított jóval kisebb moláris elnyelésével magyarázható. A különböző konformerek szelektív besugárzásakor ezekben a kísérletekben is a fent tárgyaltakhoz hasonló átalakulásokat figyeltünk meg. A fentiektől jelentősebb különbségként az Ar-mátrixba fagyasztott **ccc/IIIn** konformer N–H nyújtási felharmonikusának besugárzásakor megfigyelt folyamatot lehet kiemelni. Ugyanis ekkor túlnyomórészt a **ccc/IIIn** → **tct/IIIp** átalakulás ment végbe, és a **ttt/Ip** konformer csak kis mennyiségben képződött.

Végül a fenti kísérleteket az amino- és a karboxilcsoportokon deuterált glicinnel is elvégeztük. Ezekben a kísérletekben is ezt a négy konformert azonosítottuk, új konformert itt sem találtunk. (A spektrumok és az asszignációk megtalálhatók az eredeti közleményben.^{A52)}

Minden egyes kísérlet során nagy figyelmet fordítottunk arra, hogy a többi négy hiányzó, és különösen az ezek közül a legkisebb energiájú **gtt/IVn** konformert azonosítsuk. Már az első vizsgálataink során is megállapítottuk, hogy olyan sávokat nem lehet megfigyelni a spektrumokban, amelyeket egyértelműen a **gtt/IVn** konformerhez lehetne rendelni. Későbbi vizsgálataink során az is kiderült,^{A53} hogy az alacsony hőmérsékletű mátrixokban a még nem azonosított négy konformer élettartama olyan rövid, hogy a megfigyelésük kis időfelbontású spektroszkópiai módszerekkel nem is várható. (Részletesebben lásd 6.2. fejezet.)



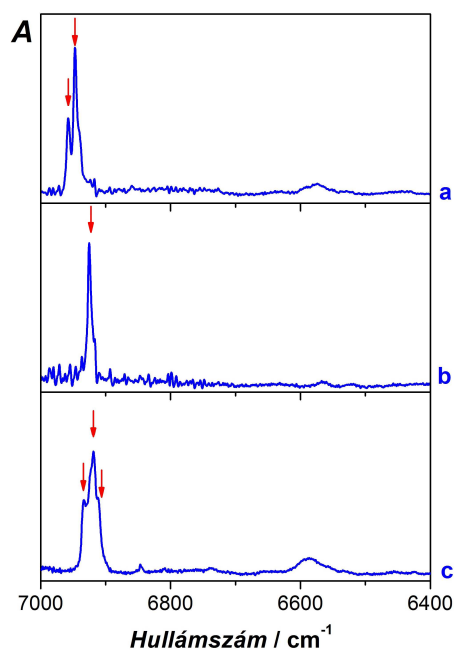
5.1.5. ábra Az alanin konformerei.

alanin esetében ugyanaz a nyolc gerinckonformáció létezik, mint a glicin esetében. A metiloldallánc viszont újabb változatosságot eredményez, ugyanis egyes esetekben két külön

A második legkisebb természetes aminosav, az α -alanin, térszerkezetét szintén alaposan vizsgálták elméleti módszerekkel.^{230,255–259} Az 5.1.5. ábrán a legmagasabb elméleti szinten kapott 12 konformer szerkezete látható.²⁵⁸ Az alaninra a Császár-féle jelölést alkalmazom.²³⁰ Az

minimum létezik a potenciálisenergia-felületen aszerint, hogy az amincsoport két hidrogénatomja közötti szög az α -hidrogénatom, vagy a metiloldallánc felé mutat. Ezek az ábrán az **a**-val és a **b**-vel jelölt párok. Az **a** és **b** párokat nagyon kicsi konformációs gát választja el; például a számított gátmagasság a **IIa** és a **IIb** között mindössze 16 cm^{-1} .²⁵⁷ Ez előrevetíti azt, hogy ezeket kísérletileg – ha egyáltalán lehetséges – nagyon nehéz elkülöníteni. Az sem meglepő, hogy az elméleti szinttől is függ, hogy létezik-e gát a két minimum között, vagy összeolvad a két minimum. Egyes elméleti szinteken például a **IIIa** konformer hiányzik.²⁵⁸

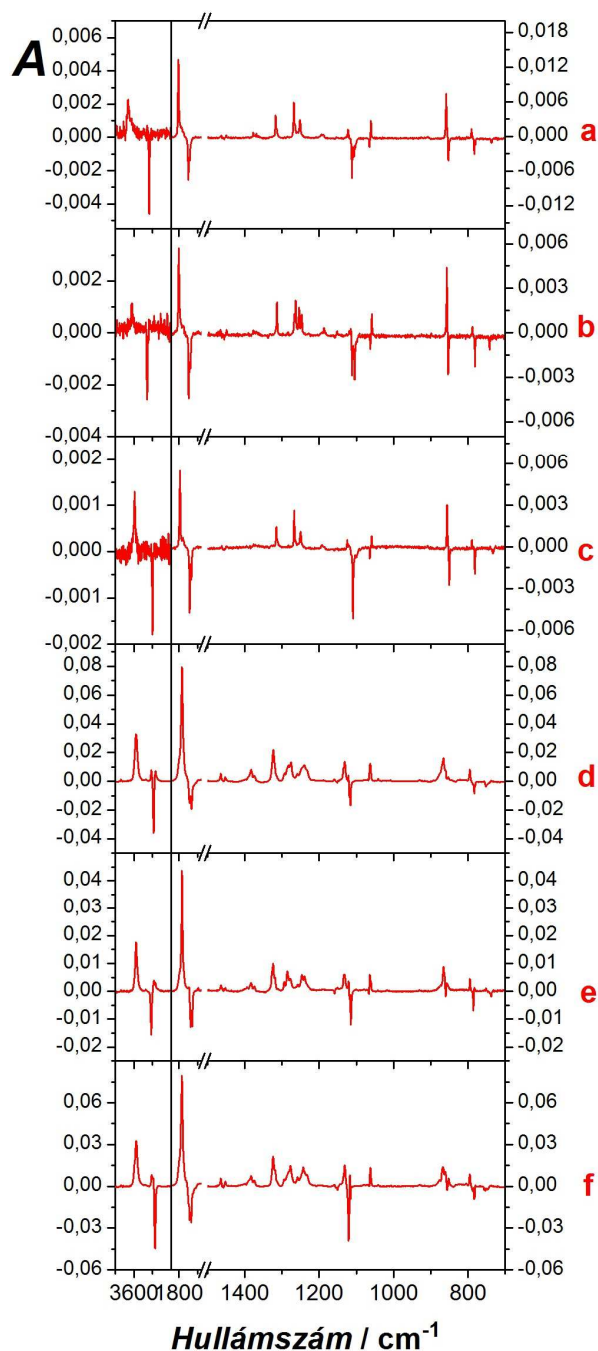
Az alanint gázfázisú elektrondiffrakcióval (GED)^{260,261} és számos spektroszkópai módszerrel: fúvóka-hűtéses milliméter és mikrohullámú (MW),^{218,262–264} gázfázisú²⁵¹ és mátrixizolációs IR,^{201–203} HeI fotoelektron,²⁶⁵ valamint fúvóka-hűtéses Raman spektroszkópiával²⁶⁶ is vizsgálták. A kevésbé érzékeny GED vizsgálatokkal mindössze a legkisebb energiájú **I**-es konformert sikerült kimutatni.^{260,261} MW spektroszkópiával emellett igazolták a **IIa** konformer jelenlétét is gázfázisban.^{218,262–264} Az első MI-IR spektroszkópia vizsgálatokban szintén csak az **I**-es konformert azonosították,²⁰¹ majd a későbbi vizsgálatokkal a **IIa** konformer sávjait is asszignálták a spektrumokban.²⁰² Ugyan a legújabb MI-IR tanulmányban néhány nagyon kis intenzitású sávot a **III(b)** konformerhez rendeltek,²⁰³ de már vizsgálataink előtt is látszott, hogy ezt az azonosítást fenntartásokkal kell kezelni.



5.1.6. ábra Az alanin MI-NIR spektrumának részlete Ar- (a), Kr (b) és N₂-mátrixokban (c). A besugárzások pozícióját nyilakkal jelöltem.

Fúvóka-hűtéses Raman spektroszkópiával pedig Balabin azonosított négy konformert, az **I**-t, a **IIa**-t, a **IIb**-t és a **IIIb**-t.²⁶⁶ A glicinhez hasonlóan itt is azt találta, hogy a fúvóka nyílásától távolodva a **IIb** és a **IIIb** konformerek aránya jelentősen csökkent, ezek az ütközések során az alacsonyabb energiájú **I** és **IIa** konformerbe alakultak át. (Ezeket az eredményeket is óvatosan kell kezelni, mert a szerző egyes konformereket csak egy sáv alapján azonosított.)

Az alanint Ar-, Kr- és N₂-mátrixban vizsgáltuk. Az 5.1.6. ábrán a 8 K-en kifagyasztott alanin MI-NIR spektrumainak részlete látható. A besugárzásokat az **I**-es konformer O–H nyújtási felhangjához rendelhető sávjánál végeztük, ezeket nyilakkal jelöltem az ábrán. Látható, hogy az Ar-mátrix esetében



5.1.7. ábra Az alanin NIR-lézer-besugárzása közben és azt megelőzően felvett MI-MIR spektrumok különbsége: 6948 cm^{-1} -es (A üreg, a) és 6958 cm^{-1} -es (B üreg, b) besugárzás Ar-mátrixban, 6926 cm^{-1} -es besugárzás Kr-mátrixban (c), valamint 6919 cm^{-1} -es (A üreg, d), 6934 cm^{-1} -es (B üreg, e), és 6912 cm^{-1} -es besugárzás (C üreg, f) N_2 -mátrixban.

sávjai is. Ez azzal magyarázható, hogy a glicin esetében a $\text{tct/Ip} \rightarrow \text{tct/IIIp}$ (és az azt követő $\text{tct/IIIp} \rightarrow \text{ccc/IIIn}$) konverzióknak nagy a kvantumhasznosítási tényezője. Az alanin esetében viszont sem rövid, sem hosszú besugárzás hatására nem észleltünk olyan sávokat, amelyek a **IIIa** vagy a **IIIb** konformerhez rendelhetők. Ezért az **I-es** konformer hosszú besugárzása so-

kétféle üreget, a N_2 -mátrix esetében pedig háromféle üreget is vizsgáltunk.

Az **I-es** konformer besugárzása közben, a glicinnél megfigyeltékhez hasonlóan, itt is megfigyeltünk olyan sávokat, amelyek a kifagyasztott mátrixban nem voltak jelen (5.1.7. ábra). (A besugárzási kísérletben csökkenő intenzitású, az **I-es** konformerhez rendelhető sávokat az 5.1.5. táblázatban foglaltam össze.) Ezek a sávok Ar- és Kr-mátrixokban a lézer kikapcsolását követő néhány másodpercen teljesen eltűntek, N_2 -mátrixban hosszabb ideig megfigyelhetők voltak. (Lásd részletesebben a 6.2. fejezetben.) A glicinnél megfigyelték analógiájára, valamint kiváló egyezéssel az SQM számításainkkal ezeket a sávokat a **VI-os** konformerhez lehet rendelni (5.1.6. táblázat). A glicinnel végzett kísérletekkel összevetve a legjelentősebb különbség az, hogy a különbségi spektrumokon (azaz a besugárzás közben felvett spektrumból kivonva a lézer kikapcsolását követően, kis várakozás után felvett spektrumot) az alanin esetében csak a **VI-os** konformer jelei azonosíthatók, míg a glicin esetében a tct/VI konformer sávjai mellett jelentős intenzitással megjelennek a tct/IIIp , és kisebb intenzitással a ccc/IIIn

5.1.5. táblázat Az alanin I-es konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ban) és kvalitatív intenzitásai.^a

Számított		Ar-mátrix		Kr-mátrix		N ₂ -mátrix	
ν	I	A üreg	B üreg		A üreg	B üreg	C üreg
3566,6	54,9	3558,6s	3564,1s	3549,3s	3546,3vs	3552,8vs	3542,7vs
3413,8	3,8						3407,4vw
3335,2	1,0						
3014,2	12,5	2998,4vw		2996,2vw			
2992,6	22,4	2987,6w	2985,0vw	2980,5w			
2936,9	13,2						
2920,2	14,6						
1753,3	309,2	1775,1vs, 1771,5s	1774,1vs, 1769,8s	1174,5vs, 1167,1vs	1771,2m, 1767,7s	1769,0vs, 1765,2vs	1771,7vs, 1767,6vs
1634,4	28,3						
1467,2	8,5		1462,8vw				1460,9 ^b
1461,5	8,4	1455,5vw	1455,3w	1455,3w			1457,2 ^b
1388,9	7,4						1396,0 ^b
1368,8	1,8						
1329,1	21,1	1337,7vw		1335,0vw			
1265,4	4,4						
1250,3	1,7						
1142,6	27,5	1157,3vw	1157,0vw	1153,0vw	1151,2vw	1158,7w	1150,3w
1102,5	276,8	1111,9vs, 1106,4s, 1103,7s	1111,8s, 1104,7s	1109,0vs, 1099,9m	1118,4s, 1115,8s	1118,4m, 1114,8vs	1120,6vs, 1115,8m
1061,3	24,9	1064,9m	1062,7w	1063,9m		1066,3 ^b	
999,1	1,4				1002,7vw		1002,9vw
898,1	0,7						
867,9	152,5	852,9s	853,2s	850,3vs	857,0 ^b	859,9 ^b	855,9 ^b
772,4	33,5	783,0m, 779,9w	781,1s	781,6s	782,8s	785,7s	787,1vs, 782,5m
738,1	34,4	736,7w	741,8m	733,0w	752,1m, br	737,4m	756,2w, 753,6w, 746,6vw
629,3	13,0				632,8vw		633,0w, br
589,9	103,3				603,6w		604,8w 596,6w
493,2	16,8						
377,7	14,6						
297,4	9,7						
237,3	1,7						
226,8	7,3						
216,1	39,4						
43,0	2,3						

^a Csak azok a sávok vannak felsorolva a táblázatban, amelyek a NIR-lézer-besugárással kísérlethez tartozó különbségi spektrumokon egyértelműen látszanak. Nem soroltam fel azokat a kis intenzitású sávokat, amelyek csak az eredeti spektrumban látszanak.

^b A VI-os konformer közeli intenzív sávjai miatt a hullámszám és az intenzitás bizonytalan.

5.1.6. táblázat Az alanin **VI**-os konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ban) és kvalitatív intenzitásai.^a

Számított		Ar-mátrix		Kr-mátrix	N ₂ -mátrix		
ν	I	A üreg	B üreg		A üreg	B üreg	C üreg
3612,3	38,8	3615,7m	3605,5m	3597,9m	3594,0s	3594,0s	3593,3s
3411,2	5,0				3430,6vw, 3391,5vw	3430,6vw, 3391,5vw	3430,6vw, 3402,1vw, 3391,5vw
3334,0	2,1				3332,2vw		3328,1vw
3009,8	12,2				2995,5vw	2994,1vw	2995,7vw
2986,5	25,9	2981,3w	2974,0w		2981,8w	2983,0vw	2983,3vw, 2977,4vw
2920,7	16,8				2944,9vw, 2933,3vw, 2923,1vw	2944,4vw, 2933,8vw	2944,9vw, 2933,3vw, 2923,1vw
2894,3	24,8				2882,9vw	2882,7vw	2882,2vw
1786,0	254,8	1801,4vs	1800,2vs	1797,3vs	1792,0vs	1792,0vs	1792,1vs
1636,9	31,9	1652,7vw	1651,6vw				
1468,9	12,1	1463,0vw	1465,4vw	1461,6vw	1464,2w	1463,5w	1464,2w
1455,1	7,4	1449,3vw	1448,7vw		1452,4vw	1452,3vw	1452,2w
1390,0	4,5	1377,2w			1382,7w	1382,9w, 1394,1vw	1383,0w
1377,9	2,7	1368,7vw			1374,3w	1374,3vw	1374,1w
1308,0	77,2	1316,9s, 1314,2w	1313,5s	1315,2s	1323,2s	1323,7m, 1318,8w, 1310,4vw	1323,9s, 1318,1m
1260,1	68,5	1267,9s, 1265,3m	1266,5m, 1263,1s	1267,2s	1292,8w, 1282,4m, 1275,7m	1277,1w, 1285,6m, 1293,8w	1292,8w, 1282,4m, 1277,1m
1240,7	228,1	1251,5m	1254,0s, 1246,8m	1250,0m	1258,5w, 1246,7sh, 1239,5m, 1233,9sh	1257,6w, 1246,2m, 1239,0w, 1232,5sh	1258,3w, 1246,5sh, 1242,9m, 1232,5w
1139,8	8,9	1122,4w	1119,2w	1124,5w	1131,2m	1133,6m, 1131,5m	1131,3m
1096,2	53,5	1104,9 ^b			1121,0 ^b	1120,8 ^b	1117,2 ^b
1057,2	33,4	1060,8m	1058,1m	1058,9m	1062,7m	1063,7m, 1061,5w	1062,5m
999,2	1,4				1007,5vw		1006,5vw
894,8	2,4	907,5vw	899,0vw	908,4vw			
873,4	158,6	858,7vs	856,8vs	856,3vs	866,2m, 860,2 ^b , 853,4 ^b	865,7m, 856,8 ^b	875,6 ^b , 860,9 ^b , 852,0 ^b
776,0	10,3	790,5w	788,1w	789,5w	794,8w, 736,9vw	794,6w	794,8w
726,9	1,0				641,2vw		
635,5	12,5					642,2w	641,2vw
494,8	5,9						
471,2	93,8						
379,9	15,0						
301,1	14,6						
241,9	15,6						
218,5	0,7						
205,0	54,6						
51,9	7,6						

^a Az üregek megegyeznek az I-es konformer üregeivel.

^b Az I-es konformer közeli intenzív sávjai miatt a hullámszám és az intenzitás bizonytalan.

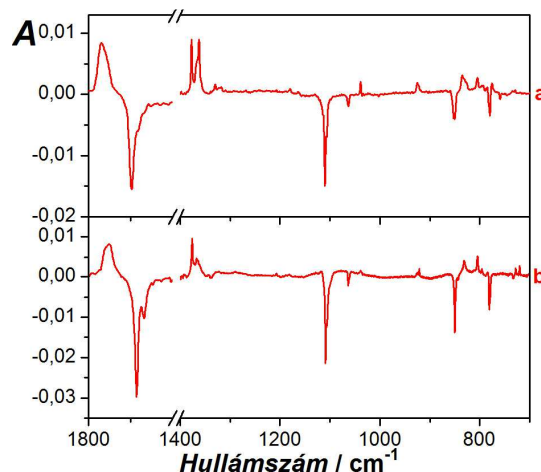
5.1.7. táblázat Az alanin **IIa** konformer alaprezgéseinek számított (SQM B3LYP) hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és intenzitásai (I km mol⁻¹-ban), valamint a különböző mátrixokban NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával meghatározott kísérleti hullámszámai (ν cm⁻¹-ben) és kvalitatív intenzitásai.^a

ν	I	Ar-mátrix		Kr-mátrix
		A üreg	B üreg	Kr-mátrix
3440,4	12,2	3424,0vw		3416,2vw
3357,6	0,4			
3292,4	277,1	3198br		3194br, 3175br
3017,0	6,3			
2981,6	24,4			2975,5w
2926,5	16,7			
2916,1	17,8			
1785,1	340,5	1792,3vs	1791,0vs	1787,7vs
1619,5	40,8			
1468,5	11,6			
1464,4	4,1			
1385,4	350,1	1377,2vs, 1362,2sh, 1365,6vs	1362,5vs	1376,0w, 1367,3vs
1376,3	31,2			
1333,4	38,2	1329,9m, 1317,3w	1330,4m, 1339,3m	1322,2w
1302,1	12,6			1289,1w
1242,5	3,5	1207,2vw ^b		1207,3vw ^b
1178,3	15,8	1179,8w, 1164,1w	1179,4w, 1157,5w	1181,1w, 1188,9w
1103,6	13,3			
1033,2	32,6	1038,7m	1037,4m	1038,4m
989,2	1,6			
917,3	52,0	925,2m, 922,1w	924,1w	925,3w, 921,2m
867,5	84,2	— ^c	— ^c	— ^c
833,2	80,8	835,9s	836,3m	831,7s
781,9	8,8	804,7m		804,7m, 796,0w
727,3	15,7	729,2vw ^b , 719,1vw ^b		728,3m, 720,3m
628,9	5,6			
523,8	1,8			
391,3	0,9			
335,1	13,1			
269,1	25,8			
252,6	1,9			
234,9	1,4			
59,1	1,0			

^a Az üregek megegyeznek az **I**-es konformer üregeivel. Csak azok a sávok vannak felsorolva a táblázatban, amelyek a NIR-lézer-besugárással kombinált MI-IR spektroszkópiával egyértelműen látszanak.

^b Nagyon gyenge sáv, bizonytalan asszignáció.

^c Bár a számított intenzitás nagy, a sáv mégsem látszik az **I**-es konformer közeli intenzív sávja miatt.



5.1.8. ábra Az alanin 1 órás 6948 cm⁻¹-es besugárzást követően és a besugárzás után Ar-mátrixban (a), valamint 30 perces 6926 cm⁻¹-es besugárzást követően és a besugárzás után Kr-mátrixban felvett (b) MI-IR spektrumainak a különbsége.

rán csak kis hatásfokkal, lassan képződik a **IIa** konformer (5.1.8. ábra). (Az utóbbi kísérlet alapján a **IIa** konformerhez rendelt sávokat az 5.1.7. táblázatban összegeztem.)

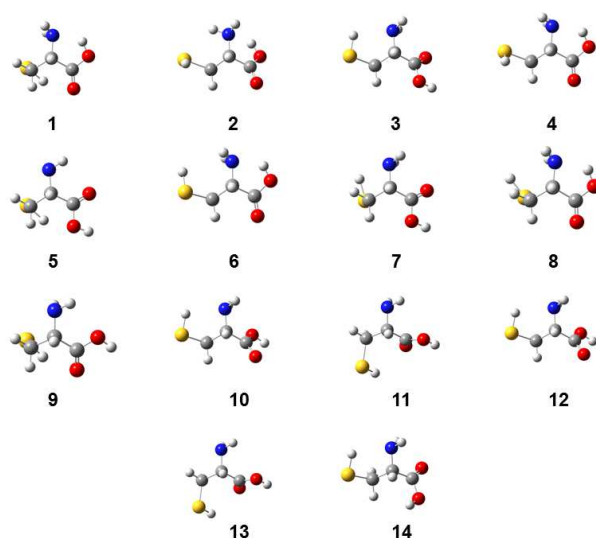
Minden bizonnyal a **IIIb** és a **IIIa** konformerek rövid élettartamával magyarázható az, hogy ezeket nem sikerült megfigyelni. Ezt a számításaink is alátámasztják; amíg a glicin esetében a **tct/IIIp** → **ttt/Ip** konverzióhoz tartozó konformációs gát MP2²⁶⁷/6-311++G** és B3LYP/6-31++G** szinten 282 és 335 cm⁻¹, addig az alanin **IIIb** → **I** átalakulására ugyanezek a szinteken 235 és 152 cm⁻¹ nagyságú gátakat számítottunk. Kísérleteinkkel azt a korábbi MI-IR eredményt²⁰³ is cáfoltuk, amelyben a **III(b)** konformert vélték azonosítani. Mivel az alanin kifagyasztását alacsonyabb hőmérsékleten végeztük, ezért kizárható az, hogy a korábbi kísérletben ez a konformer nem konvertálódott át, míg az

általunk végzett kísérletben átalakult a kifagyasztás közben. Az általuk a **III(b)** konformerhez rendelt kis intenzitású sávok egy részét más konformerekhez rendeltük, egy részét pedig nem észleltük. Az utóbbiak minden bizonnyal szennyezéshez tartozhatnak.

Az oldallánc flexibilitása miatt a glicinhez és az alaninhoz képest sokkal nagyobb a cisztein konformációs változatossága. A legkisebb energiájú konformerekben a tiol- és a karboxil-, és/vagy a tiol- és az amincsoportok között gyenge kölcsönhatás van, ami a glicin esetében bemutatott gerinckonformációkat is torzítja. Például a 0° és a 180° -os N-C-C=O torziós szögű (**I**-es, **III**-as) gerinckonformációk mellett kialakulnak olyanok is, amelyekben ez a torziós szög jelentősen eltér mind a 0° -tól, mind a 180° -tól (**I'**, **III'** és **IV'** vázak).

A cisztein kvantumkémiail számításokkal azonosított konformereinek száma gyorsan nőtt az utóbbi két évtizedben.^{136,268–277} 1990-ben Schäfer és munkatársai még csak 10 konformert azonosítottak RHF/4-21G szintű számításaikkal.²⁶⁸ Öt évvel később Gronert és O'Hair már 42 konformerről számolt be, amelyek relatív energiáját az MP2/6-31+G*//RHF/6-31G* szinten számították.²⁷¹ 2007-ben Dobrowolski munkatársai már 51 konformer B3LYP/aug-cc-pVTZ és MP2/aug-cc-pVTZ szinten meghatározott szerkezetét és relatív energiáját közölték.²⁷⁶ A legalaposabb vizsgálatokat Császár, Allen és munkatársai publikálták, akik a cisztein konformációs potenciálisenergia-felületét először HF/3-21G szinten térképezték fel, majd az így kapott szerkezeteket MP2(fc)/cc-pVTZ szinten újra optimálták.¹³⁶ Az így kapott 71 konformer közül arra a 11 konformerre, amelyeknek a legkisebb energiájú konformerhez viszonyított relatív energiája 10 kJ mol^{-1} alatt volt, FPA számításokat végeztek. Ezt a 11 szerkezetet, kiegészítve azokkal, amelyek a vizsgálataink szempontjából fontosak, az 5.1.9. ábrán mutatom be. Az 5.1.8. táblázatban pedig a korábbi cikkekben, valamint az általunk használt konformerjelöléseket mutatom be a legfontosabb konformerek FPA energiáival és a beeresztés hőmérsékletére számított relatív szabadentalpiákkal együtt.

A gázfázisú cisztein konformereit Alonso és munkatársai fúvóka-hűtéses



5.1.9. ábra A cisztein legkisebb energiájú, valamint a kísérleteink szempontjából fontos konformerei.

5.1.8. táblázat A cisztein legkisebb energiájú és a vizsgálataink szempontjából fontos konformereinek jelölése különböző referenciákban, valamint ezek relatív szabadentalpiája (kJ mol⁻¹-ben) 0 K-en és a minta-beeresztés hőmérsékletén (413 K-en).

R. 136	R. 278	R. 215	R. A60 (saját)	G° _{0 K} B3LYP ^a	G° _{0 K} FPA ^b	ΔG° _{413 K} B3LYP ^a	ΔG° _{413 K} FPA ^b	populáció% B3LYP ^{a,c}	pop.% FPA ^{b,c,d}
I	IIb	1	1 (II)	0,00	0,00	2,21	0,38	12,9	16,5
II	IIa	2	2 (VI')	4,92	6,58	6,34	6,17	3,9	3,1
V	Ia	3	3 (I')	3,27	5,81	0,00	0,70	24,5	15,0
VIII		4	4 (II)	6,20	8,60	5,69	6,26	4,7	3,0
III	Ib	5	5 (I)	5,95	4,79	3,00	0,00	10,2	18,4
IX		6	6 (II)	7,35	9,13	7,02	6,97	3,2	2,4
IV		7	7 (I)	6,35	5,95	2,44	0,20	12,1	17,4
VI		8	8 (II)	9,29	7,56	9,38	5,82	1,6	3,4
VII	III _β b		9 (III)	7,60	6,52	4,86	1,94	6,0	10,5
XI	III _α b		10 (III)	10,50	9,54	7,26	4,47	3,0	5,0
X			11 (III')	8,53	9,52	5,10	4,26	5,6	5,3
	III _α a		12 (III')	9,06		2,14		6,9	
	III _β c		13 (III')	8,52		5,06		5,6	
			14 (VI)	27,39		21,96		0,0	

^a 6-31++G** bázis.

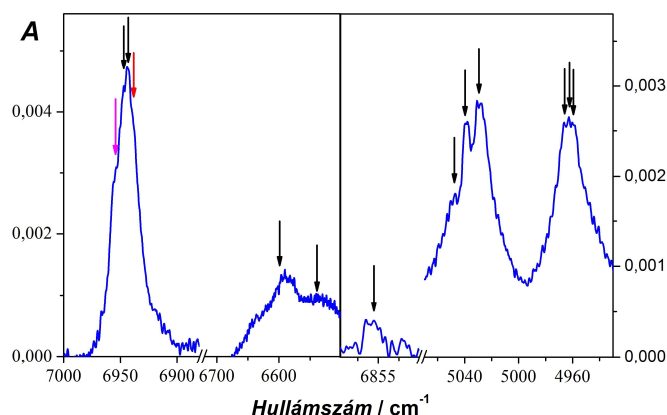
^b Az FPA adatok a 136-as referenciából származnak.

^c A populációk számításánál a táblázatban nem szereplő konformerek hozzájárulását elhanyagoltuk.

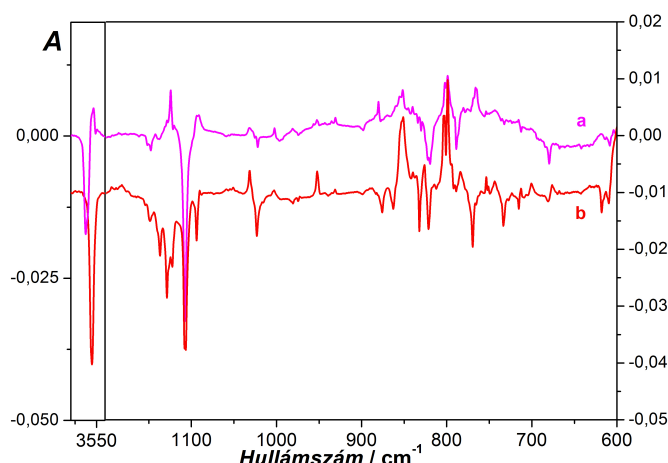
^d 413 K-en; az energiákat FPA szinten, az entrópiát B3LYP/6-31++G** szinten vettük figyelembe.

MW spektroszkópiával vizsgálták, és hat konformert (**1**, **2**, **3**, **5**, **9** és **13**) meggyőzően azonosítottak.²⁷⁸ A konformációs gátaakra végzett számításaik alapján két kisenergiájú konformer hiányát a fűvókás hűtés során bekövetkező konformációs átalakulással magyarázták. Dobrowolski és munkatársai nemrégiben közölték a cisztein első Ar- és N₂-mátrixokban felvett MI-IR spektrumát.²¹⁵ Ezek a spektrumok annyira összetettek, zsúfoltak, hogy a kiváló minőségük ellenére is csak annyit tudtak megállapítani, hogy legalább három, de akár hat vagy több konformer is jelen lehet a mátrixokban, amelyek között van **I**-es és **II**-es gerinckonformációjú konformer is.

Abban a NIR spektrumtartományban, ahol a glicin és az alanin esetében az **I**-es (és **III**-as) gerinckonformációjú konformer első O–H nyújtási felhangját azonosítottuk, a cisztein esetében – nem meglepő módon – egy széles, felbontatlan sávot észleltünk (5.1.10. ábra). Emiatt a cisztein O–H nyújtási felhangjánál



5.1.10. ábra A cisztein MI-NIR spektrumának (Ar-mátrix, 8 K) O–H, N–H és S–H nyújtási tartománya. A nyilak a legfontosabb besugárzási kísérletek hullámszámát mutatják.



5.1.11. ábra A cisztein 6953 cm^{-1} -es (a), illetve 6938 cm^{-1} -es (b) NIR-lézer-besugárzása után és előtt felvett MI-MIR (Ar-mátrix, 8 K) spektrumoknak a különbsége.

eltérő mértékben csökkentsük azoknak a konformereknek a mennyiségét, amelyek sávja átfed a lézertérrel.

Az O–H nyújtási felharmonikus sáv kis és nagy hullámszámú oldalánál, azaz 6938 és 6953 cm^{-1} -nél, történt besugárzásokat összehasonlítva (5.1.11. ábra) jól el lehet különíteni két sávcsoportot. A csoportokon belül az egyes sávok intenzitása ugyanolyan mértékben változott a két kísérlet során, de a két csoport közül az egyikhez tartozó sávok intenzitása az O–H nyújtási felharmonikus sáv kisebb hullámszámú, míg a másik csoporthoz tartozóké az O–H nyújtási felharmonikus sáv nagyobb hullámszámú végén történt besugárzás során csökkent

5.1.9. táblázat A cisztein 3-as konformerének azonosítása.^a

kísérleti (Ar-mátrix)	számított (SQM B3LYP/6-311++G**) – kísérleti		
	3-as konf.	5-ös konf.	7-es konf.
680	+9	+42	+48
789	–3	–17	–48
820	+15	+12	+28
898	0	–10	–12
1107	–9	–6	–3
1147	–7	+13	+31
1235	–10	+37	+30
1769	–17	–9	–8
2583	+5	+9	+13
3405	+19	+13	+15
3562	+4	+5	+9
RMS hiba	10,6	33,5	26,9

^a A táblázatban azok a sávok vannak feltüntetve, amelyek a 6953 cm^{-1} -es besugárzás hatására intenzíven, a 6938 cm^{-1} -es besugárzás hatására pedig kevésbé intenzíven csökkentek. Mind a kísérleti értékek, mind a hibák cm^{-1} -ben vannak megadva.

nem tudtuk teljesen szelektíven besugározni az egyes konformereket. (Az ezekhez képest kissé jobban felbontott kombinációs sávok pedig nagyon kis intenzitásúak, besugárzásukkal nem lehet hatékonyan átalakítani a konformereket.) A besugárzó fény hullámhosszának változtatásával (nyilakkal jelölt pozíciók az 5.1.10. ábrán) azonban el tudtuk érni azt, hogy a különböző kísérletekben

nagyobb mértékben. A két sávcsoport közül az előbbit az I-es gerinckonformációjú 5-ös, míg az utóbbit az I'-es gerinckonformációjú 3-as konformerhez tudtuk rendelni. Annak érdekében, hogy meggyőződjünk a hozzárendelés helyességéről, feltételeken mindkét sávcsoportot hozzárendeltük az alacsonyenergiájú I-es, illetve I'-es gerinckonformációjú 3-as, 5-ös, és 7-es konformerek számított sávjaihoz. Látható,

5.1.10. táblázat A cisztein 5-ös konformerének azonosítása.^a

kísérleti (Ar-mátrix)	számított (SQM B3LYP/6-311++G**) – kísérleti		
	3-as konf.	5-ös konf.	7-es konf.
618	+24	+8	+0
770	+16	+2	-29
832	+3	+0	+16
876	+22	+12	+10
1023	-31	+3	-1
1107	-9	-6	-3
1129	-7	-7	-9
1424	+19	+1	+3
1766	-14	-6	-5
3555	+11	+12	+16
RMS hiba	16,8	8,2	12,6

^a A táblázatban azok a sávok vannak feltüntetve, amelyek a 6938 cm⁻¹-es besugárzás hatására intenzíven, a 6953 cm⁻¹-es besugárzás hatására pedig kevésbé intenzíven csökkentek. Mind a kísérleti értékek, mind a hibák cm⁻¹-ben vannak megadva. A 7-es konformer esetében is kicsi a számított és a kísérleti hullámszámok közötti eltérés, de ez nagyobb energiájú, mint az 5-ös konformer, jelenléte nem várható a mátrixban. (Részletesebben lásd a szövegben.)

5.1.11. táblázat A cisztein 9-es konformerének (előzetes) azonosítása.^a

kísérleti (Ar-mátrix)	számított (SQM B3LYP)
733	721
862	870
1127	1103
1137	1130
3554	3574

^a A táblázatban azok a (legmarkánsabban jelentkező) sávok vannak feltüntetve, amelyek a 6938 cm⁻¹-es besugárzás hatására csökkentek, a 6953 cm⁻¹-es besugárzás hatására pedig nőttek. Mind a kísérleti, mind a számított értékek cm⁻¹-ben vannak megadva.

A mátrixban jelenlevő II-es gerinckonformációjú konformerek azonosítása nehezebb feladatnak bizonyult. Ennek a fő oka az, hogy a fenti, I-es gerinckonformációjú konformerek O–H nyújtási felharmonikus sávjánál végzett kísérletek során bármelyik olyan – akár több tucat – konformerbe történhet átalakulás, amelyiknek a besugárzó fénnel nincs átfedő sávja. Ezek között olyan nagyenergiájú is lehet, amelyik eredetileg nem volt jelen a mátrixban. Sőt, olyan konformer aránya is nőhet, amelyik ugyan spektrálisan átfed a lézerténnyel, de eredetileg kis mennyiségben volt jelen a mátrixban. Ugyanakkor a II-es gerinckonformációjú konformerek O–H nyújtási felharmonikusa az erős intramolekuláris hidrogénkötés miatt széles, emiatt ez a besugárzási kísérlet már a glicin és az alanin esetében is kevésbé volt effektív. A kétféle kísérletsorozat alapján (az utóbbinál 6588 és 6524 cm⁻¹-es NIR-lézerbesugárzást alkalmazva), a besugárzások előtt és után mért spektrumok különbségének

hogy az alternatív hozzárendelések esetében a kísérleti és a számított hullámszámok eltéréseinek négyzetes közepe (RMS hiba) is nagyobb, és minden esetben van olyan sáv is, amelynek hibája kiugróan nagy (5.1.9. és 5.1.10. táblázatok). Tovább erősíti a 3-as és az 5-ös konformer azonosítását az, hogy a számított és mért intenzitásokra is az eredeti hozzárendelésünk adja a legjobb egyezést.

A fenti két besugárzási kísérlet alapos vizsgálatával megfigyeltük azt is, hogy vannak olyan sávok, amelyek intenzitása az egyik besugárzásnál kis mértékben csökkent, míg a másik besugárzásnál kis mértékben nőtt. A fentiekhez hasonló analízissel ezeket a sávokat legnagyobb valószínűséggel a III-as gerinckonformációjú 9-es konformerhez lehet rendelni (5.1.11. táblázat). (Mivel még további, kisebb intenzitású, hasonlóan viselkedő sávokat is észlelünk, ezért nem zárható ki, hogy más III-as gerinckonformációjú konformerek is jelen vannak a mátrixban.)

5.1.12. táblázat A cisztein 1-es konformerének (előzetes) azonosítása.^a

kísérleti (Ar-mátrix)	számított (SQM B3LYP)
851	842
880	888
1384	1386
1788	1779
3285	3288

^a A táblázatban azok a sávok vannak feltüntetve, amelyek a 6938 cm⁻¹-es besugárzás hatására markánsan nőttek, a 6588 és 6524 cm⁻¹-es besugárzás hatására pedig csökkentek. A megadott sávok a számítások szerint a legintenzívebbek. Mind a kísérleti, mind a számított értékek cm⁻¹-ben vannak megadva.

5.1.13. táblázat A cisztein 2-es konformerének (előzetes) azonosítása.^a

kísérleti (Ar-mátrix)	számított (SQM B3LYP)
733	856
862	934
1127	1378
1137	1784
3554	3297

^a A táblázatban azok a sávok vannak feltüntetve, amelyek a 6953 cm⁻¹-es besugárzás hatására markánsan nőttek, a 6588 és 6524 cm⁻¹-es besugárzás hatására pedig csökkentek. A megadott sávok a számítások szerint a legintenzívebbek. Mind a kísérleti, mind a számított értékek cm⁻¹-ben vannak megadva.

elemzésével a II-es alapvázú 1-es és 2-es konformert tudtuk azonosítani (5.1.12. és 5.1.13. táblázatok).

További besugárzási kísérleteket végeztünk az N–H és az S–H nyújtási felhangoknál is (5.1.10. ábra). Ezek esetében számottevő változást nem tapasztaltunk, hosszú besugárzás során is csak a mátrix lassú szublimációját, azaz minden konformer kismértékű fogyását figyeltük meg.

Hasonlóan ahhoz, amit a glicin és az alanin C–C–N–H torziós szögben eltérő konformerei esetében találtunk, a C–C–S–H torziós szög mentén sem tudtunk olyan konformációváltást megfigyelni, amelyben kizárólag ez a torziós szög változik meg. Ez ebben az esetben is azzal magyarázható, hogy a nagyobb energiájú konformerekben a tiolcsoport H-atomja a C–C–S–H torziós szög mentén alagúthatással a megfigyelési időskálánál gyorsabban visszaalakul a kisebb energiájú konformerbe. Számításaink is alátámasztják ezt, hiszen a 6-os és a 4-es konformerek között B3LYP/6-31++G** és MP2/6-31++G** szinten számított gát magassága mindössze 336, illetve 346 cm⁻¹. Továbbá a kísérletileg azonosított konformerek minden esetben kisebb energiájúak voltak, mint a csak a C–C–S–H torziós szögben különböző – kísérletileg nem azonosított – konformerpárjaik.

Az O–H nyújtási felharmonikusok besugárzása esetében az 5 → 9, 5 → 1 és a 3 → 2, átalakítások, valamint ezek fordított irányú párjai mennek végbe a leghatékonyabban. Látható (5.1.9. ábra), hogy ezekben C–C–C–S koordináta nem változik. Ennek egy lehetséges magyarázata az, hogy az O–H nyújtási rezgésekbe pumpált energia nem tevődik át olyan rezgési módusokra, amelyek ilyen konformációváltáshoz vezethetnének. Valószínűbb azonban az a magyarázat, hogy C–C–C–S koordináta mentén történő átalakulás olyan nagy térigényű, hogy az nem mehet végbe a merev nemesgázüregben.

A N₂-mátrixba fagyasztott I-es gerinckonformációjú konformerek besugárzása közben és közvetlen ezután mért spektrumokból különbséget képezve ebben az esetben is be tudtunk azonosítani egy rövid élettartamú konformert. A glicinre és az alaninra végzett kísérletek valószínűsítik, hogy a rövid élettartamú konformernek VI-os gerinckonformációja van. Az

SQM számításaink szerint valóban az észlelt hullámszámoknál található minden **VI**-os gerincvázú konformer legintenzívebb három sávja. Mivel a rövid élettartamú konformer sávjainak intenzitása korrelál az 5-ös konformer sávjainak intenzitáscsökkenésével, ezért ez minden bizonnyal ebből a konformerből jön létre. Élve azzal a kézenfekvő feltételezéssel, hogy ebben az esetben sem történik változás a C–C–C–S koordináta mentén, valamint azzal, hogy a csak a C–C–N–H vagy a C–C–S–H torziós szögekben eltérő konformerek közül csak a legkisebb energiájút tudjuk megfigyelni, a megfigyelt rövid élettartamú konformert az 5.1.9. ábrán látható **14**-es konformerrel azonosítottuk. Ennek a konformernek csak két sávját észleltük, 3588 és 1307 cm^{-1} -nél. Az SQM számításaink a **14**-es konformer erre a két sávra 3592 és 1308 cm^{-1} értékeket adtak.

A ciszteinnel végzett kísérletek fő tanulságaként elmondható, hogy annak ellenére, hogy az összeolvadó felharmonikus sávok miatt teljes mértékű konformerszelektivitást nem tudunk elérni, a különböző hullámhosszon végzett besugárzási kísérletek gondos analízisével olyan egyedi konformereket is meg tudunk különböztetni, amelyek csak az oldallánc konformációjában különböznek egymástól. Kísérleteinkben egy kivétellel mi is nagy bizonyossággal azonosítottuk azokat a konformereket, amelyeket a MW spektroszkópiai kísérletekben is megtaláltak,²⁷⁸ és ezen felül egy rövid élettartamú konformert is meg tudunk figyelni. A NIR besugárzással kombinált MI-IR spektroszkópia tehát legalább olyan informatív, mint a MW spektroszkópia.

5.2. A glicin UV-fotolízise

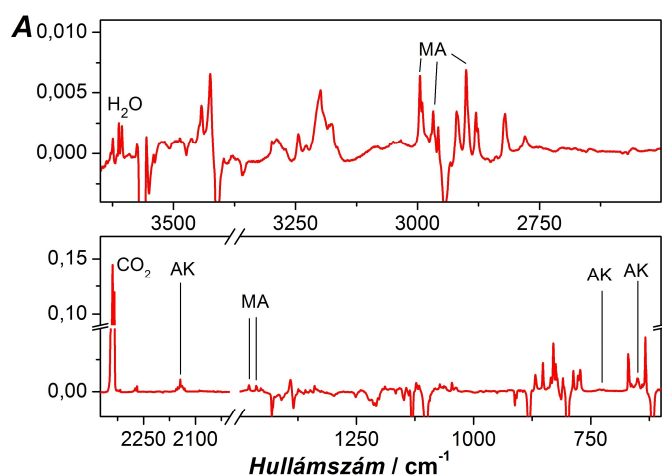
Biokémiai relevanciája mellett az aminosavak fotostabilitása asztrokémiai és asztrobiológiai szempontból is érdekes. A különböző körülmények között, különböző hullámhosszakon vizsgált bomlási utak és a mért bomlásebességek többek között hozzájárulhatnak a következő kérdések megválaszolásához: Az aminosavak életképesek-e, és így kimutathatók-e csillagközi felhőkben? Az aminosavak milyen földi és földön kívüli körülmények között keletkezhetnek? Milyen fő fotolízistermékek keletkeznek, és ezek, vagy ezek aránya utalhat-e arra, hogy ezek aminosavakból keletkeztek?

A glicin fotokémiai stabilitását már vizsgálták, de ezek a vizsgálatok viszonylag szűk fizikai paraméterek között mozognak, és csak néhány hullámhosszon végeztek fotolízist.^{279–284} A vizsgálatok nagy része asztrokémiai jegekben történt, de fellelhető néhány olyan tanulmány is, amelyben a gázfázisú glicin nagyenergiájú UV, elsősorban a H-atom

Lyman α sugárzás hatására bekövetkező ionos disszociációját vizsgálták. Allamandola és munkatársai pedig a glicin fotokémiai bomlását Ar-, N₂- valamint vízjégmátrixban, a H-atom vonalainál vizsgálták.²⁷⁹ Megállapították, hogy inert mátrixban a CO₂ a fő fotolízis termék. A CO₂-kilépés mellett várt másik termék, a metil-amin sávjait azonban csak nagyon kis intenzitással észlelték. Ezt azzal magyarázták, hogy a metil-amin ilyen UV besugárzás hatására – H-kilépés közben – tovább bomlik metil-iminre, majd HCN-re. A termékek között ammóniát is azonosítottak. Schwell és munkatársai gázfázisban, fotoionizációs tömegspektroszkópiával vizsgálták a glicin és az alanin ionos fotodisszociációját.²⁸⁵ Fő disszociációs csatornaként a COOH-fragmens kilépését és NH₂CH₂⁺ képződését írták le. Eredményük alapján azt a kérdést fogalmazták meg, hogy hogyan képződhet CO₂ a mátrixizolációs fotokémiai kísérletekben. Hiszen ha ott is a COOH-fragmens kilépése az első reakciólépés, akkor a befejező lépés minden bizonnyal a COOH → CO₂ + H reakció, ami

alacsony hőmérsékleten nem mehet végbe, mivel ez erősen exoterm reakció.

A glicin fotolízisét Ar-mátrixban, a korábbi mérésekben használt UV-fénynél lágyabb, 213,5–240 nm-es tartományban végeztük (5.2.1. ábra). Megállapítottuk, hogy ilyen hullámhosszaknál is a CO₂-kilépés a fő csatorna. Egyértelműen kimutattuk a reakció másik termékét, a metil-amint (2990, 2985, 2967, 2957, 1617, 1480



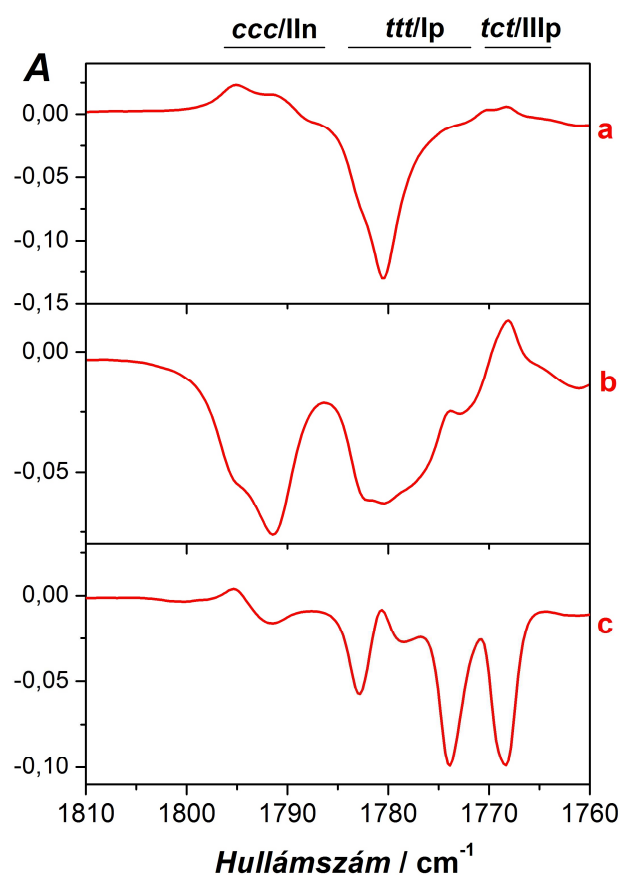
5.2.1. ábra A glicin Ar-mátrixban történt 213,5 nm-es fotolízise után és előtt felvett MI-IR spektrumok különbsége. Az ábrán a főbb termékeket jelöltem; MA: metil-amin, AK: amino-ketén.

és 1464 cm⁻¹-nél található sávok), amely az általunk vizsgált hullámhosszakon nem bomlik tovább. Alacsony hullámhosszú (213,5 nm-es) fotolízis esetében azonosítható volt egy másik bomlási csatorna is, amelyben vízkilépés mellett kis mennyiségben amino-ketén (2155–2138 cm⁻¹, 743–718 cm⁻¹, valamint 654 és 651 cm⁻¹ közötti sávok) keletkezik. (Ezek a termékek jóval kisebb arányban képződnek, mint a metil-amin és a CO₂.)

A CO₂-kilépés tehát még lágyabb UV-sugárzás hatására is végbemegy. A Schwell és munkatársai által feltett kérdésre²⁸⁵ több magyarázat is lehetséges. Elképzelhető, hogy mátrixban nem a COOH az elsődleges termék, hanem a CO₂. Nem kizárt, hogy a COOH újabb foton elnyelésével bomlik tovább. Az sem kizárható, hogy pontosabb és érzékenyebb kísérletekkel gázfázisban is – legalább részben – észlelhető a CO₂-kilépés. (Az utóbbi kérdés

megválaszolásához a dolgozat benyújtásakor kezdtünk fotoion-fotoelektron koincidencia (PEPICO) mérésekbe a svájci Paul Scherrer intézetben működő szinkrotronnál. Ez utóbbi, és a mátrixizolációs kísérleteinkben is tervezzük – az asztrokémiai modellekhez fontos – pontos fotokémiai bomlási hatáskeresztmetszetek megállapítását.)

Érdekes kérdés az is, hogy van-e különbség a különböző konformerek bomlási sebessége között. Hobza és munkatársai a glicin fotokémiai bomlására végzett molekula-dinamikai modellezésükben arra a következtetésre jutottak,²⁸⁶ hogy a bomlási sebesség független attól, hogy melyik konformerből indulunk ki. Fausto és munkatársai viszont a szerin bomlása esetében figyelt meg konformerfüggő sebességet.²¹⁰ Az utóbbi következtetést azonban kissé óvatosan kell kezelni, mert az UV-fény hatására nemcsak bomlás, hanem – ahogy azt ki is használták a konformerek azonosításához – konformerek közötti átalakulás is végbe megy.



5.2.2. ábra A glicin amid I sávjának változása az Ar-mátrixban történő 225 nm-es fotolízis első percében. Fotolízis után és a fotolízis előtt felvett MI-IR spektrumok különbsége, kifagyasztott konformereloszlás esetében (a), **ccc/IIn** konformerben dúsított (b), valamint **tct/IIIp** konformerben dúsított (c) mátrix esetében. Az ábra tetején jelöltem a három konformer amid I sávjának tartományát. (Ezek a különböző üregek miatt felhasadnak.)

A glicin mátrixban végzett fotolízisekor, korábbi vizsgálatokkal összhangban, mi is tapasztaltuk azt, hogy nemcsak bomlás, hanem konformer-átalakulás is bekövetkezik. Különösen jól megfigyelhető ez a glicin UV sávjának legnagyobb hullámhosszú végén, 240 nm-en történt fotolízis során. Ekkor rövid fotolízis hatására a **ttt/Ip** és a **tct/IIIp** konformerek mennyiségének csökkenését, és ezzel egy időben a **ccc/IIn** konformer arányának növekedését észleltük. (A növekedő és csökkenő sávok teljes összhangban voltak a NIR-lézer-besugárzásos módszerrel megfigyeltekkel, azaz alátámasztották a sávok különböző konformerekhez való hozzárendelését.) Érdekes, hogy abban a Blagoi és munkatársai által végzett kísérletben, amelyben a mátrixizolált glicint kis intenzitású, 240 nm-nél

rövidebb UV fénnel sugározták be,^{196,197} a fotolízis elején csak a **ttt/Ip** konformer mennyisége csökkent, míg mind a **ccc/IIn**, mind a **tct/IIIp** konformer aránya megnőtt. Ez összhangban van azzal a tapasztalatunkkal, hogy a konformerátalakulások iránya és sebessége függ a kiindulási konformeraránytól és az alkalmazott hullámhossztól. Ugyanis nemcsak a 240 nm-en, de a 213,5, a 215, a 225 és a 235 nm-en végzett fotolízisek első néhány percében is észleltük – a bomlások mellett – a konformerek arányának változását (5.2.2. ábra). Emiatt pusztán az egyes konformerek fogyásának sebességéből nem lehet következtetést levonni arról, hogy van-e a bomlásnak konformerfüggése, azaz gyorsabban bomlanak-e egyes konformerek.

A bomlási sebesség konformerfüggésének vizsgálatához ugyanolyan koncentrációjú, ugyanolyan mennyiségű, de eltérő konformerarányokat tartalmazó mátrix fotolízisét végeztük el. A konformerarányokat a NIR-lézer-besugárzásos módszerrel állítottuk be, a fotolízisekhez ugyanolyan intenzitású és hullámhosszú lézerfényt alkalmaztunk. Az első eredmények azt mutatják, hogy a konformerek bomlási sebességei között nagyságrendi különbség nincs. A kisebb különbségek megállapítása érdekében azonban részletesebb és precízebb kiértékelésre van szükség, amelyek az értekezés írásakor még folyamatban vannak. (A kiértékeléskor többek között elminálni kell a különböző minőségű mátrixoktól származó eltéréseket, és figyelembe kell venni azt is, hogy a bomlás mellett konformációváltás is végbe megy.)

5.3. Modellpeptidek konformációanalízise

Ahogy arra a bevezetőben már utaltam, a kis modellpeptidek vizsgálata nemcsak azért érdekes, mert ezeken keresztül az elméleti és a kísérleti eredmények jól összevethetők, hanem azért is, mert a peptidszerkezeteket kialakító intramolekuláris kölcsönhatások közül a legfontosabbak már ezeknél is megjelennek. Vizsgálatukkal információt kapunk arról, hogy az egyes peptidszerkezeteknek milyen a redő-, hélix- vagy kanyarképző hajlama. Különösen fontos szerepe van ennek a szintetikus peptidkutatásban, új peptidmimetikumok szerkezetének tervezésében. A csoportunk által vizsgált modellpeptideket az 5.3.1. táblázatban foglaltam össze. Ezek a vizsgálatok^{A32,A33,A38,A41,A54} időben megelőzték az aminosavakkal kapcsolatos vizsgálatainkat és a lézerlaboratóriumunk felépítését. Így ezekben a kísérletekben a konformációanalízist még csak a számított és a kísérleti IR, valamint a VCD spektrumok összevetése alapján végeztük el; NIR-lézer-besugárzásos kísérletek elvégzése ekkor még nem állt módunkban.

5.3.1. táblázat Csoportunk által vizsgált modellpeptidek.

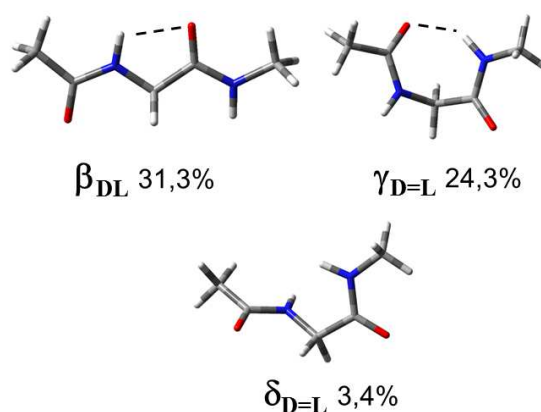
Modellvegyület	MI-IR	MI-VCD
Formanilid	(+) ^a	
Ac-Gly-NHMe	+	
Ac-L-Ala-NHMe	+	+
Ac-L-Phe-NHMe	(+) ^a	
Ac-L-Pro-NH ₂	+	+
Ac-β-HGly-NHMe	+	
Ac-β-HAla-NHMe	+	
Ac-β-HPro-NHMe	+	+
Ac-(ACBA) <i>n</i> -NHMe (<i>n</i> = 1,2) ^b	+	
Ac-Gly-NHMe·H ₂ O	+	
Ac-L-Ala-NHMe·H ₂ O	+	+
Ac-L-Ala-NHMe·H ₂ O	+	+
Ac-L-Pro-NH ₂ ·H ₂ O	(+) ^a	

^a Publikálatlan eredmények.^b ACBA: aminociklobután-1-karbonsav.

zetet. Mindkét vegyületet vizsgálták már mátrixizolációs spektroszkópiával,²⁸⁷ de a több mint három évtizeddel ezelőtt felvett MI-IR spektrumok minősége (azaz jel/zaj aránya és felbontása) jóval gyengébb volt, mint amelyet laboratóriumunkban el tudunk érni. A jelenlegi modern kriosztátokkal a kifagyasztás is gyorsabb, így az olyan nagyenergiájú konformerek is jobban megőrződnek kifagyasztás közben, amelyek lassabb kifagyasztás esetén viszonylag kis konformációs gáton keresztül kisebb energiájú konformerekbe alakulhatnak át. A vizsgálatoktól ezért azt vártuk, hogy a korábban azonosított 2–2 konformer megerősítésén túl, a kisebb mennyiségben jelen levő konformereket is ki tudunk mutatni. Az Ac-L-Ala-NHMe esetében az IR spektrumok asszignációját VCD mérésekkel is alá kívántuk támasztani.

Kvantumkémiai számításaink szerint az Ac-Gly-NHMe konformerei közül mind 0 K-en, mind a minta elpárologtatási hőmérsékletén a β_{DL} a legkisebb szabadentalpiájú (5.3.1. ábra). A számítások mintegy háromszorosára becslik molarányát a $\gamma_{L=D}$ konformer molarányához képest. Az Ac-L-Ala-NHMe esetében a számítások fordított arányt adnak, itt a γ_L mennyisége a várakozások szerint mintegy kétszerese a

A legegyszerűbb általunk vizsgált modellpeptidek az *N*-acetilglicin-*N'*-metilamid (Ac-Gly-NHMe) és az *N*-acetil-L-alanin-*N'*-metilamid (Ac-L-Ala-NHMe) voltak.^{A32} A glicinben és az alaninban gazdag peptidek β-redőképző hajlammal bírnak. Kérdés, hogy ez már ilyen kis részleteknél megmutatkozik, vagy csak a hosszabb láncok és a redők közötti kölcsönhatások alakítják ki ezt a szerke-



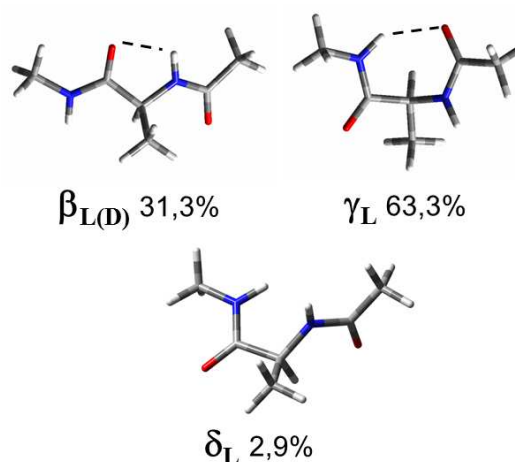
5.3.1. ábra Az Ac-Gly-NHMe konformerei, valamint a minta elpárologtatási hőmérsékletére (350 K-re) B3LYP/6-31++G** szinten számított populációk.

$\beta_{L(D)}$ konformer mennyiségének (5.3.2. ábra). Számításaink mindkét esetben mintegy 2–4%-ra becslik egy harmadik konformer, a $\delta_{D=L}$ illetve a δ_L arányát.

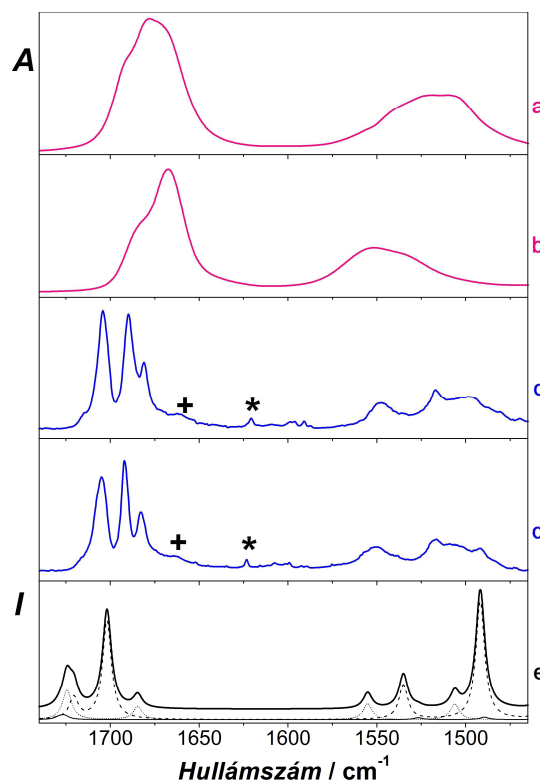
Annak érdekében, hogy megállapítsuk, hogy a spektrumokban észlelt sávfelhasadások több konformer jelenléte, vagy csak üreg-effektus miatt jönnek létre, mindkét vegyületet Ar- és Kr-mátrixban is vizsgáltuk. Az Ac-Gly-NHMe esetében a MI-IR spektrumok amid A, illetve amid I és amid II tartományát az 5.3.3. ábrán mutatom be, az Ac-L-Ala-NHMe MI-IR spektrumai az eredeti közleményekben megtalálhatók. Összehasonlításul a diklór-metánban (DCM) és a dimetil-szulfoxidban (DMSO) felvett IR spektrumok is szerepelnek az ábrán.

Az általunk felvett spektrumok valóban jobb minőségűek, mint a korábbi spektrumok, valamint az új spektrumokban jóval kevesebb az aggregátumokhoz (dimer és szennyező vízzel képzett komplex) rendelhető jelek aránya. A jó minőségű spektrumok és az SQM számításaink alapján az eredeti spektrumokat újra asszignáltuk. A két molekula MI-IR amid A, amid I és amid II tartományban található sávjainak hozzárendelését az 5.3.2. és az 5.3.3. táblázatokban foglaltam össze. Elsősorban az amid A tartományban javasoltunk a korábbi-tól²⁸⁷ eltérő hozzárendeléseket. Az Ac-Gly-NHMe esetében a korábban azonosított konformerek sávjain kívül olyan kis intenzitású

sávokat is észleltünk, amelyek nagy bizonyossággal a $\delta_{D=L}$ konformerhez rendelhetők. Az Ac-L-Ala-NHMe esetében a δ_D jelenlétét nem tudtuk bizonyítani a spektrumok alapján. A



5.3.2. ábra Az Ac-L-Ala-NHMe konformerei, valamint a minta elpárologtatási hőmérsékletére (343 K-re) B3LYP/6-31++G** szinten számított populációk.



5.3.3. ábra Az Ac-Gly-NHMe diklór-metánban (a), dimetil-szulfoxidban (b), Kr- (c) és Ar-mátrixban (d) felvett IR spektruma, valamint a különböző konformerekre SQM B3LYP/6-31G* szinten számított (vékony vonalak) és a számított populációkkal mint súlyfaktorokkal összegzett (vastag vonal) spektrum. +-sal a dimereket, *-gal a vízszennyezést jelöltem.

5.3.2. táblázat Az Ac-Gly-NHMe számított (SQM B3LYP/6-31G*) és kísérleti hullámszámai (cm⁻¹-ben) az amid A, I és II tartományokban.

Asszignáció	számított	Ar-mátrix	Kr-mátrix	DCM	DMSO ^f
Amid A					
$\gamma_{D=L}$ N-term	3514	3487, 3490 ^a	3479 ^e	3448 ^e	
$\delta_{D=L}$ C-term	3501				
β_{DL} C-term	3498	3478, 3475 ^a	3479 ^e	3448 ^e	3285, 3266 ^b
$\delta_{D=L}$ N-term	3495				
β_{DL} N-term	3463	3425, 3419 ^d	3426, 3422 ^d	3419	3243 ^b , 3218 ^b
$\gamma_{D=L}$ C-term	3389	3365 ^{d,b} , 3374, 3354 ^{d,b}	3368 ^{d,b} , 3353, 3345 ^{d,b}	3345	
Amid I					
$\delta_{D=L}$ N-term	1728	1714 ^{b,c,e}	1713 ^{b,c,e}		
$\delta_{D=L}$ C-term	1726	1714 ^{b,c,e}	1713 ^{b,c,e}		
$\gamma_{D=L}$ C-term	1724	1705 ^e	1704 ^e	1692 ^{b,e}	
β_{DL} szimm.	1721	1705 ^e	1704 ^e	1692 ^{b,e}	1683 ^b
β_{DL} a.szimm	1702	1692	1690	1680	1667
$\gamma_{D=L}$ N-term	1684	1683	1681	1669	
Amid II					
$\gamma_{D=L}$ C-term	1555	1550	1548	1555 ^b	
$\delta_{D=L}$ C-term	1527	1540 ^{b,c}	1537 ^{b,c}		
β_{DL} C-term	1535	1517	1517	1522 ^e	1552
$\gamma_{D=L}$ N-term	1506	1505 ^b	1505 ^b	1507 ^e	
β_{DL} N-term	1491	1491	1487	1507 ^e	1535 ^b
$\delta_{D=L}$ N-term	1489	1483 ^{b,c}	1479 ^{b,c}		

^a Üregfelhasadás.

^b Váll.

^c Bizonytalan asszignáció.

^d Fermi-rezonancia.

^e Felbontatlan sávok.

^f DMSO-ban az oldószerrel való erős kölcsönhatás miatt jelentős eltérés lehet a β_{DL} szerkezettől.

DCM-ben felvett IR spektrumok is két főkomponens, azaz két konformer jelenlétét mutatják mindkét modellvegyület esetében. Ez összhangban van Ginzburg vizsgálataival,²⁸⁸ aki szintén két konformert azonosított. Ezzel szemben az erősen koordináló DMSO-ban csak egy konformer (a β_{DL} , illetve a $\beta_{L(D)}$) azonosítható. Utóbbival egyező eredményre jutottak a korábban a DCM-nél erősebb dipólusmomentumú CHCl₃-ban is.^{289,290}

Az Ac-L-Ala-NHMe amid I és II régiójában felvett VCD spektrumok az 5.3.4. ábrán láthatók. Az ábrán látszik, hogy oldószerben felvett VCD spektrumok amid II tartománya nem egyezik a számított VCD spektrumokkal. Ezzel ellentétben a MI-VCD és a számított spektrumok jó egyezést mutatnak ebben a tartományban. Ebből azt a következtetést lehet levonni, hogy az oldószerben felvett és a számított spektrumok közötti eltérés oldószerre effektusnak tudható be. A mátrixban felvett és a számított spektrumok között az amid I tartományban csak a $\beta_{L(D)}$ konformer két amid I rezgésének szimmetrikus kombináció

5.3.3. táblázat Az Ac-L-Ala-NHMe számított (SQM B3LYP/6-31G*) és kísérleti hullámszámai (cm⁻¹-ben) az amid A, I és II tartományokban.

Asszignáció	számított	Ar-mátrix	Kr-mátrix	DCM	DMSO ^f
Amid A					
$\beta_{L(D)}$ C-term	3505	3475, 3481 ^a	3479, 3473, 3489 ^a	3449 ^e	3280
δ_L C-term	3503				
γ_L N-term	3499	3463, 3457, 3467 ^a	3463	3449 ^e	
δ_L N-term	3474				
$\beta_{L(D)}$ N-term	3458	3413, 3422 ^d	3408, 3422 ^d	3432	3210 ^b
γ_L C-term	3382	3349, 3379 ^{b,d}	3354, 3366 ^{b,d}	3342	
Amid I					
δ_L N-term	1726				
γ_L C-term	1719	1704 ^e	1702 ^e	1681 ^e	
δ_L C-term	1714				
$\beta_{L(D)}$ szimm.	1713	1704 ^e	1702 ^e	1681 ^e	1678 ^b
$\beta_{L(D)}$ a.szimm	1696	1688	1686	1666	1665
γ_L N-term	1680	1680	1678	1650 ^b	
Amid II					
γ_L C-term	1556	1549	1545	1556 ^b	
δ_L C-term	1523	1525 ^{b,c}			
$\beta_{L(D)}$ C-term	1533	1515	1510	1535	1546
γ_L N-term	1497	1508	1506	1507 ^e	
$\beta_{L(D)}$ N-term	1491	1495	1494	1507 ^e	1527 ^b
δ_L N-term	1483				

^a Üregfelhasadás.

^b Váll.

^c Bizonytalan asszignáció.

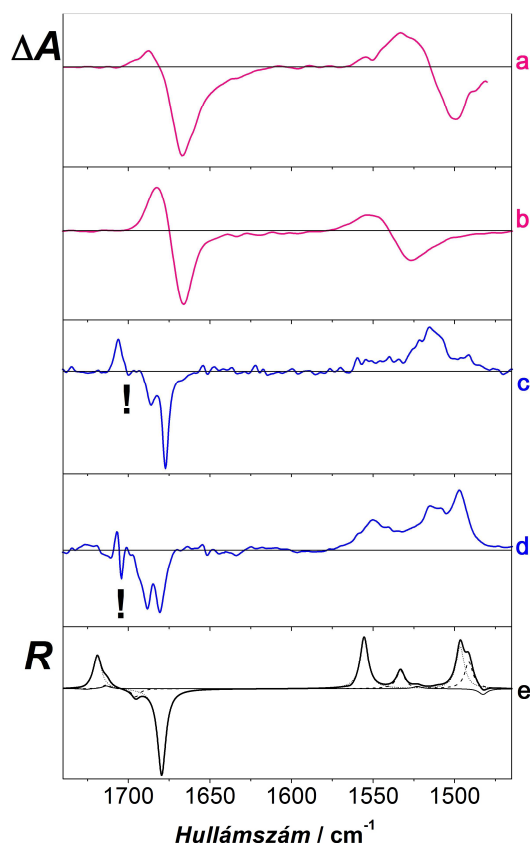
^d Fermi-rezonancia.

^e Felbontatlan sávok.

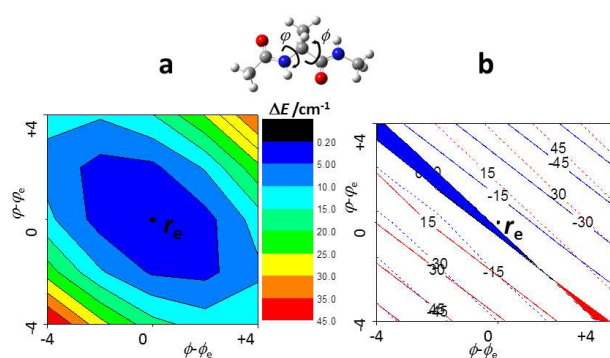
^f DMSO-ban az oldószerrel való erős kölcsönhatás miatt jelentős eltérés lehet a $\beta_{L(D)}$ szerkezettől.

rezgéséhez rendelt sávnál látható (!-lel jelölve az 5.3.4. ábrán). Ez a sáv rendkívül érzékeny volt a spektrumfelvételi körülményekre, így például a koncentrációra és hőmérsékletre is. Számításaink rávilágítottak arra, hogy ez nem véletlen, hiszen a $\beta_{L(D)}$ konformer amid I sávjai nem robosztusak, mindkét rezgési módus rotátorerőssége előjelet vált az egyensúlyi geometria közelében (5.3.5. ábra). Ezt is figyelembe véve tehát a számított és a mátrixban felvett VCD spektrumok kiváló egyezést mutatnak.

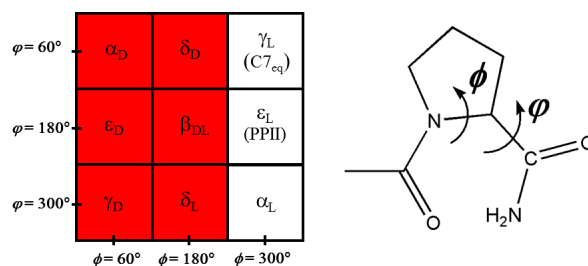
A számított és a szimulált IR és VCD spektrumok összevetése alapján az is elmondható, hogy a konformerek számított és mért populációja az Ac-L-Ala-NHMe esetében nagyon jól egyezik. Az Ac-Gly-NHMe esetében viszont a számítások kissé felülbecsülték a β_{DL} konformer relatív mennyiségét. Méréseink szerint ennek aránya durván 50–60%-ra tehető.



5.3.4. ábra Az Ac-L-Gly-NHMe diklórmetánban (a), dimetil-szulfidban (b), Kr- (c) és Ar-mátrixban (d) felvett VCD spektruma, valamint a különböző konformerekre SQM B3LYP/6-31G* szinten számított (vékony vonalak) és a számított populációkkal mint súlyfaktorkkal összegzett (vastag vonal) spektrum. !-lél a MI-VCD spektrumok azon sávját emeltem ki, amely nincs összhangban a számítással.



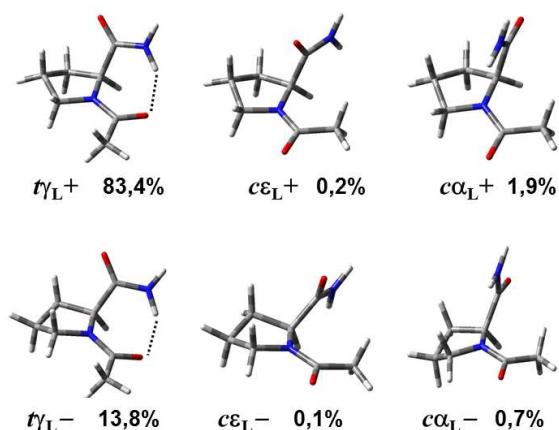
5.3.5. ábra Az Ac-L-Ala-NHMe $\beta_{L(D)}$ konformer potenciális-energiafelülete a ϕ és φ koordináták mentén, az egyensúlyi geometria közelében (a), valamint a két amid I sávjának rotátorerősség-felülete (b). A kék metszetben mindkét sáv negatív, a piros területen mindkét sáv pozitív.



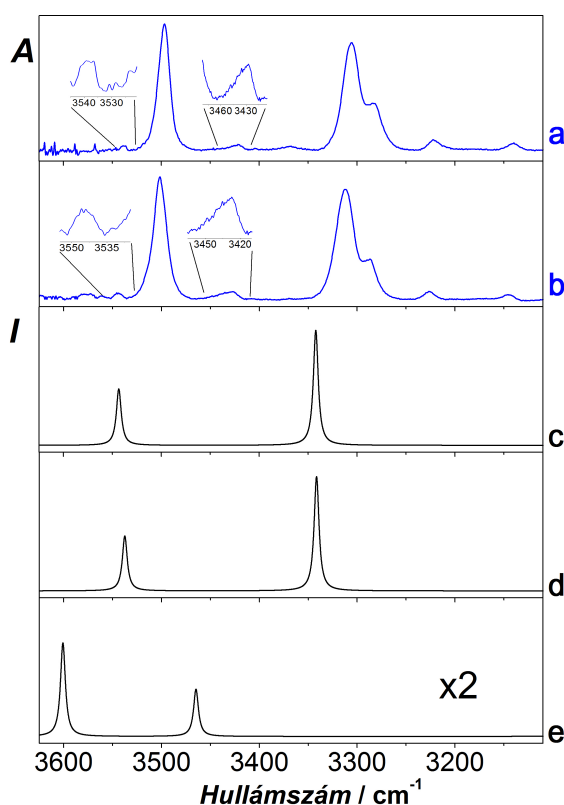
5.3.6. ábra Az Ac-L-Pro-NH₂ kvalitatív potenciális-energiafelülete. A piros háttérrel jelölt konformerek a prolin gyűrűje miatt nem jöhetnek létre.

A következő vizsgálatunk tárgya az *N*-acetilprolin-amid (Ac-L-Pro-NH₂) modellvegyület volt.^{A33} A prolingyűrű miatt ebben a molekulában számos más peptidre jellemző konformáció, így többek között az α -hélixekre és a β -redőkre jellemző α_D és a β_{DL} konformerek nem alakulhatnak ki (5.3.6. ábra). Ennek köszönhetően a prolin a peptidkanyarok jellemző eleme.²⁹¹ Szintén a prolin-amidok további sajátossága, hogy ezeknél nemcsak az egyéb peptidrészleteknél domináns *transz*-, hanem a *cisz*-amid szerkezet is megfigyelhető.

Korábbi IR, VCD és NMR spektroszkópiai vizsgálatok már rámutattak arra, hogy oldatokban az Ac-L-Pro-NH₂ *cisz* és *transz* formája egyaránt jelen van.^{292–318} Apoláris oldószerekben a γ -kanyarokra jellemző *transz*- γ_L ($t\gamma_L$) konformert azonosították legnagyobb mennyiségben. Az oldószer dipólusmomentumának növekedésével a *cisz* formák, valamint a

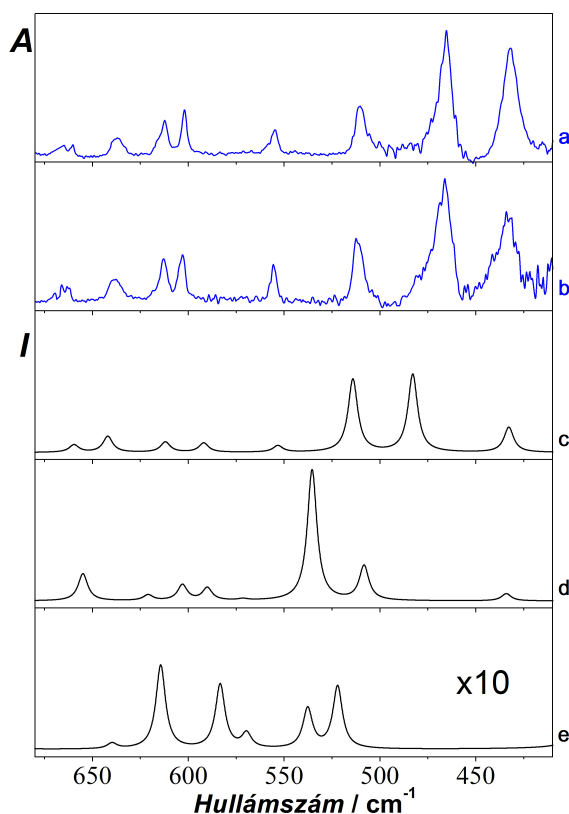


5.3.7. ábra Az Ac-L-Pro-NH₂ konformerei, valamint a minta elpárologtatási hőmérsékletére (345 K-re) B3LYP/6-31++G** szinten számított populációk.



5.3.9. ábra Az Ac-L-Pro-NH₂ MI-IR spektruma Kr- (a) és Ar-mátrixokban (b), valamint a $t\gamma_L^+$ (c), $t\gamma_L^-$ (d) és $c\gamma_L^+$ (e) konformerek számított (SQM B3LYP/6-31G*) IR spektrumai az amid A régióban. (A $c\gamma_L^+$ konformer spektrumának intenzitása kettővel be van szorozva a másik két konformer spektrumához képest.)

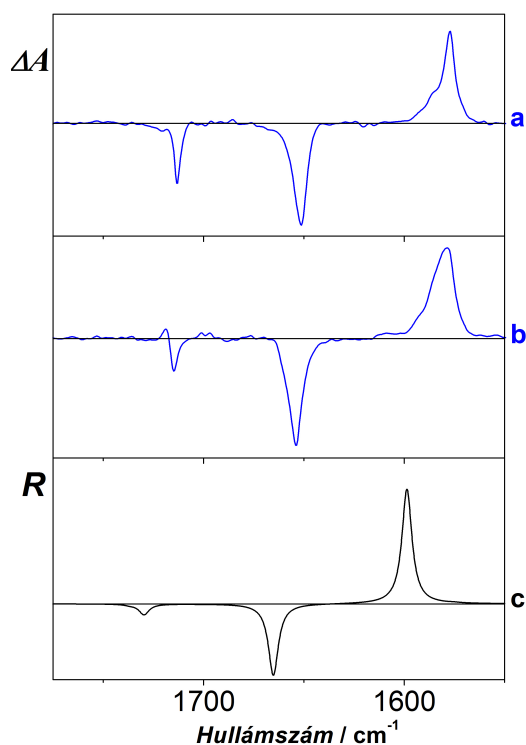
(5.3.7. ábra), amelyek a gyűrű vetődése szerint 3 párba csoportosíthatók. A számítások alapján három konformernek ($t\gamma_L^+$, $t\gamma_L^-$ és $c\gamma_L^+$) elég nagy a populációja ahhoz, hogy a mátrixban azonosítható legyen.



5.3.8. ábra Az Ac-L-Pro-NH₂ MI-IR spektruma Kr- (a) és Ar-mátrixokban (b), valamint a $t\gamma_L^+$ (c), $t\gamma_L^-$ (d) és $c\gamma_L^+$ (e) konformerek számított (SQM B3LYP/6-31G*) IR spektrumai a 425–680 cm⁻¹-es tartományban. (A $c\gamma_L^+$ konformer spektrumának intenzitása 10-zel be van szorozva a másik két konformer spektrumához képest.)

poliprolin-II hélix szerkezeti elemének, a **transz-ε_L** ($t\epsilon_L$) konformernek az aránya nőtt. A prolinrészletnek van egy további konformációs szabadsági foka: a prolingyűrű vetődése ('puckering'). NMR spektroszkópai vizsgálatok szerint a gerinc-konformációtól függetlenül, oldatfázisban hozzávetőleg azonos arányban van jelen minden konformer exo- és az endo-alakja.

Kvantumkémiai számításaink szerint az Ac-L-Pro-NH₂-nak hat konformere van



5.3.10. ábra Az Ac-L-Pro-NH₂ MI-VCD spektruma Kr- (a) és Ar-mátrixokban (b), valamint a $t\gamma_L^+$ konformer számított (SQM B3LYP(6-31G*)) VCD spektruma az amid I régióban.

a $t\gamma_L^-$ konformer biztosan nincs jelen Ar- és Kr-mátrixokban. A $t\gamma_L^-$ konformer hiányának a $t\gamma_L^+$ és a $t\gamma_L^-$ konformerek közötti kis gát az oka (B3LYP/6-31++G** szinten a $t\gamma_L^- \rightarrow t\gamma_L^+$ gátmagasság mindössze 4,56 kJ mol⁻¹): a $t\gamma_L^-$ konformer kifagyasztás közben a $t\gamma_L^-$ konformerré alakul át.

A $t\gamma_L^+$ konformerre számított VCD és a MI-VCD spektrumok (5.3.10. ábra) is kiváló egyezést mutattak, ami szintén alátámasztja azt, hogy túlnyomó többségben ez a konformer van jelen a mátrixokban. Az az eredmény, miszerint a $c\gamma_L^+$ konformer csak nyomnyi mennyiségben van jelen, összhangban van azzal, hogy apoláris oldószerekben is csak kis arányban találták meg ezt a konformert, és azzal, hogy a *cisz* formák aránya az oldószer dipólusmomentumának növekedésével nő.

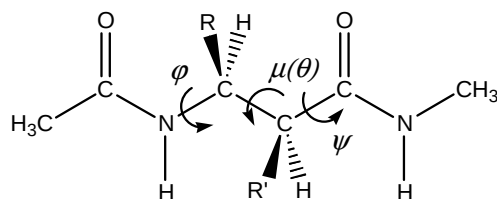
Mint ahogy azt az 5.3.1. táblázat is mutatja, újabban β -aminosavakból alkotott modellpeptidek szerkezetét is vizsgáltuk.^{A38,A41,A54} A β -aminosav-származékok jelentőségét az adja, hogy – szemben a természetes aminosavakkal – bizonyos enzimes lebontásokkal szemben stabilak.^{319–321} Így β -aminosavakat tartalmazó peptidek kiválthatnak olyan természetes gyógyszertárakat, elsősorban antibiotikumokat, amelyek hatását a gyors lebomlás

A MI-IR spektrumoknak itt csak azt a két részletét mutatom be (5.3.8. és 5.3.9. ábrák), amely segítségével az egyes konformerek jelenlétét egyértelműen bizonyítottuk, illetve kizártuk. A számított és a mért spektrumok összevetésével az 5.3.8. ábrán már első ránézésre is látszik, hogy a – számításokkal összhangban – a domináns konformer a $t\gamma_L^+$. Az amid A tartományban kinagyított (5.3.9. ábra), valamint az eredeti közleményben bemutatott amid I és amid II tartományhoz tartozó spektrumrészleteken is jól látszik az, hogy a $c\gamma_L^+$ konformer csak nyomnyi mennyiségben, maximum néhány %-ban van jelen a mátrixban. A kis hullámszámú spektrum-tartomány vizsgálatával, ahol a gyűrűvetődésben eltérő $t\gamma_L^+$ és $t\gamma_L^-$ konformerek számított spektruma jelentősen eltér, megállapítható, hogy

korlátozza. Ilyen gyógyszermolekulák tervezése előtt azonban fel kell deríteni a β -aminosavakból felépülő peptidek kis építőelemeinek, az 1–2 aminosavegységekből álló modellpeptidek konformációs eloszlását. Első eredményeink azt mutatják, hogy annak ellenére, hogy a természetes aminosavakból álló modellpeptidekhez képest a megfelelő β -aminosav-származékok flexibilisebbek, mégis csupán egy-két domináns konformerük van szobahőmérséklet közelében.

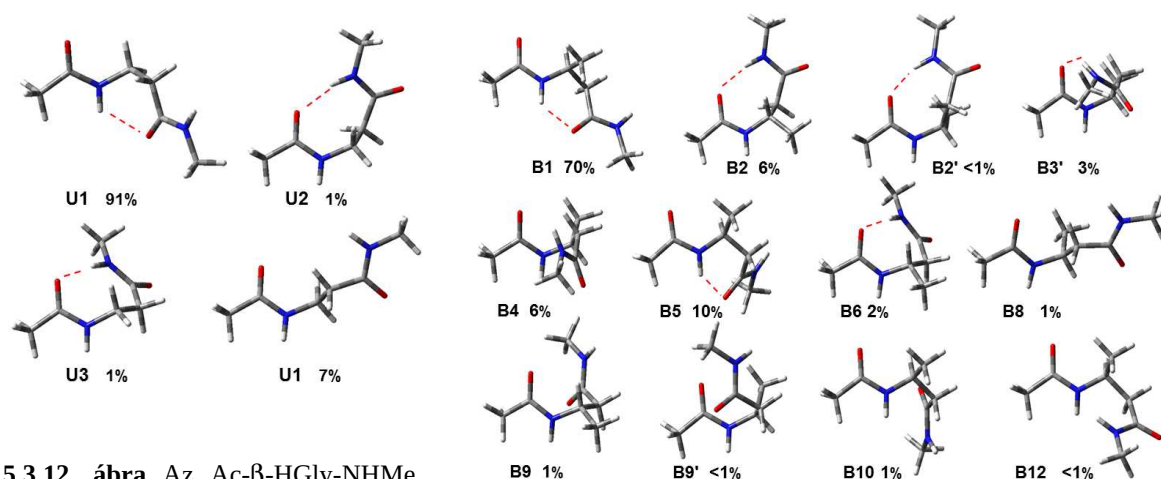
A β -aminosavakból álló szintetikus peptidek térszerkezetét jóval kevesebben vizsgálták, mint a természetes α -aminosavakból álló társaikét. A neutrális β -peptidekről az első gázfázisú vizsgálatokat közvetlenül az első ilyen tanulmányunk megjelenése előtt közzétették.^{322,323} Ebben β -di- és β -triamidokat vizsgáltak fúvóka-hűtéses UV–UV és UV–IR kettős rezonancia lézerspektroszkópiai módszerekkel. Ezeknek a technikáknak nagy előnyük, hogy – hasonlóan az általunk végzett NIR-lézer-besugárzásos technikához – konformer-elegyek esetén egyértelműen el lehet különíteni az egyedi konformerek spektrumát egymástól. Hátrányuk viszont az, hogy ezekben a kísérletekben a vizsgált molekulának kromofórcsoportot kell tartalmaznia. Ennek megfelelően ezzel a módszerrel csak aromás oldalláncú, illetve aromás csoporttal védett peptidek vizsgálata lehetséges. Aromás csoportot nem tartalmazó izolált β -aminosavak szerkezetéről közvetlen vizsgálataink előtt Dobrowolski és munkatársai MI-IR tanulmánya,³²⁴ míg az ilyen aminosavakból álló izolált neutrális β -peptidek szerkezetéről elsőként a mi MI-IR és MI-VCD vizsgálataink szolgáltattak kísérleti információt.

A két legegyszerűbb β -peptidmodell a *N*-acetil-3-aminopropionsav-*N'*-metilamid (Ac- β -HGly-NHMe) és az *N*-acetil-3-aminobutánsav-*N'*-metilamid (Ac- β -HAla-NHMe) térszerkezetét együttműködő partnereink kvantumkémiai



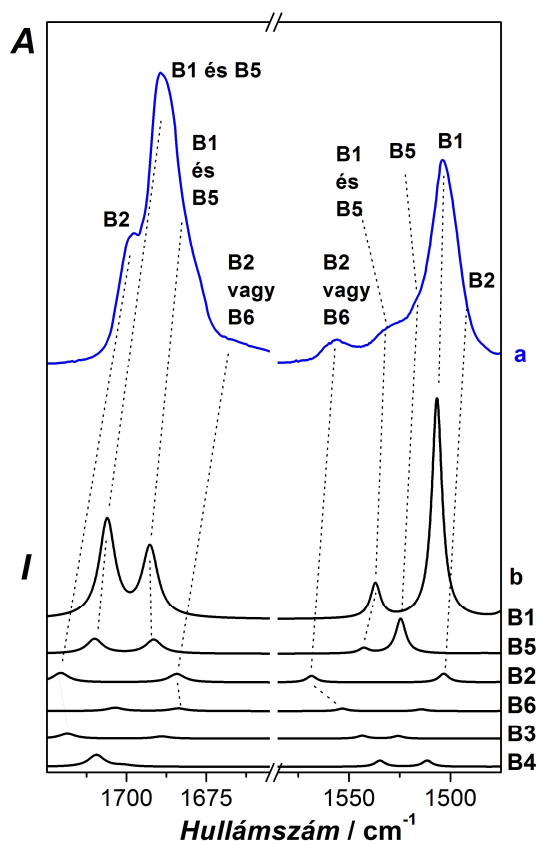
5.3.11. ábra A β -peptidek torziós szögei.

módszerekkel már vizsgálták.³²⁵ (A gerinckonformáció jellemzéséhez a β -aminosavakból álló peptidekben az α -aminosavakból álló peptideknél megszokott φ és ψ torziós szögeken felül egy újabbat, a μ -t is be kell vezetni, lásd 5.3.11. ábra.) Az általuk beazonosított konformerekre (5.3.12. és 5.3.13. ábrák) kiszámítottuk a beeresztés hőmérsékletére várható konformerarányokat (lásd az ábrákon), valamint az SQM módszerrel skálázott spektrumokat. Mivel ezeknek a molekuláknak az Ac-Gly-NHMe és az Ac- α -L-Ala-NHMe vegyületekhez képest több szabadsági fokuk van, ezért az ujjenyomat-tartományuk is zsúfoltabb. Az amid A tartomány – az α -peptidmodellekhez hasonlóan – üregfelhasadás és Fermi-rezonancia



5.3.12. ábra Az Ac-β-HGly-NHMe konformerei, valamint a minta elpárolgatási hőmérsékletére (340 K-re) B3LYP/6-31++G** szinten számított populációk.

5.3.13. ábra Az Ac-β-HAla-NHMe konformerei, valamint a minta elpárolgatási hőmérsékletére (340 K-re) B3LYP/6-31++G** szinten számított populációk.



5.3.14. ábra Az Ac-β-HAla-NHMe MI-IR spektrumának részlete Ar-mátrixban (a), valamint a legkisebb szabadentalpiájú konformerek számított (SQM B3LYP(6-31G*)) IR spektrumai (b).

miatt komplikált, míg az amid I és II tartományban a különböző konformerek sávjai kevésbé hasadnak fel, mint ahogy azt az α -peptidmodelleknél megfigyeltük. A konformerek azonosítását az Ac-β-HAla-NHMe esetében egy választott spektrumtartományon, az 5.3.14. ábrán mutatom be. (Más tartományok és a másik modellvegyület MI-IR spektrumai az asszignációkkal együtt megtalálhatók az eredeti közleményben.) Az 5.3.14. ábrán is jól látszik, hogy a legnagyobb mennyiségben jelenlevő két **B1** és **B5** konformert – a számított és mért spektrumok jó egyezése alapján – nagy bizonyossággal azonosítani lehet. Megállapítható az is, hogy ahhoz, hogy minden sávval és vállal el tudjunk számolni, még legalább egy kisebb mennyiségben jelenlevő konformerrel kell számolnunk. A sem a **B1**, sem a **B5** konformerhez

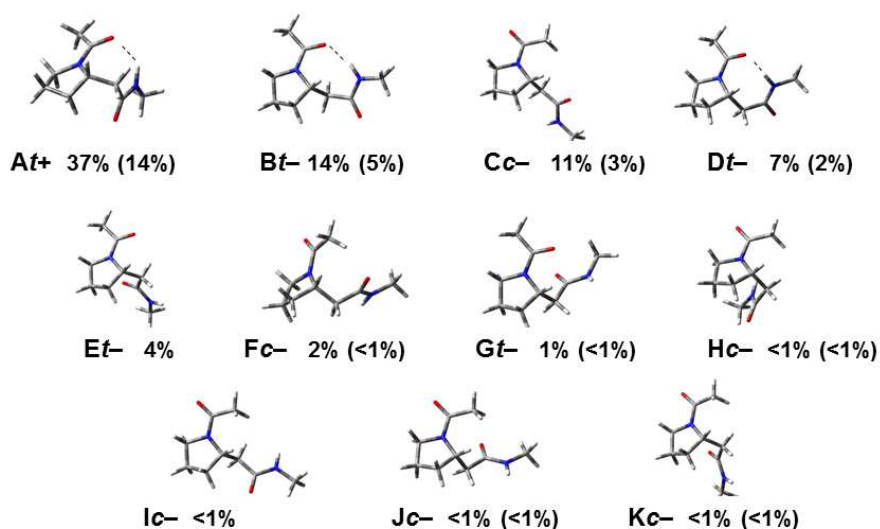
nem asszignált sávok leginkább a **B2** és a **B6** konformerek számított spektrumával korreláltathatók. Mivel e két konformer számított IR spektrumai között nagyon kicsi a különbség, ezért a spektrumok alapján nem lehet eldönteni, hogy mindkettő jelen van-e.

Azonban számításaink szerint (lásd eredeti közlemény táblázatait) a **B2** és **B6** konformerek között $<5 \text{ kJ mol}^{-1}$ nagyságú gát van, ezért valószínűsíthető, hogy csak a 0 K közelében kisebb szabadentalpiájú **B6** konformer, vagy egy a **B2** és **B6** konformerhez hasonló, de ezektől a mátrixhatás miatt kissé torzult konformer van jelen a mátrixban. A többi konformert, így a számításokkal a beeresztési hőmérsékleten 6%-os relatív mennyiségűre becsült **B4** (és az ettől $<1 \text{ kJ mol}^{-1}$ gáttal elválasztott **B3'**) konformert, nem lehetett azonosítani a mátrixban. A tisztán számításokkal, valamint – a mért és számított intenzitások összehasonlítása alapján – kísérletileg becsült konformerarányok a két fő konformerre kvalitatívan egyeznek. Nagy valószínűséggel a **B6** (és **B2**) konformer arányát kissé alul-, a **B4** konformer (és **B3'**) konformer arányát pedig kissé felülbecslik a számítások.

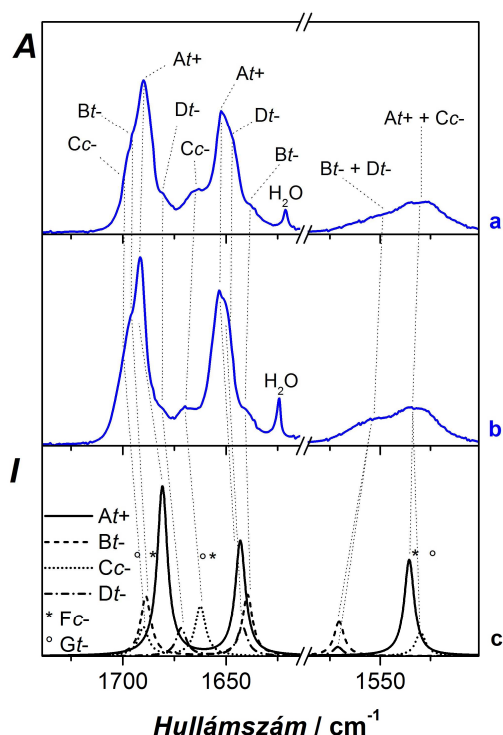
A számított Boltzmann-faktorokkal összhangban az Ac- β -HGly-NHMe MI-IR spektrumában az **U1** konformer dominál. Emellett egyértelműen azonosítható az **U3** konformer is. A számítások alapján kis arányban várt **U4** és az **U2** konformerek jelenlétét ugyan nem lehet kizárni, de mindkettő, különösen az **U2** esetében valószínű, hogy kis konformációs gátakon keresztül a 0 K közelében alacsonyabb szabadentalpiájú **U1** és **U3** konformerekbe alakulnak.

A 2-[(2S)-1-acetilpirrolidin-2-il]-N-metilacetamid (Ac- β^3 -HPro-NHMe) konformációanalízise során^{A41} legfőképpen arra kerestünk választ, hogy ez a peptidfragmens alkalmas-e ún. pseudo- β -, illetve pseudo- γ -kanyarok kialakítására. (Az előbbi intermolekuláris hidrogénkötéssel merevített hatatomos gyűrű, míg az utóbbi nyolc atomból álló váz.)

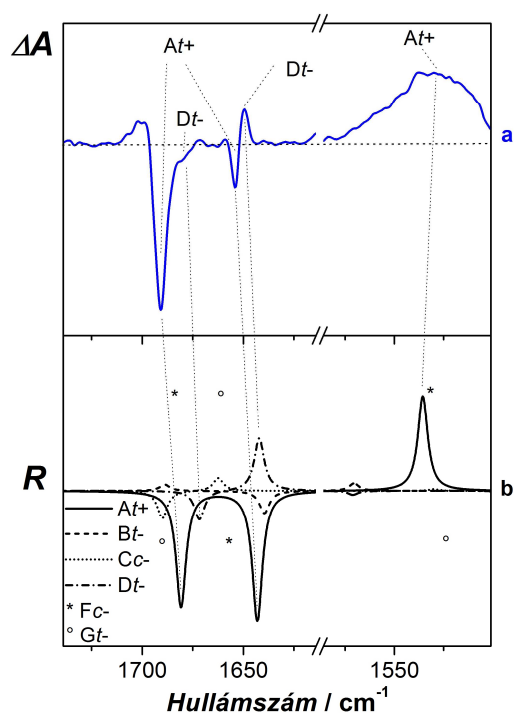
Az Ac- β^3 -HPro-NHMe potenciálisenergia-felületén 20 konformert különböztettünk meg. Az Ac-Pro-NH₂-höz hasonlóan, a *transz*-konformerek mellett



5.3.15. ábra Az Ac- β -HPro-NHMe konformerei, valamint a minta elpárologtatási hőmérsékletére (345 K-re) B3LYP/6-31++G** szinten számított populációk, zárójelben a gyűrűvetődési párok számított populációi láthatók.



3.5.16. ábra Az Ac-β-HPro-NHMe MI-IR spektrumának részlete Kr-(a) Ar-mátrixban (b), valamint a legkisebb szabadentalpiájú konformerek számított (SQM B3LYP/6-31++G**) IR spektrumai (c).



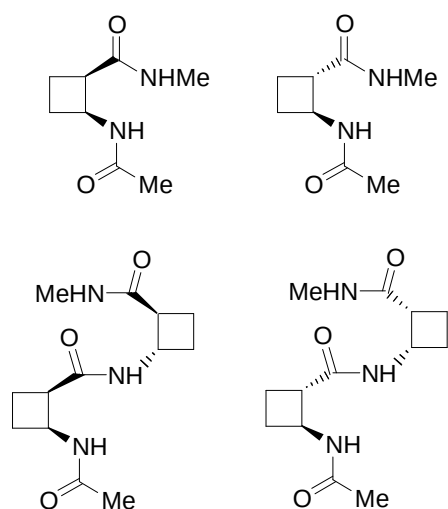
3.5.17. ábra Az Ac-β-HPro-NHMe MI-VCD spektrumának részlete Kr-(a) Ar-mátrixban (b), valamint a legkisebb szabadentalpiájú konformerek számított (SQM B3LYP/6-31++G**) VCD spektrumai (c).

ebben az esetben találtunk kis energiájú *cis*-konformereket is. Legtöbb konformer esetében jelentkezik a kétféle vetődésű konformerpár. Ez utóbbi párok közül az egyiket tüntettem fel az 5.3.15. ábrán. Számításaink szerint a minta párologtatási hőmérsékletén csak 4 konformer relatív aránya kisebb, mint 1%, és nyolc konformer számított relatív aránya nagyobb, mint 2%. Az Ac-L-Pro-NH₂ esetében levont tapasztalatok^{A33} alapján azonban azt várjuk, hogy a gyűrűvetődési párok közül legtöbb esetben csak az egyik van jelen a mátrixban, mivel a kifagyás során a magasabb energiájú az alacsonyabb energiájúba konvertálódik. A számított konformációs gátak (lásd eredeti közlemény táblázata) alapján legfeljebb csak az **At+** és **At-**, valamint a **Bt+** és a **Bt-** őrződhet meg, mivel ebben a két esetben a gát lényegesen nagyobb, mint 5 kJ mol⁻¹.

A MI-IR spektrumok elemzésével az **At+**, a **Bt-**, a **Dt-**, valamint a **Cc-** konformereket azonosítottuk (5.3.16. ábra, további spektrumrészletek az eredeti közleményben láthatók) a mátrixokban. Ezek közül az **At+**, a **Bt-**, és a **Dt-** konformerek jelenlétét a számított és a mátrixokban mért VCD spektrumok összehasonlítása (5.3.17. ábra) is jól alátámasztja. (A vizsgált tartományban a **Cc-** konformer sávjainak kicsi a rotátorerőssége, így ez a konformer a kísérleti VCD spektrumban nem azonosítható.) A gyűrűvetődési párok közül nem lehetett egyértelműen azonosítani a fent említett nagyobb energiájú **At-** és a **Bt+** konformereket, de

egyértelműen nem is tudtuk kizárni ezek jelenlétét. Mindössze egy olyan sávot találtunk, amelyet nem tudunk az **At**+, a **Bt**-, a **Dt**-, valamint a **Cc**- konformerekhez rendelni, de jól egyezett ennek a sávnak a hullámszáma az **At**- konformer egyik számított sávjának hullámszámával. A Boltzmann-faktorokkal súlyozott számított IR és VCD spektrumok konzisztensek a mért spektrumokkal, azaz a számított konformerarányok kvalitatívan helyesek.

A modellvegyületet diklórmétán, deuterált acetonitril és deuterált dimetil-szulfoxid oldószerekben is vizsgáltuk. Azt az érdekességet találtuk, hogy még a relatíve kis dipólusmomentumú diklórmétánban is a *cisz*-konformer a domináns, és az oldószer polaritásának növekedésével a konformerarány még inkább eltolódik a *cisz*-konformer felé. Ez összhangban van azzal is, hogy amíg az Ac-Pro-NH₂ esetében a *cisz*-konformert csak nyomnyi mennyiségben figyeltük meg mátrixban, addig a kísérleti és a számítási eredményeink szerint már a gázfázisú, illetve az inert mátrixban izolált Ac-β³-HPro-NHMe konformerelegyében is mintegy ~10% a *cisz*-konformer aránya. Ez azt mutatja, hogy a β³-HPro pszeudo-β-, illetve pszeudo-γ-kanyarok kialakítására nem alkalmas, ugyanakkor kiváló *cisz*-peptid építőelem.



5.3.18. ábra A vizsgált Ac-(ACBA)_n-NHMe modellpeptidek szerkezete.

Laboratóriumunkban legutóbb vizsgált β-modellpeptidek az 5.3.18. ábrán bemutatott aminociklobután-1-karbonsav-származékok (Ac-(ACBA)_n-NHMe, ahol *n* = 1, 2) voltak.^{A54}

Szerkezeti szempontból az ACBA azért érdekes, mert a ciklobutánrészlet még a prolinhoz képest is merevebb vázat biztosít, számos gerinckonformáció térszerkezeti okok miatt nem valósulhat meg. Hasonló védett modellpeptidek kvantumkémiai vizsgálatok során azt találták, hogy a *cisz*-(*R,S*)-Boc-ACBA-NHMe szinte kizárólag az intramolekuláris

hidrogénkötéssel összetartott hatatomos gyűrűs

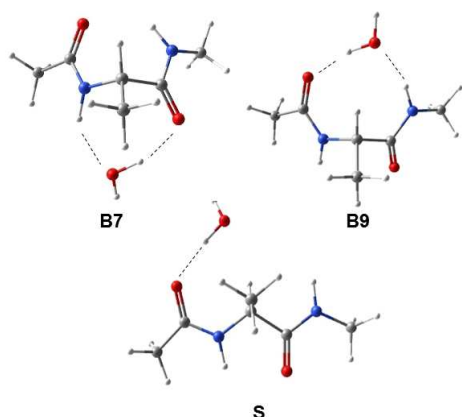
konformer,³²⁶ míg a *transz*-(*S,S*)-Boc-ACBA-NHMe elsősorban egy intramolekuláris H-kötést nem tartalmazó hélixszerűen csavart konformer formáját veszi fel.³²⁷ ACBA egységekből álló oligomerek szerkezetét is vizsgálták elméleti számításokkal, illetve NMR spektroszkópiával.³²⁸ Mivel az utóbbi módszer inkább csak az átlagolt konformációs szerkezetek tanulmányozására ad lehetőséget, ezért érdekesnek ígérkezett az egyedi

konformerek megkülönböztetésére sokkal alkalmasabb MI-IR spektroszkópiai vizsgálat. Érdekes megemlíteni, hogy az $\text{Ac}-(\text{ACBA})_2\text{-NHMe}$ modellvegyületek az első olyan MI spektroszkópiával vizsgált modellpeptidek, amelyekben három amidcsoport található.

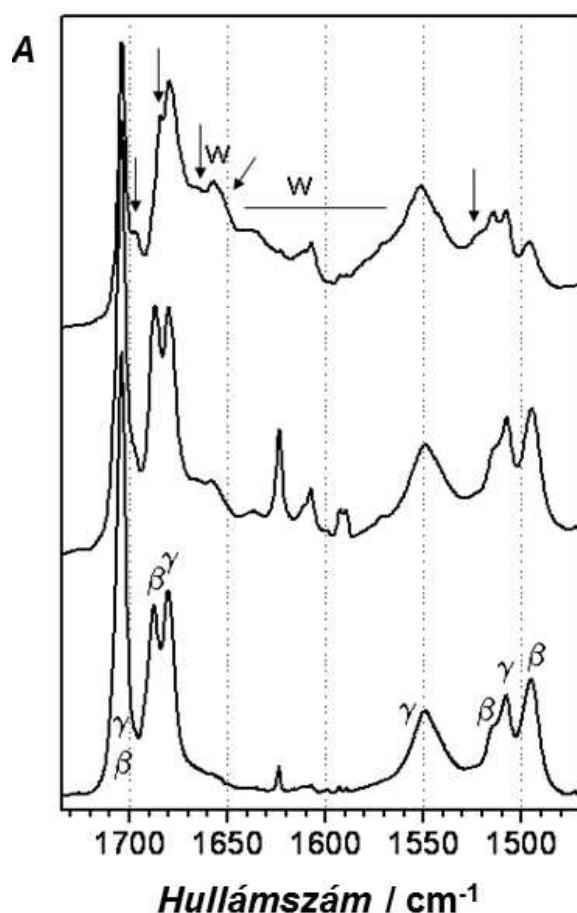
A *cisz*-(*R,S*)- Ac-ACBA-NHMe és a *transz*-(*S,S*)- Ac-ACBA-NHMe vegyületek esetében a MI-IR spektrumok alapján megbízhatóan azonosítottuk a számítások alapján is várt két-két konformert. (Terjedelmi korlátok miatt itt sem a számított konformerek szerkezetét és relatív energiáját, sem a spektrumokat és asszignációjukat nem közlöm. Ezek az eredeti közleményben és annak kiegészítő anyagában megtalálhatók.) Az $\text{Ac}-(\text{ACBA})_2\text{-NHMe}$ modellvegyületek vizsgálata során leszűrt legfontosabb módszertani konklúzió pedig az volt, hogy ekkora méretű és ilyen komplexitású molekulák esetében már elérjük a MI-IR spektroszkópia „konformációs felbontásának” határát. Ugyan mindkét modellvegyület esetében 2-2 konformert biztosan azonosítottunk, de a további konformereket csak a számítások alapján valószínűsítettük. (Az (*S,R,S,S*)- $\text{Ac}-(\text{ACBA})_2\text{-NHMe}$ esetében további két, az (*S,S,S,R*)- $\text{Ac}-(\text{ACBA})_2\text{-NHMe}$ esetében pedig egy konformer jelenléte valószínű.) Várakozásaink szerint a NIR-lézer-besugárzással kombinált MI-IR spektroszkópia ebben, és az ehhez hasonló esetekben is növelheti a „konformációs felbontást”. Távlati terveink között ilyen vizsgálatok is szerepelnek.

5.4. Modellpeptidek vízzel alkotott komplexeinek vizsgálata

A biológiai szempontból érdekes modellvegyületek gázfázisú és mátrixizolációs spektroszkópiai vizsgálatának legnagyobb előnye az, hogy a mérési eredmények közvetlenül összehasonlíthatók az elméleti számításokkal. A biológiai mátrixokban azonban teljesen más konformációs viszonyok uralkodhatnak. A gázfázistól a biológiai mátrixok irányába történő első lépésként az ún. mikroszolvatált molekulákat, azaz a molekulák egy vagy több vízmolekulával alkotott komplexét, lehet vizsgálni. Ahogy azt a 2.1. fejezetben már említettem, a mátrixizolációs spektroszkópiát elterjedten alkalmazzák ilyen vizsgálatokban. Ezekben a kísérletekben a vizsgált molekulát nem tiszta, hanem vízzel kevert nemesgázmátrixba fagyasztják be. A víz arányának növelésével egyre több és több vízmolekulával komplexálódik a vizsgált molekula. A kifagyasztás után nagyon gyakran alkalmaznak hőkezelést is. Ezzel egyrészt a komplexált vízmolekulák számát lehet növelni, másrészt el lehet érni, hogy a már jelen levő kevésbé stabil, magasabb energiájú komplexek alacsonyabb energiájú komplexekbe alakuljanak át. Az általunk vizsgált^{A36} $\text{Ac-Gly-NHMe}\cdot\text{H}_2\text{O}$ és $\text{Ac-L-Ala-NHMe}\cdot\text{H}_2\text{O}$



5.4.1. ábra Az Ac-L-Ala-NHMe·H₂O komplexek szerkezetei.



5.4.2. ábra Az Ac-L-Ala-NHMe MI-IR spektrumának részlete tiszta Ar-mátrixban (a), H₂O:Ar = 1:500 mátrixban (b), valamint az utóbbi mátrix hőkezelése után felvett MI-IR spektrum (c). w-vel a vízdimer és oligomerek sávjait, nyilakkal az Ac-L-Ala-NHMe·H₂O sávjait jelöltem.

komplexek a legtöbb irodalomból ismert példához képest nagyobb kihívást jelentenek, mivel már maguk a komplexátlatlan modellpetidek is olyan flexibilis molekulák, amelyek több konformert vesznek fel.

A két modellvegyület vízzel alkotott komplexeinek szerkezetét kvantumkémiai számításokkal is vizsgáltuk. A szerkezetek számításánál a monomerekre optimált $\beta_{L(D)}$ (illetve β_{DL}) és a $\gamma_{L=D}$

(γ_L) konformerek amidcsoportjaihoz többféle térállásban vízmolekulákat helyeztünk el, majd ezeket a szerkezeteket optimáltuk. A két vegyületre hasonló 3–3 szerkezetet kaptunk, ezeket az Ac-L-Ala-NHMe·H₂O komplexre az 5.4.1. ábrán mutatom be. Ezek közül kettőben a víz két H-kötést alakít ki: egyiket H-donorként az egyik C=O-csoporttal, a másikat H-akceptorként az N–H-csoporttal. Attól függően, hogy a vízmolekula az előbbi vagy az utóbbi kötést alakítja ki az N-terminális amidcsoportjával hét (B7), illetve kilenc (B9) atomszámú, intermolekuláris H-kötésekkel stabilizált gyűrűrendszer alakul ki. Mindkét modellvegyület esetében sikerült azonosítani egy nagyobb energiájú komplexet is (S), amelyben a vízmolekula csak egy H-kötést alakít ki a modellpeptid N-terminális amidcsoportjának O-atomjával. A 3–3 szerkezet esetében az IR spektrumokat is számítottuk.

A komplexek azonosítására legalkalmasabb,

a monomer megfelelő sávjához képest legnagyobb eltolódást mutató sávokat az 5.4.1. és az 5.4.2. táblázatokban foglalom össze.

Kísérleti oldalról az Ac-Gly-NHMe komplexeit MI-IR spektroszkópiával, míg az Ac-L-Ala-NHMe és vízzel alkotott komplexeit MI-IR és MI-VCD spektroszkópiával is vizsgáltuk. Az Ac-L-Ala-NHMe példáján (5.4.2. ábra) megfigyelhető, hogy ha viszonylag kevés víz van a mátrixban, akkor elsősorban a gyengébb intramolekuláris H-kötésekkel stabilizált β_L konformer komplexálódik. A mátrix hőkezelése során képződő komplex(ek) legintenzívebb sávjait is meg lehet figyelni. (További spektrumrészletek, illetve az Ac-Gly-NHMe vízzel alkotott komplexeinek a spektruma az eredeti közleményben található.) Az Ac-Gly-NHMe-t és vizet, valamint az Ac-L-Ala-NHMe-t és vizet tartalmazó mátrixok hőkezelése során a MI-IR spektrumokban megjelenő új sávokat és ezek legvalószínűbb hozzárendeléseit az 5.4.3. és az 5.4.4. táblázatokban mutatom be. Látható, hogy mindkét esetben csak a **B9** szerkezetű komplexhez tudunk olyan sávot rendelni, amely

5.4.1. táblázat A három Ac-Gly-NHMe·H₂O komplex a szabad Ac-Gly-NHMe molekulához és a vízmolekulához képest legnagyobb eltolódást mutató rezgési módjainak B3LYP/6-31++G** szinten számított hullámszáma és eltolódása ($\tilde{\nu}$ és $\Delta\tilde{\nu}$, cm⁻¹-ben).

Rezgési módus	B7		B9		S	
	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$
ν_a (antisz. O–H nyújtás)	–27	3706	–31	3702	–37	3696
ν_b (C-term amid A)	+14	3388	–67	3307	–8	3470
ν_c (N-term amid A)	–77	3410	–16	3498	–16	3409
ν_d (szimm. O–H nyújtás)	–267	3371	–287	3351	–240	3398
ν_e (C-term amid I)	–25	1680	–10	1695	–3	1702
ν_f (N-term amid I)	–11	1672	–3	1680	–24	1668
ν_g (H–O–H hajlítás)	+39	1629	+42	1632	+51	1641
ν_h (C-term amid II)	+9	1559	+29	1579	+7	1524
ν_i (N-term amid II)	+7	1512	+17	1522	+17	1508

5.4.2. táblázat A három Ac-L-Ala-NHMe·H₂O komplex a szabad Ac-Gly-NHMe molekulához és a vízmolekulához képest legnagyobb eltolódást mutató rezgési módjainak B3LYP/6-31++G** szinten számított hullámszáma és eltolódása ($\tilde{\nu}$ és $\Delta\tilde{\nu}$, cm⁻¹-ben), valamint a komplex rezgési átmenetinek rotátorerőssége (R , 10⁻⁴⁴ esu² cm²-ben).

Rezgési módus	B7			B9			S		
	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	R	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	R	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}$	R
ν_a (antisz. O–H nyújtás)	–31	3702	+13,1	–32	3701	+11,7	–37	3696	+17,4
ν_b (C-term amid A)	+29	3386	+104,3	–65	3284	44,9	–10	3465	+1,6
ν_c (N-term amid A)	–101	3359	+21,8	–12	3451	–3,4	–2	3411	–5,1
ν_d (szimm. O–H nyújt.)	–242	3406	–155,5	–290	3348	–2,5	–238	3400	+43,0
ν_e (C-term amid I)	–28	1676	–147,8	–12	1692	–19,1	–3	1701	–29,1
ν_f (N-term amid I)	–5	1675	–12,6	–4	1676	–88,6	–26	1662	+41,8
ν_g (H–O–H hajlítás)	+32	1622	+133,8	+42	1632	+70,7	+46	1636	+50,3
ν_h (C-term amid II)	0	1549	+19,4	+24	1518	–23,0	+4	1519	+56,6
ν_i (N-term amid II)	+18	1526	+86,8	+21	1482	+90,6	+17	1512	+16,6

5.4.3. táblázat. A vizet és Ac-Gly-NHMe-t tartalmazó Ar-mátrix hőkezelése során a MI-IR spektrumban megjelenő új sávok hullámszáma (cm^{-1} -ben) és legvalószínűbb asszignációjuk.

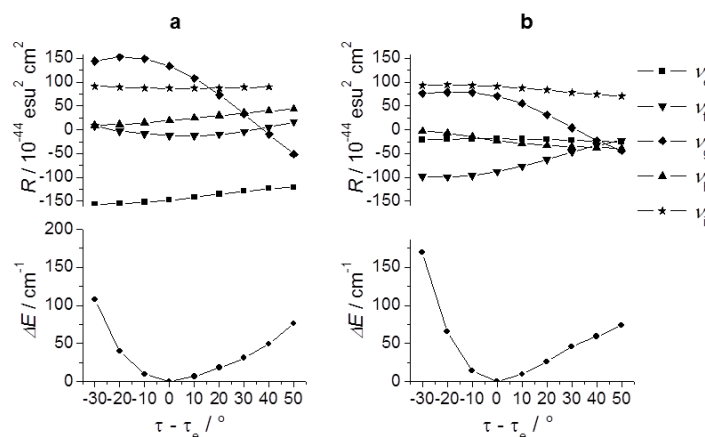
Észlelt sáv	Asszignáció
>3700	víz
3700	ν_a B7 vagy ν_a B9 vagy ν_a S
3573, 3566, 3563, 3556, 3553	víz
3549 sh, 3545 sh, 3524 sh,	víz
3513 br	víz
3466	ν_c B9 vagy ν_b S
3405	ν_b B7 vagy ν_c B7 vagy ν_c S
3389 sh	ν_b B7 vagy ν_d B7 vagy ν_d B9 vagy ν_d S
3373	víz
3328	víz
3301sh	ν_b B9
3215 br	víz
1677	ν_e B7 vagy ν_f B7 vagy ν_f B9 vagy ν_f S
1657 br	víz
1637, 1623, 1611 sh, 1608	víz
1598 sh, 1592, 1589 sh, 1574	víz
1537 br, sh	ν_i B9 vagy ν_h S (vagy ν_i B7)

5.4.3. táblázat A vizet és Ac-L-Ala-NHMe-t tartalmazó Ar-mátrix hőkezelése során a MI-IR spektrumban megjelenő új sávok hullámszáma (cm^{-1} -ben) és legvalószínűbb asszignációjuk.

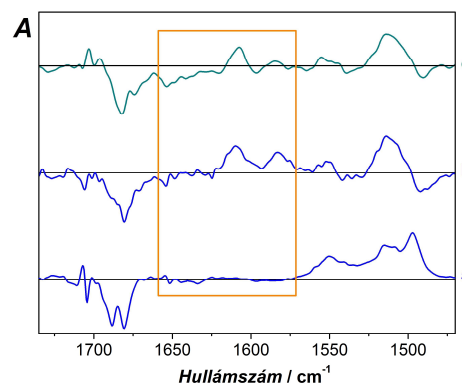
Észlelt sáv	Asszignáció
>3700	víz
3700	ν_a B7 vagy ν_a B9 vagy ν_a S
3573, 3566, 3563, 3556, 3553	víz
3549 sh, 3544 sh	víz
3516 br	víz
3378	víz
3318 sh	ν_b B9
3301	ν_b B9
3215br	víz
1696	ν_e B9 vagy ν_e S
1684	ν_e B7 vagy ν_f B7 vagy ν_f B9
1666	ν_f S (?)
1657	víz
1650	ν_g B9 vagy ν_g S
1636, 1624, 1611 sh, 1608	víz
1598 sh, 1593, 1589 sh	víz
1573	víz
1522 sh	ν_i B7 vagy ν_h B9 vagy ν_i B9 vagy ν_h S vagy ν_i S

nem azonosítható a másik két komplex vagy vízklaszterek sávjaival. A **B7** és az **S** komplexeket nem lehet egyértelműen azonosítani, de nem is lehet kizárni jelenlétüket. Valószínűsíthető azonban az, hogy hosszabb hőkezelés után az **S** komplex a két alacsonyabb energiájú komplex egyikébe alakul.

Megfigyelhető az, hogy a **B9**-es komplexben a modellpeptid térszerkezete jelentősen eltér az eredetileg a mátrixban (nagy mennyiségben) jelenlevő két konformer közül a nagyobb arányban komplexálódó $\beta_{L(D)}$ (illetve β_{DL}) konformer térszerkezetétől. Ezekben a komplexekben a modellpeptid a $\gamma_{L=D}$ (illetve γ_L) konformerhez hasonló térszerkezetet vesz fel; azaz a komplexálódás a monomer térszerkezet-változását idézi elő. Jalkanen és munkatársai az Ac-L-Ala-NHMe vizes oldatban felvett IR, VCD és ROA spektrumát elemezték.³²⁹ A spektrumokat négy vízmolekula explicit és



5.4.3. ábra Az amid I és II, valamint a víz hajlítási rezgés rotátorerősségének függése a **B7** (a) és a **B9** (b) szerkezetű Ac-L-Ala-NHMe·H₂O komplexben a víz és a komplex által bezárt torziós szögtől ($\tau_{\text{O}\dots\text{H}-\text{O}-\text{H}}$).



5.4.4. ábra A víz hajlítási rezgésének megjelenése (bekertezett tartomány) az Ac-L-Ala-NHMe-val való komplexálódásnak a következtében. Az Ac-L-Ala-NHMe VCD spektrumának részlete tiszta Ar-mátrixban (a), H₂O:Ar = 1:500 mátrixban (b), valamint az utóbbi mátrix hőkezelése után felvett MI-VCD spektrum (c).

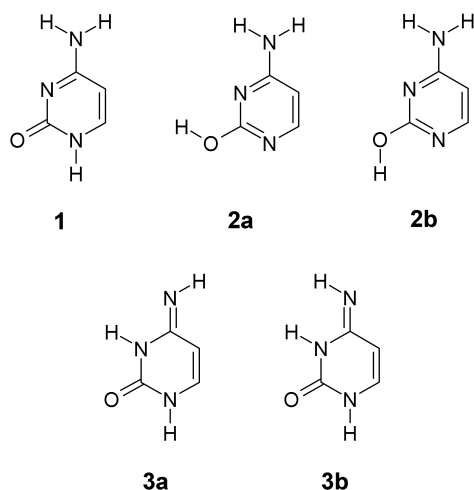
oldószermodell együttes figyelembevételével számították. Az általuk megállapított szerkezetben és az általunk vizsgált **B9** komplexben a modellpeptid térszerkezete hasonló.

A komplexek azonosítását szerettük volna MI-VCD spektrumok felvételével is alátámasztani. Ugyan a **B9**-es komplex számított VCD előjelei nem egyeztek a mért sávok előjelével, megmutattuk azt, hogy ezek a sávok nem robusztusak, azaz a komplex kis térszerkezet változása esetében is előjelet váltanak (5.4.3. ábra). Emiatt ezek a sávok nem használhatók a térszerkezet azonosításához. Érdekes eredmény volt azonban az, hogy a komplexálódott akirális víz hajlítási rezgései is megjelennek a MI-VCD spektrumban (5.4.4. ábra). Ezt, az ún. kiralitástranszfer (vagy indukált kiralitás) jelenségét eddig csak néhány esetben sikerült megfigyelni.^{147,148,330–332}

Meg kell jegyeznem, hogy a **B9** szerkezetű komplexek azonosítása természetesen nem olyan megbízható, mint amilyen bizonyossággal a modellpeptidek, és különösen az aminosavak konformereit azonosítottuk. Minden bizonnyal az ilyen komplexek esetében is jelentősen lehetne növelni az asszignáció megbízhatóságát a NIR-lézer-besugárzásos módszerrel. Ilyen vizsgálatokat a közeljövőben tervezünk.

5.5. Nukleobázisok

A nukleobázisok tipikus példái azoknak a molekuláknak, amelyeknek – megfelelő körülmények között – több tautomere lehet egyensúlyban. A tautomerizáció pedig a genetikai kód hibás átírásához, akár mutációhoz is vezethet.^{333–335} A tautomerizáció egyebek között



5.5.1. ábra A glicin három stabil tautomere: oxo(-amino) (**1**), hidroxi(-amino) (**2**) és (oxo-)imino (**3**), és a rotamerpárok (**a-b**).

fény hatására, gerjesztett állapotban is végbe mehet. Az is közismert, hogy a nukleobázisok által elnyelt UV-fénynek karcinogén hatása is van.³³⁶ Mindezek miatt rendkívüli fontossággal bír mind a nukleobázisok tautomer-egyensúlyának, mind a gerjesztett állapotainak vizsgálata. Az utóbbihoz első lépésként az UV spektrumokat kell alaposan megérteni.

A nukleobázisok közül elsőként a citozint vizsgáltuk.^{A43} A citozinnak három stabil tautomere létezik (5.5.1. ábra). Ezek közül kettőnek (a C–C–O–H, illetve a C–C=N–H koordináták mentén) két-két rotamere van. Kvantumkémiaili számítások^{337–343}

szerint a **2a** és **2b**, valamint a **3a** és **3b** rotamereket magas, mintegy 40, illetve 100 kJ mol^{−1} nagyságú gát választja el egymástól. Szobahőmérséklet közelében a **3b** izomer számított szabadentalpiája mintegy 12 kJ mol^{−1}-al magasabb, mint a legkisebb szabadentalpiájú **2b** formáé. A többi forma szabadentalpiája 8–9 kJ mol^{−1}-on belül van. Ennek megfelelően az **1**, **2a**, **2b** és **3a** tautomereket gázfázisú és mátrixizolációs spektroszkópiával is azonosították.^{186,343–356} A **3b** tautomert pedig Fausto és munkatársai a közelmúltban UV-lézer-besugárással állították elő és azonosították alacsony hőmérsékletű inert mátrixban.³⁵⁷

Az 5.5.1. táblázatból látható, hogy a citozin tautomerarányaira még hasonló hőmérsékleteken is jelentősen eltérő értékeket adnak a különböző számítások. Ennek egyik legfontosabb oka az, hogy a különböző tautomerek elektronszerkezete jelentősen eltér, így a számítások az egy- és a többielektron-bázis növelésével is lassabban konvergálnak, mint ahogy általában konvergálnak más molekulák konformereinek relatív energiája esetében. Hasonlóan nagymértékben szórnak az 5.5.2. táblázatban összegyűjtött kísérleti izomerarányok. A két táblázat összevetése alapján pedig elmondható, hogy a legpontosabb számítások a **3a** izomer arányát lényegesen nagyobbra becslik, mint amit a kísérleti mérések alapján kaptak.

Az izomerarányok pontosabb becslése érdekében elsőként a MI-IR spektrumokat vizsgáltuk. A citozin izomerek arányait a korábbi MI-IR vizsgálatok során úgy állapították meg, hogy minden egyes tautomer esetében egy kiválasztott sáv kísérleti intenzitásarányát leosztották az adott sáv – valamilyen kvantumkémiaili módszerrel – számított IR intenzitásával. Az így normált kísérleti intenzitások aránya megadta a kísérleti izomerarányt.^{346,347} Nowak és munkatársai nem egy, hanem néhány sávból számított átlagot határoztak meg.³⁴⁸ A korábbi vizsgálatok egyikében sem határozták meg külön-külön a **2a** és a **2b** arányát.

5.5.1. táblázat A citozin tautomereinek számított relatív energiája (ΔE°) és szabadentalpiája (ΔG°_T) kJ mol⁻¹-ben, valamint T hőmérsékletre számított populációk %-ban.

Izomer	Ref.: 339 ^a			Ref.: 338 ^b			Ref.: 340 ^c			Ref.: 341 ^d		
	ΔE°	$\Delta G^\circ_{298\text{ K}}$	%	ΔE°	$\Delta G^\circ_{298\text{ K}}$	%	ΔE°	$\Delta G^\circ_{490\text{ K}}$	%	ΔE°	$\Delta G^\circ_{473\text{ K}}$	%
1	1,44	0,63	21	1,66	0,86	13	1,4	0,9	20	0,93	0,33	31
2a	0,69	0,71	18	0,75	0,75	16	0,7	0,7	24	0,67	0,75	20
2b	0,00	0,00	60	0,00	0,00	57	0,0	0,0	51	0,00	0,00	43
3a	2,11	2,66	1	1,73	0,83	14	3,2	2,4	5	2,00	2,01	5
3b	3,68	4,10	0	-	-	-	4,9	4,0	1	-	-	-

	Ref.: 342 ^e			Ref.: 343 ^f			Ref.: A43 ^g		
	ΔE°	$\Delta G^\circ_{490\text{ K}}$	%	ΔE°	$\Delta G^\circ_{582\text{ K}}$	%	ΔE°	$\Delta G^\circ_{450\text{ K}}$	%
1	-	0,28	42	1,35	-	24	0,76	0,21	29
2a	-	-	-	0,69	-	20	0,71	0,67	17
2b	-	0,00	57	0,00	-	35	0,00	0,00	37
3a	-	4,03	1	1,15	-	16	1,34	0,69	17
3b	-	-	-	2,75	-	5	-	-	-

^a RI-MP2/TZVPP geometria, végtelen bázisra extrapolált CCSD(T) energiák, HF/6-31G(d,p) rezgési frekvenciák.

^b CCSD/TZP geometria, CCSD(T)/cc-pVTZ energia, MP2/TZP rezgési frekvenciák.

^c MP2/6-311++G(2d,2p) energiák, MP2/6-31G(d) geometria és rezgési frekvenciák.

^d CCSD(T)/aug-cc-pVTZ, MP2/6-31G+(d,p) geometria, B3LYP/6-31+G(d,p) rezgési frekvenciák.

^e MPWB1K/aug-cc-pVDZ.

^f CCSD/cc-pVTZ energiák, RI-MP2/6-311+G(d,p) geometria és rezgési frekvenciák.

^g CCSD/cc-pVTZ geometria, CCSD(T)/cc-pVQZ energiák, MP2/6-311++G(2d,2p) rezgési frekvenciák.

(A CCSD számításokban az összes, az MP2 számításokban a vegyértékelektronokat korreláltattuk.)

Közvetlen vizsgálataink előtt Fausto és munkatársai NIR-lézer-besugárzásos technikával egyértelműen meg tudták különböztetni – az enélkül megbízhatóan nem azonosítható – **2a** és **2b** izomer sávjait.³⁴⁹ Ez lehetőséget adott arra, hogy az alacsony hőmérsékletű mátrixokban jelenlevő négy (**1**, **2a**, **2b** és **3a**) izomer

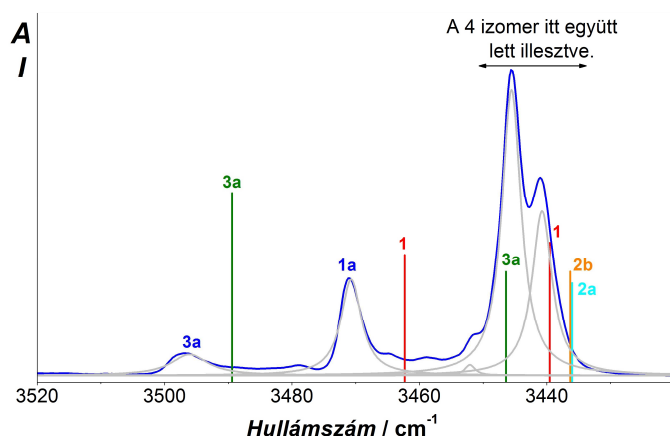
5.5.2. táblázat A cisztein izomereinek spektroszkópai módszerekkel meghatározott relatív aránya a **2b** izomerhez viszonyítva.^a

Módszer	1	2a	2b	3a	3a	Ref.
fúvóka-h. MW	1		1	0,25		344
fúvóka-h. MW	+	+	+	+	+	345
IR, Ar-mátrix	+		+	-		346
IR, Ar-mátrix	0,45		1,00	≤0,05		347
IR, Ar-matrix	0,4–0,5	(+)	1,00	0,1–0,05		348
IR, Ar-mátrix	+	+	+	+		349
IR, Ar-mátrix ^b	0,50	0,59	1,00	0,18		A43
IR, Ar-mátrix	+	+	+	+	+	357
IR, He-csepp	+	+	+	-		350–352
fúv.-h. REMPI	+		+	-		353, 354
gázfázisú UPS	(+)		+	(+)		343
gázfázisú XSP	+		+	+		355, 356

^a + -szal jelöltem, ha az izomert azonosították, de nem adták meg relatív arányát. Zárójelben adtam meg, ha bizonytalan az asszignáció, --szal jelöltem, ha az adott konformert nem sikerült azonosítani.

^b A B3LYP/6-31++G(d,p) intenzitások felhasználásával számított.

arányát a korábbiaktól precízebb módon, megbízhatóbban megadjuk. Ehhez először a MI-IR spektrum minden sávja alá Lorentz-görbét illesztettünk és kiszámítottuk a görbe alatti területet. Ezután minden sávhoz hozzárendeltük a megfelelő konformer megfelelő sávját, majd az izomerarányokat variálva illesztettük egymásra a kísérleti és az elméleti intenzitásokat. (Ez eddig gyakorlatilag a korábbiakban alkalmazott módszerekkel



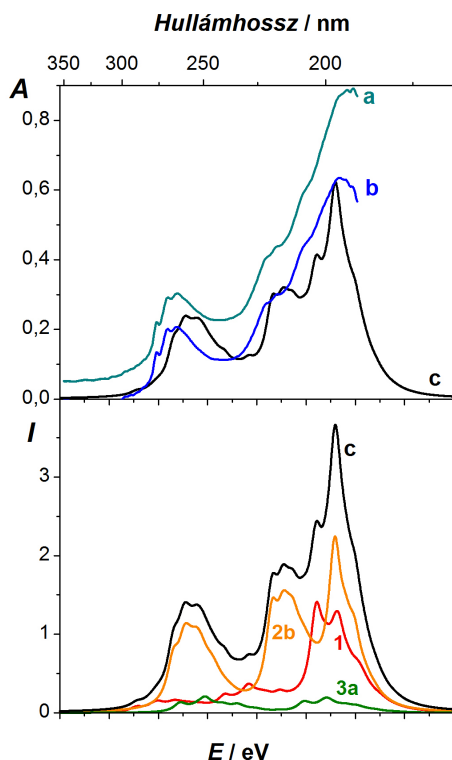
5.5.2. ábra A citozin MI-IR spektrumának egy részlete, amely az izomerek arányának meghatározását mutatja be. Folytonos vonallal a kísérleti spektrum és az illesztett sávok láthatók. A számított hullámszámokat és intenzitásokat a függőleges vonalak jelölik. Közele, felbontatlan sávok esetében a sávok együttes intenzitását több izomerre egyszerre illesztettük.

1:2a:2b:3a arányra B3LYP/6-31G** intenzitásokat használva 0,22:0,26:0,44:0,08, míg MP2 intenzitásokkal 0,21:0,24:0,46:0,08 adódott. A nagy izomerizációs gátak miatt a kifagyasztás közben klasszikus úton nem történhet izomerizáció. A hidrogénatom alagúteffektussal történő helyváltoztatását pedig kísérletileg ki lehet zárni, mivel a hideg mátrixban órák alatt sem észleltük az arányok változását. Ezért a minta elpárologtatásának hőmérsékletén, azaz ~450 K-en, ez a mátrixban megállapított izomerarány uralkodik a gőzfázisban is.

A **3b** izomerre megállapított kísérleti arány alacsonyabb, mint amit a legnagyobb elméleti szinten végzett számítások mutatnak (~17%),^{A43} de nagyon közel van a MW mérések alapján megállapított értékhez (~11%).^{344,345} Yang és Rodgers megmutatta, hogy a tautomerizáció dimerek között lényegesen alacsonyabb gáton keresztül mehet végbe, mint a monomerben.³⁴⁰ Így a **3b** izomer elméleti és kísérleti aránya közötti eltérés egyik magyarázata a citozin bimolekuláris tautomerizációja lehet. Azonban még a citozindimerekre számított legintenzívebb, és a monomerektől leginkább elváló sávokat sem tudtuk kimutatni a MI-IR spektrumokban.

A citozinnal kapcsolatos további vizsgálataink fő célja az UV spektrumok pontos megértése volt. Ugyan már korábban is közöltek MI-UV³⁵⁸ és gázfázisú REMPI^{353,354} spektrumokat a citozinról, de az előbbi egyrészt kevésbé olvasott orosz folyóiratban közzétették, másrészt a fényszórás miatt ez a spektrum viszonylag megbízhatatlan, az utóbbi pedig szűk spektrális tartományról készült. A MI-UV spektrumainkban (5.5.3. ábra) a mátrix fényszórását úgy próbáltuk korrigálni, hogy UV-fénnyel elbontottuk a citozint, és az ezután felvett UV spektrumot használtuk háttérkorrekcióként. (Az UV-fény hatására olyan termékek (főként HCN) keletkeznek, amelyeknek a vizsgált tartományban nincs elnyelése. Ugyan a

egyenértékű, csak nem egy vagy néhány sáv, hanem az összes kísérletileg azonosított sáv intenzitását veszi figyelembe.) Abban az esetben azonban, ha a különböző izomerek közeli sávjai nem bomlottak fel megfelelően, vagy bizonytalan volt két közeli sáv asszignációja, akkor ezeknél a sávoknál az összterületre illesztettük az izomerek megfelelően összegzett számított intenzitásait (lásd 5.5.2. ábra). Ezzel a módszerrel az



5.5.3. ábra A citozin MI-UV spektruma a szórás korrekciója nélkül (a) és korrekcióval (b), az izomerek UV spektrumai (1, 2b, 3a), valamint ezeknek a MI-IR spektrumok alapján meghatározott izomerarányokkal skálázott összesspektruma (c).

fotolízis hatására kis mértékben változik a fényszórás, de ez a változás elhanyagolható a mátrix eredeti fényszórásához képest.)

Az 5.5.3. ábrán jól látható, hogy a MI-UV spektrumok szimulációjához a korábbi gyakorlattal ellentétben nem elég egy tautomert számítani. A MI-IR spektrumok alapján meghatározott arányokkal súlyozott UV spektrumok viszont elfogadható egyezéssel reprodukálják a kísérleti spektrumokat. (A számításokat és a szimulációt együttműködő partnerünk, Szalay Péter végezte. A gerjesztési energiákat EOMEE-CC^{46,47} és LR-CC³⁵⁹ ('Linear Response Coupled Cluster') módszerekkel számította, a vibronikus szerkezetet pedig lineáris vibronikus csatolási (LVC) módszerrel vette figyelembe.) Az értekezés írásával párhuzamosan folyamatban van az adenin MI-UV spektrumának hasonló szimulációja is.

6. Alagúthatással történő konformációváltás vizsgálata mátrixizolációs spektroszkópiával

A hidrogénatom alagúthatással történő helyzet- vagy helyváltoztatása („alagutazása”) mind a fizikai kémia, mind az asztro- és biokémia területén kulcsfontosságú folyamat. Példaként említhető, hogy egyes modellek szerint a csillagközi térben az alagúteffektus jelentősen gyorsítja a glicin keletkezését metiléniminből (HNCH_2) és hangyasavból (HCOOH).³⁶⁰ Ma már elfogadott tény az is, hogy az enzimkatalizált hidrogéntranszfer-reakciók kinetikáját nem lehet megérteni az alagúthatás figyelembevétel nélkül.^{361,362} Mindezek a fontos és érdekes példák is bizonyítják azt, hogy ezt az effektust érdemes egyszerű modellvegyületeken vizsgálni, és a kísérleti eredmények összevetésével finomítani az elméleti leírásokat.

A kísérleti módszerek közül a mátrixizolációs spektroszkópia az egyik legalkalmasabb módszer a hidrogénatom alagúthatással történő mozgásának megfigyelésére. Ugyanis a MI módszernél alkalmazott alacsony hőmérsékletnek köszönhetően a molekuláknak sok esetben nincs elegendő energiájuk ahhoz, hogy klasszikus reakcióúton átalakuljanak. Ilyenkor az „alagúthatással” végbemenő folyamatok a klasszikus reakcióktól teljesen elkülönítve figyelhetők meg. MI spektroszkópiával elsőként az allilalkohol¹⁶⁸ és az 1,2-etándiamin¹⁶⁹ nagyenergiájából kisebb energiájú konformereibe sötétben, alagúthatással végbemenő átalakulást vizsgálták. Ezekben a kísérletekben a nagyenergiájú konformereket szűrt közeli infravörös sugárzással (NIR) állították elő.

Az utóbbi néhány évben Räsänen, Fausto és munkatársaik a karbonsavak alagúthatással történő *cisz* $\rightarrow$ *transz* (*Z* $\rightarrow$ *E*) konformációs átalakulásának alapos vizsgálatába kezdtek.^{170–185,363} A vizsgálatok során a hangyasav, az ecetsav, a propionsav és a 2-propionsav *cisz*-konformereit NIR vagy UV lézeres besugárzással, alacsonyhőmérsékletű nemesgázmátrixokban állították elő. Megállapították, hogy az „alagutazás” sebessége nemcsak a karbonsav alkilcsoportjától és a hőmérséklettől függ, hanem a mátrixalkotó nemesgáztól is, sőt a reakciósebesség eltérő lehet a mátrix különböző üregeiben is. Például a hangyasav *cisz*-konformerének Xe- és Ar-mátrixban mért élettartama között két nagyságrend különbség van.¹⁷² Még nagyobb az eltérés az Ar- és a N_2 -mátrixokban észlelt élettartamok között.^{180,363}

Szintén a hidrogénatom alagúthatással történő mozgásával magyarázták a hidrokinon és ennek származékai,^{364–366} az 1,2-dimetilhidrazin,³⁶⁷ a 2-hidroxi-3-nitropiridin,³⁶⁸ a 2-klórbenzolsav,³⁶⁹ a para-szubsztituált benzoésavak,³⁷⁰ a hidroxi-fenil-benzoxazol származékai,³⁷¹ valamint a tio-³⁷² és szelenokarbamid³⁷³ UV besugárzással előállított nagyenergiájú konformereinek, illetve tautomereinek visszaalakulását. Alagúthatással végbemenő kettős protontranszfert észleltek a ditiooxamid esetében.³⁷⁴ A fotolízissel előállított *anti,anti*-2-formilfenil(kloro)karbén ugyancsak a hidrogén „alagutazásával” alakul keténné.³⁷⁵ A közelmúlt egyik legérdekesebb megfigyelése ezen a területen az volt, hogy kevés kivételtől eltekintve,³⁷⁶ a hidroxikarbén a hidrogén „alagutazásával” aldehiddé alakulnak.^{377–381} Ebben az esetben a mátrixhatás elhanyagolható volt, és a mért és a számított és kísérleti felezési idők kiváló egyezést mutattak. A metil-hidroxikarbén esetében – szintén az elméleti várakozásokkal összhangban – azt figyelték meg, hogy a lehetséges termékek közül nem a legkisebb energiájú (termodinamikai kontroll) keletkezik, valamint nem a klasszikus kinetikával a legkisebb gáton történő átalakulással (kinetikai kontrollal) létrejövő, hanem legkeskenyebb potenciális gáton keresztül, alagúthatással (azaz „alagúthatás kontrol”-lal) képződő terméket kapták.³⁸⁰

A hidrogénatom „alagutazásával” kapcsolatos vizsgálataink tárgya a 2-klór-propionsav,^{A49} illetve az aminosavak^{A50,A52,A53,A60} voltak. A 2-klór-propionsav több szempontból is érdekes a korábbi modellvegyületekhez képest: 1) A *cisz*-konformer H⁺Cl kötéssel stabilizálódhat, így jóval hosszabb élettartama lehet, mint az egyéb karbonsavaknak. 2) Két *transz*-konformere van, így érdekes megfigyelni azt, hogy a két konformer milyen arányban képződik, illetve, hogy függ-e ez az arány attól, hogy a *cisz*-konformer melyik *transz*-konformerből, és milyen mátrixüregben jött létre. 3) A nagy klóratom miatt jelentős eltérést lehet várni az élettartamban a különböző üregekben.

Az aminosavak esetében a fő kérdés az volt, hogy mekkora azoknak a konformereknek az élettartama, amelyek a hidrogénatom „alagutazásával” kisebb energiájú konformerbe tudnak átalakulni. Szintén érdekes és fontos kérdés az is, hogy magyarázható-e az alagúthatással az, hogy egyes, a számítások szerint viszonylag kis energiájú konformerek még olyan esetben sem mutathatók ki az alacsony hőmérsékletű mátrixban, ha azokat egy nagy konformációs gát választja el a még alacsonyabb energiájú konformerektől.

A nagyenergiájú konformereket mindkét esetben NIR-lézer-besugárzással állítottuk elő. A NIR-lézerfény előállításához a Nd:YAG-OPO rendszerünket használtuk. A besugárzási frekvenciákat a modellvegyületek mátrixizolációs közeli IR spektrumának felvételével állapítottuk meg.

6.1. A 2-klór-propionsav *cisz* → *transz* átalakulása

A 2-klór-propionsavat tartalmazó, majd NIR-lézerrel besugárzott mátrixokban a lézer kikapcsolása után spontán végbemenő folyamatokat is vizsgáltuk.^{A49} A sötét, azaz az IR forrástól és minden külső fénytől takart mátrixban ugyanazokat a folyamatokat, de ellentétes irányban észleltük, mint amit a NIR-lézer-besugárzás során figyeltünk meg (lásd 4.7. fejezet). Azaz **3a**-ból **1a**, a **3b**-ből pedig **1b** képződött, míg a 2-es konformer aránya egyik esetben sem nőtt. Megfigyelhető volt azonban az, hogy a *transz*-konformerek IR sávjainak alakja kismértékben különböző volt a NIR besugárzás előtt és a sötétfolyamat után. Ez leginkább a mátrix üregek kismértékű megváltozásával, és/vagy a *transz*-konformerek nem teljes geometriai relaxációjával magyarázható. Ezzel szemben **3c** teljes mértékben **2c**-vé alakul vissza sötétben, és a NIR-lézer-besugárzás előtti és a sötétfolyamat utáni sávalakok között nem volt megfigyelhető különbség. Az 1-es konformer populációja nem nőtt meg ebben a folyamatban. Összegzésként kijelenthető, hogy a kiindulási konformer determinálja, hogy a NIR-lézer-besugárzáskor és sötétfolyamatban milyen konformert kapunk. Továbbá elmondható az is, hogy ugyan az **1** ⇌ **3**-as átalakulás során megváltozik a kismértékben eltérő üregek eloszlása, viszont a nagymértékben eltérő, azaz az **a**-, a **b**- és a **c**-üregekben elhelyezkedő molekulák aránya nem változik meg számottevően.

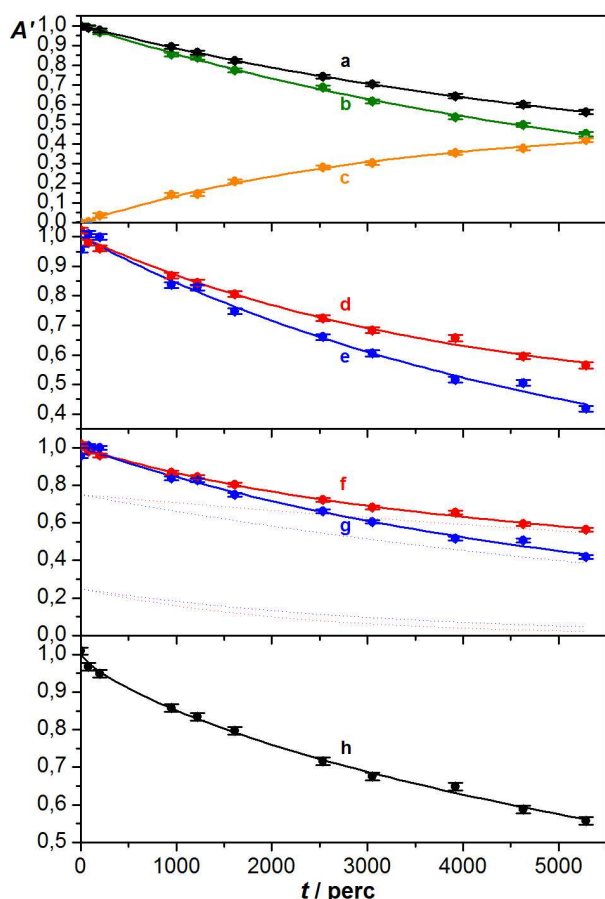
A 6.1.1. ábra a **3**-as konformer ν_1 -es (zöld) és a ν_{10} -es (fekete) rezgési módjához rendelt sávjainak 15 K-en, a sötétfolyamat során észlelt intenzitásváltozását mutatja. Azért ezt a két sávot vizsgáltuk, mert a ν_1 -es sáv válik el legjobban a többi sávtól, míg a ν_{10} -es a legintenzívebb átmenet. Mindkét esetben az **a**- és a **b**-üregek együttes integrált abszorbanciáját tüntettük fel, a kiindulási értéket egységre választottuk. A lecsengésre a következő egyenletet illesztettük:

$$A'_t(3, \nu_x) = A'_0(3, \nu_x)e^{-kt} + A'_\infty(3, \nu_x), \quad x = 1, 10, \quad (6.1.1.)$$

$$A' = \frac{A}{A_\infty + A_0}, \quad (6.1.2.)$$

$$\text{és} \quad t_{1/2} = \ln 2/k, \quad (6.1.3.)$$

ahol A' a normalizált integrált abszorbancia, $t_{1/2}$ pedig a felezési idő. A két sávra hibahatáron belül ugyanazt a felezési időt kaptuk, ν_1 -re $t_{1/2}(\mathbf{3}) = 2,49 \times 10^5 \pm 2,8 \times 10^4$ s, míg ν_{10} -re $t_{1/2}(\mathbf{3}) = 2,48 \times 10^5 \pm 6 \times 10^3$ s adódott. (A mért értékek bizonytalanságát itt is, és az aminosavak



6.1.1. ábra. A 2-klór-propionsav (relaxált geometriájú) *cisz*-konformerének (3) lecsengése alagúthatással. A 3-as konformer ν_{10} (a, $2,48 \times 10^5 \pm 6 \times 10^3$ s, $A'_\infty = 0,26 \pm 0,13$) és a ν_1 (b, $t_{1/2}(3) = 2,49 \times 10^5 \pm 2,8 \times 10^4$ s, $A'_\infty = 0,1 \pm 0,07$) sávjainak lecsengésére egyszerű exponenciális görbét illesztve (6.1.1. és 6.1.2. egyenletek), és az 1-es konformer ν_1 (c, $t_{1/2}(3) = 1,34 \times 10^5 \pm 1,4 \times 10^4$ s, $A'_\infty = 0,42 \pm 0,01$) sávjainak növekedésére szintén egyszerű egyexponenciális görbét illesztve. (A normalizált integrált abszorbaniaértéknél (A') a 3a és a 3b, valamint az 1a és az 1b megfelelő sávjainak összegzett értékével számoltunk. a) Az a (d, $t_{1/2}(3a) = 1,61 \times 10^5 \pm 2,4 \times 10^4$ s, $A'_\infty = 0,43 \pm 0,05$) és a b (e, $t_{1/2}(3b) = 2,15 \times 10^5 \pm 6,6 \times 10^4$ s, $A'_\infty = 0,11 \pm 0,17$) üregben levő konformerekre külön illesztett görbék. Két exponenciális görbe illesztése a 3a (g, $t_{1/2}(3a, ^{37}\text{Cl}) = 9,1 \times 10^4 \pm 1,2 \times 10^4$ s és $t_{1/2}(3a, ^{35}\text{Cl}) = 7,0 \times 10^5 \pm 5 \times 10^4$ s) és 3b (f, $t_{1/2}(3b, ^{37}\text{Cl}) = 1,3 \times 10^5 \pm 7 \times 10^4$ s és $t_{1/2}(3b, ^{35}\text{Cl}) = 3,3 \times 10^5 \pm 7 \times 10^4$ s) ν_1 sávjára a 6.1.4. és a 6.1.5. egyenletek szerint. (A szaggatott vonalak azt a két exponenciális mutatót mutatják, amelyek összege adja ki a lecsengést. A 6.1.6 és a 6.1.7. egyenletekkel megadott diszperziós kinetikai görbe illesztése 3b ν_1 sávjára (h, $\alpha(3a) = 0,764 \pm 0,023$ és $t_{1/2}(3a) = 2,2 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$ s).

kor, amikor az összehasonlított folyamatokban ugyanolyan molekuláris szinten – esetünkben a karboxilcsoporton – történik az átalakulás, akkor a hidrogénatom nagyon hasonló utat jár be,

esetében is az illesztés bizonytalanságán felül több párhuzamos mérés szórásából becsültük.) Hasonló értéket kaptunk az 1-es konformer sötétfolyamat során észlelt intenzitásnövekedésére illesztett görbéből is: $t_{1/2}(3) = 1,34 \times 10^5 \pm 1,4 \times 10^4$ s. (A kis eltérés leginkább annak köszönhető, hogy a 1-es konformer illesztéshez használt ν_1 sávja és a 2-es konformer ν_1 sávja kis mértékben átfed.)

A kapott nagy felezési idő jó összhangban van a korábbi megfigyelésekkel és a számításokkal.¹⁷⁶ Ugyanis a hangyasav Ar-mátrixban 15 K-en mért felezési ideje $3,5 \times 10^2$ s, míg az ecetsavé $3,5 \times 10^1$ s, a propionsavé pedig $1,4 \times 10^1$ s. Räsänen és munkatársai a különbséget a *cisz* $\rightarrow$ *transz* izomerizációs gátak különbségével magyarázták, amely a hangyasavtól a propionsavig csökken. A gátakra 2676 (hangyasav), 2308 (ecetsav), és 2290 cm^{-1} -et (propionsav) számítottak a zérus-ponti rezgési energiával korrigált MP2/6-311++G** szinten. A klór-ecetsav esetében olyan nagy a *cisz* $\rightarrow$ *transz* rotamerizációs gát, hogy az „alagutazást” gyakorlatilag nem észlelték. (Fontos megjegyezni, hogy az alagútido legalább annyira függ a gát szélességétől – azaz a hidrogénatom két pozíciója közötti távolságtól –, mint a gát magasságától. Azonban olyan-

ezért egyszerű közelítésként a gátmagasság korreláltatható az alagútidővel.) A *cisz*-2-klórpropionsav élettartamának becslésére kiszámítottuk a rotációs gátat, amely zérusponthoz tartó rezgési energiával korrigált MP2/6-311++G** szinten 2849 cm^{-1} . Ez jelentősen nagyobb, mint a hangyasav – ugyanezen a szinten számított – 2676 cm^{-1} -es, de kisebb, mint a klór-ecetsav 3122 cm^{-1} -es gátja. Ezek az utóbbi számított értékek is összhangban vannak a mért felezési idővel. Érdemes megjegyezni, hogy ezek a felezési idők a mátrixizolációs technikával mért leghosszabb értékek közé tartoznak, nagyságrendileg nagyobb felezési idő meghatározása gyakorlati problémákba (pl. mátrix lassú szublimációja, mátrix stabilitása) ütközik.

Bár a kapott felezési időre a korábbi mérésekkel és a számításokkal összhangban levő eredményt kaptunk, a kísérlet szolgált nem várt eredménnyel is. A 6.1.1. ábrán is megfigyelhető, hogy a görbék nem 0 értékhez csengenek le. Ez a ν_{10} -es sáv esetében még magyarázható lenne azzal, hogy ez a sáv átfed más, közeli, nem lecsengő sávokkal. A ν_1 -es sáv esetében viszont kizárható ez a magyarázat. Hőmérséklettől függően ebben az esetben is $A'_{\infty}(3)=0,06\text{--}0,33$ értéket eredményeztek az illesztések.

Bár a mérések időtartama mindössze két perc volt, a mérések között – kitakart IR forrással – eltelt idő pedig több óra, leellenőriztük azt is, hogy a rövid mérések alatti IR sugárzás eredményezheti-e a lecsengés eltérését a várt egyszerű, nullához tartó exponenciális görbétől. Ennek érdekében az egyik mérést elvégeztük úgy, hogy egy idő után nem takartuk ki az IR forrást. Az utóbbi szakaszra kapott illesztésből meghatározható volt az IR forrás által kiváltott konverzió maximális sebessége. (Lásd az eredeti közlemény kiegészítő anyagát.) Ha időarányosan ezzel a konverziósebességgel korrigáltuk azokat a mérési pontokat, amelyek mérése között a forrás kitakartuk, akkor bőven a mérési bizonytalanságon belül az eredeti értékeket kaptuk, azaz az IR forrás hatása elhanyagolható. Megállapítható tehát, hogy a nem nullához konvergáló lecsengési görbék nem mérési artifaktumok.

A mátrixizolációs technikával tanulmányozott alagúthatással végbemenő folyamatok között nem teljesen példanélküli tapasztalat a nullához tartó egyszerű exponenciális lefutástól való eltérés. Hasonló lefutást találtak a 2-klórbenzoesav esetében is, amikor a hőmérséklettől függően a *cisz*-konformer 18–63%-ához tartott az egyszerű exponenciális illesztés.³⁶⁹ A szerzők ezt azzal magyarázták, hogy a *cisz*-konformer két spektroszkópiailag megkülönböztethetetlen üregben keletkezhet, amelyek közül az egyikben stabil, nem reaktív a *cisz*-konformer. Megfigyelésünkkel egy időben Fausto és munkatársai szintén találtak egy hasonló esetet, nevezetesen a citozin nagyobb energiájú amino-hidroxi tautomerének lecsengését.¹⁸⁶ Fausto és munkatársai ezért az egyszerű exponenciális lefutás helyett ún.

diszperzív kinetikai lefutást^{382–384} alkalmaztak, amit azzal indokoltak, hogy a mátrix inhomogenitása miatt minden egyes mátrixüregnek más és más a mikrokörnyezete.

Mivel a 2-klór-propionsav esetében vannak olyan sávok pl. az O–H nyújtás (ν_1), amelyeknél a **3**-as konformer **a**- és **b**-üregéhez tartozó sávjai viszonylag jól elkülönülnek, ezért ellenőriztük, hogy a két üregre való külön illesztés esetében nullához tartó lefutást kapunk-e. (Mivel a sávok teljesen nem különülnek el, ezért a közvetlen integrálással kapott intenzitások viszonylag nagy hibát eredményezhetnek. Így itt a sávok alá illesztett Lorentz-görbék integráljának időbeli változását értékeltük ki.) A **3a** és a **3b** 15 K-en mért lecsengésére külön-külön illesztett exponenciális görbék a 6.1.1. ábrán láthatók. A két üregre kissé eltérő értékeket kaptunk: $t_{1/2}(\mathbf{3a}) = 1,61 \times 10^5 \pm 2,4 \times 10^4$ s, valamint $t_{1/2}(\mathbf{3b}) = 2,15 \times 10^5 \pm 6,6 \times 10^4$ s. Egyik esetben sem tart az exponenciális görbe az idővel nullához, különösen az **a**-üreg esetében kaptunk nagy eltérést 0-tól: $A'_\infty(\mathbf{3a}) = 0,43 \pm 0,05$.

Mivel a **3**-as konformer külön-külön az **a**- és a **b**-üregekre mért lecsengésére történt illesztése sem nullához tartó exponenciálisokat eredményezett, ezért további lehetőségeket is megvizsgáltunk. Egyrészt vizsgáltuk azt, hogy a kétféle izotopomer (azaz a ^{35}Cl -, illetve ^{37}Cl -tartalmú vegyületek) eltérő felezési ideje okozhatja-e az egyszerű kinetikai görbétől való eltérést. A két izotopomer felezési ideje egyrészt a kismértékben eltérő zéruspont rezgési energia, valamint az eltérő gerjesztett rezgési szintek miatt, másrészt az „alagutazást” követő relaxációs idő különbsége miatt térhet el. Az „alagutazást” követően ugyanis a molekulának le kell adnia a *cisz* és *transz* szerkezetek közti energiakülönbséget ahhoz, hogy a molekula megrekedjen a *transz* geometriában. A fölösleges energiát a rácsrezgések vehetik át. A relaxáció annál effektívebb és gyorsabb, minél közelebb van a leadandó energiátöbblet egy rácsrezgés gerjesztési energiájához.

A 3:1-es természetes izotóparányt, és az időben a nulla abszorbananciához való konvergálást megkövetve a következő görbéket illesztettük:

$$A'_t(\mathbf{3y}, \nu_1) = 0,75e^{-k(\mathbf{3y}, ^{35}\text{Cl})t} + 0,25e^{-k(\mathbf{3y}, ^{37}\text{Cl})t}, \quad \mathbf{y} = \mathbf{a}, \mathbf{b} \quad (6.1.4.)$$

$$A' = \frac{A}{A_0} \quad (6.1.5.)$$

Ez a biexponenciális illesztés (6.1.1. ábra) és az ugyanannyi független változót tartalmazó fenti 6.1.1. egyenlet szerinti illesztés teljesen összemérhető hibát adott. (Az **a**-üreg esetében R^2 -re 0,995-öt, illetve 0,996-ot, míg a **b**-üreg esetében mindkét illesztésnél 0,987-et kaptunk.) Az illesztés a két izotopomerre jelentősen eltérő felezési időket eredményezett, 15 K-en az **a**-

üregre $t_{1/2}(\mathbf{3a}, {}^{37}\text{Cl}) = 9,1 \times 10^4 \pm 1,2 \times 10^4$ s és $t_{1/2}(\mathbf{3a}, {}^{35}\text{Cl}) = 7,0 \times 10^5 \pm 5 \times 10^4$ s, míg a **b**-üregre $t_{1/2}(\mathbf{3b}, {}^{37}\text{Cl}) = 1,3 \times 10^5 \pm 7 \times 10^4$ s és $t_{1/2}(\mathbf{3b}, {}^{35}\text{Cl}) = 3,3 \times 10^5 \pm 7 \times 10^4$ s. (Annak érdekében hogy alátámasszuk, vagy elvessük azt a hipotézist, hogy valóban a két izotopomer jelentősen eltérő felezési ideje adja az egyszerű exponenciálistól való eltérést, megpróbáltuk elemezni a C–Cl nyújtási rezgés intenzitásváltozását. A számítások szerint ugyanis e sávok frekvenciája tér el leginkább ($>1 \text{ cm}^{-1}$) a két izotopomerben. Ezek a sávok azonban olyan kis intenzitásúak, hogy ezekre érdemi analízist nem tudtunk végezni.)

Másik lehetőség az egyszerű lefutástól való eltérésre az, hogy az **a**- és **b**-sávok több, spektroszkópiailag nem felbontott üreghez tartoznak. Két-két üreg esetében a 6.1.4. egyenlethez hasonló összefüggést lehet illeszteni, azzal a különbséggel, hogy a 3:1-es arányt nem kell kikötni. Ez, illetve további üregek bevétele az illesztésbe pusztán az illesztendő paraméterek számának növekedése miatt egyre kisebb hibát eredményezne. Emiatt szerencsésebb különböző üregek sokaságával számolni, és a Fausto és munkatársai által is használt diszperziós kinetikát illeszteni a lefutásra:

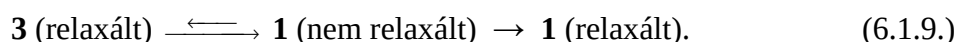
$$A'_t(\mathbf{3y}, \nu_1) = e^{-B(\mathbf{3y})t^{\alpha(\mathbf{3y})}}, \quad \mathbf{y} = \mathbf{a}, \mathbf{b} \quad (6.1.6.)$$

$$A' = \frac{A}{A_0}, \quad (6.1.7.)$$

$$\text{és} \quad t_{1/2} = \sqrt[\alpha]{\frac{\alpha}{B} \ln 2}, \quad (6.1.8.)$$

ahol α egy új illesztendő paraméter, amely a közeg inhomogenitását mutatja meg.^{383,384} Ez az illesztés (6.1.1. ábra) a következő paramétereket adta: $\alpha(\mathbf{3a}) = 0,764 \pm 0,023$ és $t_{1/2}(\mathbf{3a}) = 2,2 \times 10^5 \pm 1 \times 10^4$ s. Az illesztés jósága ($R^2 = 0,997$) hasonló, kicsit jobb, mint amit a két izotopomerre végzett illesztés esetében kaptunk ($R^2 = 0,996$). (Az **b**-sávokra a mérési pontok túl nagy bizonytalansága miatt nem lehetett illeszteni a fenti egyenletet.)

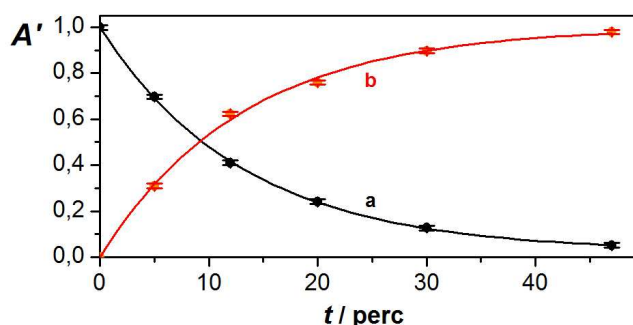
Végül elképzelhető az is, hogy az egyszerű egyexponenciális lecsengéstől való eltérést, a két egymást követő folyamat, az „alagutazás” és azt követő rezgési – és a „alagutazás”-t nem érintő koordináták mentén történő – szerkezeti relaxáció magyarázza:



Ha a két konszekutív reakció sebessége összemérhető, akkor nem illeszthető egyszerű egyexponenciális lecsengés. Elképzelhető, hogy a lassú relaxáció azzal magyarázható, hogy az $O=C-Cl$ torziós szög jelentősen eltér az **1**-es és a **3**-as konformerekben. Ha az „alagutazás” során ez a torziós szög nem változik, akkor ennek utólag kell relaxálnia. Ez a nagyamplitudójú mozgás viszont lassan mehet végbe a merev mátrixüregben. Ezt a hipotézist alátámasztja az a már említett tény, hogy az **1**-es konformerek sávjainak a sötétfolyamat után mért alakja láthatóan eltér a NIR besugárzás előtti sávalaktól (lásd az eredeti közlemény kiegészítő anyagának ábráját). A 6.1.9. egyenletben magadott viszonylag egyszerű folyamattal szemben elképzelhető az is, hogy az „alagutazás”, illetve az azt követő relaxáció egyszerre többféle, kismértékben eltérő reakciókoordináta mentén megy végbe. Ez ugyanolyan effektust eredményez, mint a mátrix inhomogenitása, így erre az esetre is a 6.1.6. egyenlet illeszthető. A két eset tehát kísérletileg nem különböztethető meg.

Megvizsgáltuk a **3c** lecsengését is (lásd 6.1.2. ábra). Ebben az esetben nullához tartó, egyszerű egyexponenciális görbét lehetett illeszteni. ($R^2 = 0,9999$ és $0,9832$ a **3c** ν_{10} és ν_1 sávjának lecsengésére, valamint $R^2 = 0,9983$ **2c** ν_1 sávjának növekedésére.) A **3c** ν_{10} és ν_1 sávjainak csökkenésére illesztett lecsengés $t_{1/2}(\mathbf{3c}) = 5,56 \times 10^2 \pm 50$ s és $5,47 \times 10^2 \pm 10$ s, míg ezekkel jó egyezésben a **2c** ν_1 sávjának növekedésére illesztett görbe $t_{1/2}(\mathbf{3c}) = 5,47 \times 10^2 \pm 37$ s felezési időt adott. Ezek az értékek 3 nagyságrenddel kisebbek, mint a **3a**-ra és a **3b**-re (bármelyik egyenlettel) kapott felezési idők. Ez a megfigyelés összhangban áll azzal az interpretációval, amit a NIR besugárzás kapcsán tettünk. Eszerint a **3c** a mátrix üregeffektus miatt egy nagyenergiájú, nem relaxált szerkezethez tartozik, így a szerkezet energiában közelebb van a *cisz* $\rightarrow$ *transz* gáthoz. Ez egy effektíve alacsonyabb és keskenyebb gátat eredményez, ezáltal pedig az „alagutazás” is gyorsabb.

Összefoglalásként megállapítható, hogy a mátrix ürege jelentősen befolyásolhatja az „alagutazási” folyamatok sebességét, a különböző üregekben akár több nagyságrend különbség is mérhető. Azt ugyan kísérletileg nem sikerült megállapítani, hogy az egyszerű, egyexponenciális lecsengéstől való eltérést kizárólag az üregek közötti kis eltérések, vagyis a mátrix inhomogenitása



6.1.2. ábra A **3c** lecsengése (a, $t_{1/2}(\mathbf{3c}, \nu_{10}) = 5,47 \times 10^2 \pm 10$ s) és a **2c** megjelenése (b, $t_{1/2}(\mathbf{3c}, \nu_1) = 5,47 \times 10^2 \pm 37$ s) 15 K-es Ar-mátrixban. Az adatokra a 6.1.1. és 6.1.2. egyenlettel magadott egyszerű exponenciális görbét illesztettük.

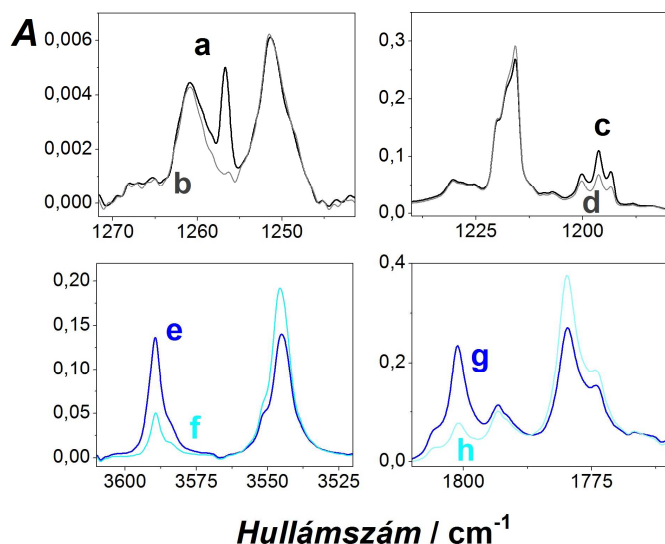
okozza, vagy egyéb effektusok (mint például az izotopomerek eltérő felezési ideje, az összetett „alagutazás”-relaxációs mechanizmus, esetleg az átalakulások kis mértékben eltérő reakciókoordinátája) is felelősek ezért, de a kísérleti eredményeink felhívják a figyelmet arra, hogy az izolált molekulára végzett alagút-idő számítások nem minden esetben működhetnek, mivel ezek túlzottan leegyszerűsítik a problémát. Jelenleg Fausto kutatócsoportjával együttműködve a trihalogén-ecetsavak példáján tovább vizsgáljuk ezt a problémát.

6.2. Aminosavkonformerek egymásba alakulása alagúthatással

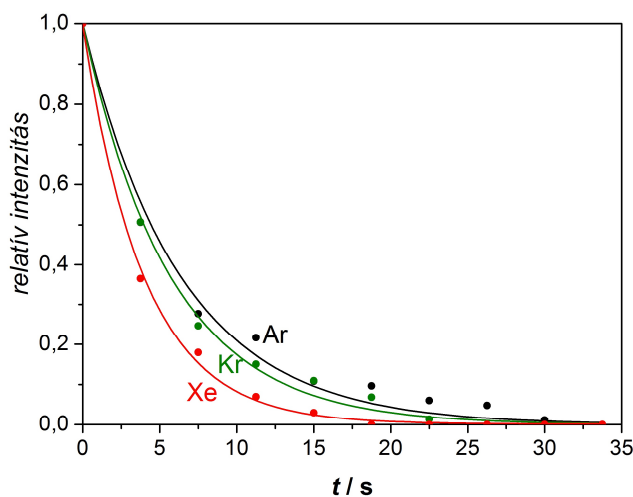
Ahogy arról az 5.1. fejezetben már szó volt, a glicin, az alanin és a cisztein NIR-lézer-besugárzása során is azonosítottunk egy-egy **VI**-os gerincszerkezetű konformert, amelyik a besugárzást követő rövid időn belül stabil konformer(ek)be alakult vissza. Ezeknek a visszaalakulásoknak a kinetikáját részletesen vizsgáltuk.^{A50,A52,A53,A60}

A glicin és a glicin- d_3 **ttt/Ip** konformerének O–H nyújtási felhangjával megegyező frekvenciájú NIR-lézer-besugárzást követő sötétfolyamatot az IR spektrum legjellemzőbb részleteit bemutató 6.2.1. ábrán lehet megfigyelni. A glicin és a glicin- d_3 esetén is azt tapasztaltuk, hogy a **ttc/VIp** konformerekhez rendelt jelek intenzitása csökken, míg a **ttt/Ip** konformerekhez rendelt sávok intenzitása nő. Az átalakulás sebessége jelentősen eltérő volt a deuterálatlan és a deuterált speciesz esetében, és szintén jelentős eltérés mutatkozott a nemesgázmátrixokban illetve a N_2 -mátrixban észlelt konverziósebességek között. A gyors konverziósebesség kvantitatív meghatározásához közvetlenül egymás után 20 interferogramot vettünk fel. Az első 10 felvétel közben besugároztunk, majd a 10 interferogram felvétele után kikapcsoltuk a lézert. Ezt a mérésorozatot 16-szor megismételtük, majd az azonos időpontokhoz tartozó interferogramokat kiátlagoltuk, végül elvégeztük a Fourier-transzformációt. Ezzel a módszerrel kb. 3 s-onként tudtunk spektrumokat felvenni, ennek megfelelően ilyen módon a másodperces időskálánál gyorsabb folyamatokat nem lehet vizsgálni.

A **ttc/VIp** konformer O(H/D) és C=O nyújtási rezgéseire, illetve a C–O–(H/D) hajlítási rezgéséhez tartozó sávok intenzitásváltozását is kiértékeltek, amelyekre egyszerű egyexponenciális lefutást illesztettünk. Kísérleti bizonytalanságon belül ezek ugyanazt a felezési időt adták. (Mivel a **ttc/VIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** átalakulással párhuzamosan **tct/IIIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** konverzió is történik, ezért a **ttt/Ip** sávjainak intenzitásnövekedéséből a **ttc/VIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** folyamat sebessége nem határozható meg.) A glicin, illetve glicin- d_3 **ttc/VIp** konformer C–O–(H/D) hajlítási sávjának Ar-, Kr- és Xe-mátrixban mért intenzitásnak változására illesztett



6.2.1. ábra Néhány választott spektrumrészlet, amelyek a különféle nemesgázmátrixokba fagyasztott, majd NIR-lézerrel besugárzott glicin és a glicin- d_3 változását mutatják a sötét mátrixban. A glicin C–O–H hajlítási régiója Ar-mátrixban 6946 cm^{-1} -es besugárzás után (a) és ~ 30 másodperc várakozás után (b); a glicin- d_3 C–O–D hajlítási régiója Ar-mátrixban 5167 cm^{-1} -es besugárzás után (c) és ~ 2 nap várakozás után (d); a glicin O–H nyújtási régiója N_2 -mátrixban 6946 cm^{-1} -es besugárzás után (e) és $\sim 2,5$ óra várakozás után; a glicin C=O nyújtási régiója N_2 -mátrixban 6946 cm^{-1} -es besugárzás után (e) és $\sim 2,5$ óra várakozás után.

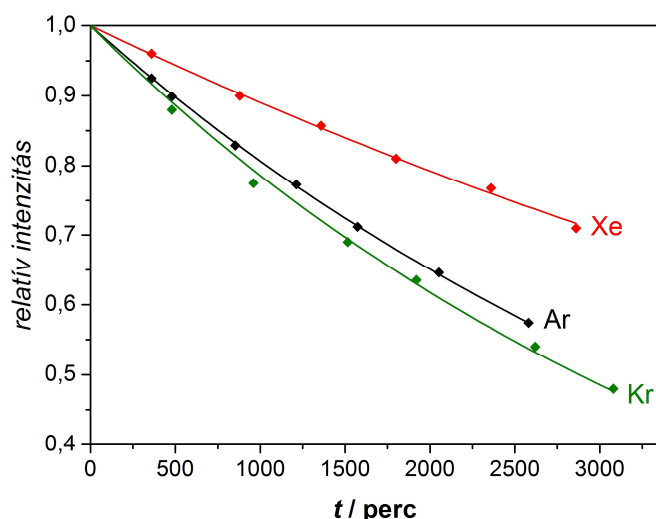


6.2.2. ábra A glicin *ttc/VIp* konformerének lecsengése Ar-, Kr- és Xe-mátrixokban.

ecetsavra rendre 5, 14, 35, 350, és $\sim 2 \times 10^5$ s, az ezekre a molekulákra MP2/6-311++G** szinten számított *cisz* $\rightarrow$ *transz* gátmagasságok pedig rendre 2147, 2290, 2308, 2676 és 2849 cm^{-1} . A glicin- d_3 *ttc/VIp* konformerének közel kétnapos felezési ideje pedig összhangban van a *cisz*- CH_3COOD és a *cisz*- HCOOD 8 K-en Ar-mátrixban kb. 10 naposnak becsült felezési idejével.

görbék a 6.2.2. és a 6.2.3. ábrákon láthatók. (A kiindulási intenzitást itt is egységre normáltuk.) Az illesztésekből a glicin *ttc/VIp* konformerének felezési idejére 12,5 K-en Ar-mátrixban $4,4 \pm 1$ s-ot, Kr-ban $4,0 \pm 1$ s-ot, Xe-ban pedig $2,8 \pm 1$ s-ot, míg a glicin- d_3 *ttc/VIp* konformerének felezési idejére ugyanezekben a mátrixokban rendre $53,7 \pm 1$ órát, $48,0 \pm 1$ órát, and $99,3 \pm 2$ órát kaptunk. (Az egyszerű egyexponenciális lecsengés jól illeszthető, bár a *ttc/VIp* kis koncentrációja és a rövid mérési idők miatt a mért intenzitások bizonytalansága viszonylag nagy.)

Az előző fejezetben már említettem, hogy a karboxilcsoport alagutazással történő *cisz* $\rightarrow$ *transz* konverziójához tartozó felezési idő jól korrelál a rotamerizáció gátjának magasságával. Az ebben az esetben mért felezési idők is jól illeszkednek a korábban mért felezési idők és a számított gátmagasságok sorába. Az Ar-mátrixban 12–15 K-en mért felezési idők a glicinre, propionsavra, ecetsavra, hangyasavra és klór-



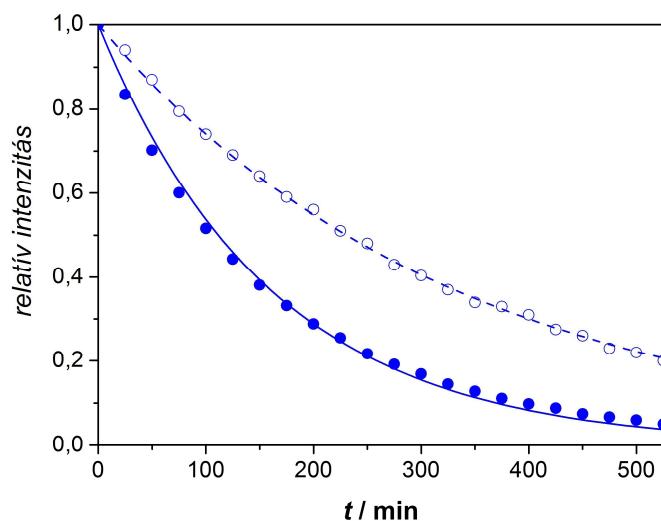
6.2.3. ábra A glicin- d_3 **ttc/VIp** konformerének lecsengése Ar-, Kr- és Xe-mátrixokban.

a mért értékektől, sokkal jobb becslés ettől az egyszerű modelltől nem várható. Különösen elfogadható ez az eltérés az elmélet és a kísérlet között, ha figyelembe vesszük azt is, hogy a mátrix, sőt a mátrix ürege is jelentősen befolyásolhatja (lásd 6.1. fejezet) az alagútideőt. A reakciógát fölötti klasszikus **ttc/VIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** átalakulás sebességére 12 K-en és 15 K-en 2×10^{100} , illetve 6×10^{77} s felezési időt kaptunk. Ez is, illetve a fent leírt jó illeszkedés a korábban mért alagútideők és számított gátmagasságok sorozatába, valamint a deuterált és nem-deuterált glicin estében mért jelentős különbség a felezési időben bizonyítja azt, hogy – az egyszerű karbonsavak *cisz*-konformereihez hasonlóan – a glicin **ttc/VIp**-os konformere is tiszta alagútmechanizmussal alakul át **ttt/Ip** konformerré.

A karbonsavak *cisz* $\rightarrow$ *transz* „alagutazása” során azt találták, hogy a *cisz*-konformer a nagyobb polarizálhatóságú közegben jobban stabilizálódik, mint a kevésbé polarizálható közegben, így a polarizálhatóság növekedésével a felezési idő növekedését várnánk. A *cisz*-konformer relatív stabilizálódása annak köszönhető, hogy a *cisz*-konformernek nagyobb a dipólusmomentuma, mint a *transz*-konformernek, illetve a nyeregponthoz tartozó szerkezetnek. Ezzel szemben mind a glicin, mind a glicin- d_3 **ttc/VIp** konformere esetében alig van különbség a felezési idők között, ezek pedig a várttal ellentétes irányt mutatnak: $k_{Xe} \geq k_{Kr} \approx k_{Ar}$. Hasonló anomális viselkedést figyeltek meg a *cisz*-HCOOD és a *cisz*-ecetsav esetében is. Ezeket a korábbi anomális megfigyeléseket azzal magyarázták, hogy a *cisz* és a *transz* szerkezetek rezgési szintjei eltérő mértékben csatolnak a rácsrezgésekkel, így eltérő a relaxációs sebesség. Ezen az effektuson kívül minden bizonnyal szerepe van annak is, hogy a különböző méretű mátrixalkotó gázok esetében a más méretű üregekbe más-más módon

A glicin és a glicin- d_3 **ttc/VIp** konformerének alagútidejét az egyszerű Eckart-moddal³⁷⁶ is becsültük. Az MP2/6-311++G** szinten számított gátmagasságból, relatív energiákból és skálázatlan MP2/6-311++G** harmonikus frekvenciákból a glicin **ttc/VIp** felezési idejére 12 K-en 658 s-ot, míg 15 K-en 383 s-ot kaptunk. Bár ez közel két nagyságrend eltérést mutat

helyezkedhetnek el a molekulák, ami a dipól-indukált dipól kölcsönhatás mértékébe, és így a *cisz* szerkezet relatív stabilizációjába is beleszólhat.



6.2.4. ábra A glicin *ttc/VIp* konformerének lecsengése a N_2 -mátrix kétféle üregében.

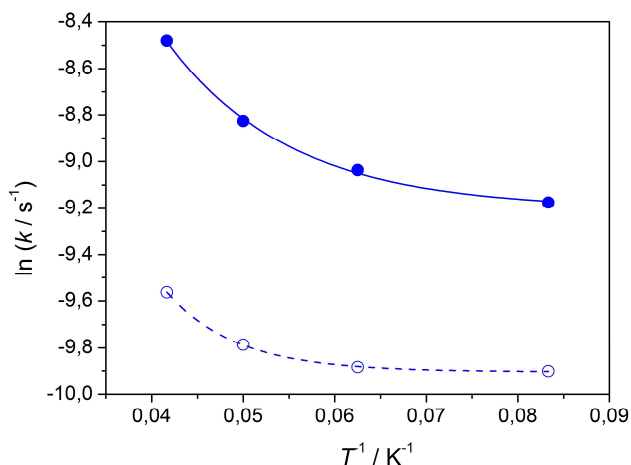
más mérési stratégiát alkalmaztunk, mint a nemesgázmátrixoknál. A glicin esetében a méréseket úgy végeztük, hogy a spektrométer forrása és a minta közé egy olyan szűrőt helyeztünk, ami a 3860 cm^{-1} -nél nagyobb energiájú sugárzást levágja. Erre azért van szükség, mert az IR sugárzás hatására rezgési gerjesztett állapotba kerülő kevés molekula is nem elhanyagolható mértékben növelheti a reakciósebességet. A méréseket érzékeny MCT detektorral végeztük, hogy minimalizálni tudjuk a spektrométer forrásának intenzitását. Végeztünk olyan méréseket is, amelyekben a sugárforrást teljesen kitakartuk a mérések között. Ezekből megállapítható volt, hogy a glicin esetében a maradék, 3860 cm^{-1} -nél alacsonyabb energiájú sugárzás nem okoz mérhető hibát. Ezzel szemben a glicin- d_3 esetében azt találtuk, hogy a szűrőn átjutó kisenergiájú IR sugárzás hatása sem hanyagolható el.

A N_2 -mátrixban mért intenzitásadatok és az ezekre illesztett egyexponenciális görbék között kismértékű eltérés figyelhető meg (6.2.4. ábra). Ez a 2-klór-propionsav (6.1. fejezet) esetében tárgyaltak szerint, legvalószínűbben a sokféle mikrokörnyezettel és/vagy a többféle, kismértékben eltérő reakcióúttal magyarázható. Ezt az is alátámasztja, hogy a C–O–H hajlítási rezgéshez rendelt sáv alakja a sötétfolyamat alatt kismértékben és folyamatosan változik.

A N_2 -mátrixban mért nagy felezési idők itt is a *cisz*-szerkezetű karboxilcsoport relatív stabilizációjával hozhatók összefüggésbe. A legvalószínűbb magyarázat az, hogy a *ttt/Ip* konformer ($\mu_e(\text{ttt/Ip}) = 1,2\text{ D}$) és a nyeregponthoz tartozó szerkezet ($\mu_e(\text{TS}) = 2,8\text{ D}$) dipólusmomentumánál jelentősen nagyobb dipólusmomentummal rendelkező *cisz*-konformer

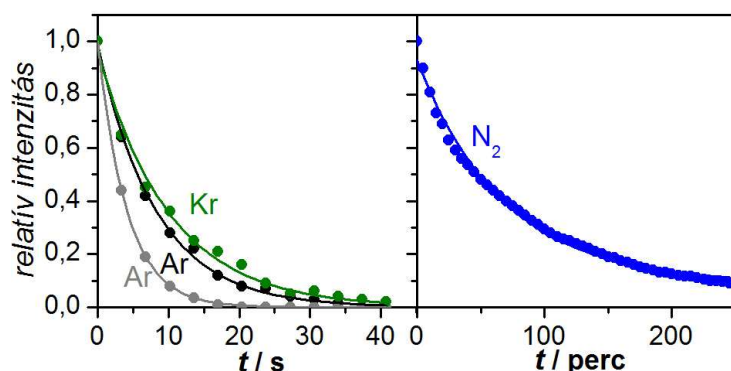
(a B3LYP/6-31++G** szinten $\mu_e(\text{ttc/VIp}) = 3,2$ D) erősebben hat kölcsön a kvadrupólusos N_2 -molekulákkal.

A 6.2.5. ábrán a glicin **ttc/VIp** konformerének N_2 -mátrixban meghatározott átalakulási sebességének hőmérséklettől való függése látható. A hőmérsékletfüggés hasonló ahhoz, amit a hangyasav és az ecetsav esetében mértek. Az alacsony hőmérsékleti tartományban 16–18 K alatt észlelt nagyon lassú sebességnövekedés szintén bizonyítja, hogy ebben a hőmérsékleti tartományban tisztán alagúthatással történik a konformációs átalakulás.



6.2.5. ábra A glicin **ttc/VIp** konformer felezési idejének hőmérsékletfüggése a N_2 -mátrix kétféle üregében.

Megfigyeltük azt is, hogy a sötét mátrixban nemcsak a **ttc/VIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** folyamat megy végbe, hanem a **tct/IIIp** $\leftrightarrow$ **ttt/Ip** átalakulás is. Különösen számottevő ez olyan esetben, amikor a **tct/IIIp** és a **ttc/VIp** aránya jelentősen megváltozik. Az MP2/6-311++G** és a B3LYP/6-31++G** számítások szerint a **tct/IIIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** konformációs gát magassága 282 cm^{-1} , illetve 335 cm^{-1} . Ilyen alacsony gáton a klasszikus mechanizmussal történő átalakulás még 12 K-en is kísérletileg is jól észlelhető sebességgel, $\sim 1\text{--}10^4$ s-os időskálán megy végbe.¹⁵¹ Megfigyelhető volt az is, hogy a hőmérséklet néhány K-es emelésével a reakciósebesség nagyságrendekkel növelhető. Továbbá megállapítottuk azt is, hogy a **ttc/VIp** $\rightarrow$ **ttt/Ip** konverzióval ellentétben, a **tct/IIIp** $\leftrightarrow$ **ttt/Ip** átalakulás sebességét jelentősen befolyásolja a spektrométer forrásának szűrt, $>3850 \text{ cm}^{-1}$ -es sugárzása. Mivel ebben a



6.2.6. ábra Az alanin **VI**-os konformerének lecsengése különböző mátrixokban, 12 K-en. (Az Ar-mátrix esetében kétféle üreget is vizsgáltunk.)

folyamatban technikailag nehéz kiszűrni a spektrométer sugárforrásának hatását, és nem (tiszt) alagútfolyamattal állunk szemben, ezért ezt a folyamatot nem vizsgáltuk részletesen.

Az alanin **VI**-os konformer felezési idejére a glicin **ttc/VIp**-os konformer felezési idejéhez hasonló felezési időket

határoztunk meg. Az Ar-mátrix kétféle üregében, egyszerű egyexponenciális lecsengést illesztve $5,7 \pm 1$, illetve $2,8 \pm 1$ s-ot, míg Kr-mátrixban $7,0 \pm 1$ s-ot kaptunk (6.2.6. ábra). A kapott értékek ebben az esetben is megfelelnek a gátmagasság alapján vártaknak. A glicin MP2/6-311++G** szinten rezgési zérusponthi energia korrekcióval kapott 2147 cm^{-1} -es gátmagasságához képest az alaninban ugyanezen a szinten 2119 cm^{-1} és 2183 cm^{-1} adódik a gátra, attól függően, hogy a karboxilcsoport hidrogénje az α -metilénecsoport hidrogénatomja, vagy a metiloldallánc iránya fordul ki.

Az alanin VI-os konformerének felezési ideje is nagyságrendekkel nagyobb N_2 -mátrixban, mint nemesgáz-mátrixokban, 12 K-en $2,8 \times 10^3 \pm 1,2 \times 10^3$ s (6.2.6. ábra). Az élettartamot kísérleti hibán belül függetlennek találtuk attól, hogy melyik üregben levő I-es konformer besugárzásával állítottuk elő a VI-os konformert. Ebben az esetben is kismértékű eltérést tapasztaltunk az egyszerű egyexponenciális lefutástól, de a diszperziós kinetikai képletet illesztve a felezési idő ($2,1 \times 10^3 \pm 5 \times 10^2$ s, $\alpha = 0,742 \pm 0,007$) alig különbözik az egyszerű egyexponenciális illesztésből kapott felezési időtől.

A cisztein VI-os gerinckonformációjú 13-as konformerét már nagyon kis kvantum-hasznosítási tényezővel lehet előállítani, és olyan rövid a felezési ideje, hogy Ar-mátrixban ezt már nem tudtuk figyelni. 12 K-en N_2 -mátrixban $1,0 \times 10^3 \pm 5 \times 10^2$ s felezési időt határoztunk meg.

Tézisek

0. Felépítettünk egy modern mátrixizolációs és egy lézerspektroszkópai laboratóriumot. Ezzel megteremtettük a feltételeket ahhoz, hogy nemzetközi színvonalú alapkutatásokat végezhessünk a reaktív molekulák előállítása és spektroszkópai azonosítása, a biomolekulák szerkezetvizsgálata és fotokémiája, valamint az alagúthatással történő szerkezetváltozások megfigyelése területén.

1. A mátrixizolációs vizsgálatokhoz (kísérleti és elméleti) módszereket fejlesztettünk és teszteltünk. Ezek között több olyan is van, amelyeket világviszonylatban az elsők között alkalmaztunk.

1.a Megmutattuk, hogy konformációanalízisekhez a mátrixizolációs spektroszkópiát hatékonyan lehet kombinálni a szuperszonikus fúvókás mintabeeresztéssel. A módszer segítségével olyan *n*-propil-nitrit konformereket is megbízhatóan tudtunk azonosítani, amelyek csak az alkillánc térszerkezetében térnek el.

1.b Megmutattuk, hogy a MI-VCD spektroszkópia hatékonyan használható a konformációanalízisben. A módszernek szintén fontos szerepe lehet a hidrogénkötés kialakítására képes flexibilis molekulák abszolút konfigurációjának meghatározásában, hiszen a MI-VCD spektrumok értelmezéséhez a számításokban el lehet hanyagolni az egyébként nehezen figyelembe vehető intermolekuláris kölcsönhatásokat. Megmutattuk azt, hogy a módszer királis-királis és királis-akirális molekulakomplexek szerkezetvizsgálatára is alkalmazható.

1.c Megmutattuk azt, hogy a NIR-lézer-besugárzással kombinált MI-IR spektroszkópia, a korábban vizsgált rendszereknél nagyobb, bonyolultabb sokkonformer molekuláris rendszerekre is sikeresen alkalmazható. A módszer „konformációs felbontása” a mikrohullámú (MW) spektroszkópiához hasonlítható. A MW spektroszkópiával szemben az általunk alkalmazott technika alkalmas kis dipólusmomentumú konformerek azonosítására is. A módszer lehetőséget ad nagyenergiájú, rövid élettartamú (1 s-től néhány órás felezési idejű) konformerek előállítására és megfigyelésére is.

1.d Gázfázisú és Ar-mátrixban történő IR spektroszkópai vizsgálatokhoz SQM skálafaktorokat optimáltunk négyféle funkcionálhoz és kétféle bázishoz. Egyszerű szerves molekulák esetében az ezekkel a skálafaktorokkal kapott rezgési spektrumok jobb egyezést mutatnak a mátrixizolációs mérésekkel, mint a nagyobb számítási igényű, de a mátrixhatást figyelembe nem vevő anharmonikus rezgési számítások.

2. 12 korábban ismeretlen és 7 korábban bizonytalanul azonosított vagy kevésbé karakterizált, reaktív kovalens pszeudohalogén-vegyületet, valamint alkoxi- és aromás peroxigyököket állítottunk elő alacsony hőmérsékletű inert mátrixokban. Míg a pszeudohalogének szerkezeti változatosságukon túl asztrokémiai szempontból érdekesek, addig az alkoxi- és peroxigyökök a légkörkémiában töltenek be fontos szerepet. Ezeket a reaktív molekulákat és gyököket a mért és a kvantumkémiai módszerekkel, magas elméleti szinten számított IR és UV, továbbá egy esetben Raman spektrumaik összehasonlítása alapján azonosítottuk.

2.a MI-IR spektruma alapján elsőként azonosítottuk a tiofulminsavat (HCNS), amelyet 1,2,5-tiadiazol fotolízisével Ar- és Kr-mátrixokban állítottunk elő. Felvettük a HCNS MI-UV spektrumát is. A mátrix fotolízisét követő hőkezeléssel előállítottuk és azonosítottuk a HCNS...HCN komplexet.

2.b Szubsztituált 1,2,5-tiadiazolok fotolízisével nitril-szulfidokat állítottunk elő, és felvettük ezek MI-IR és MI-UV spektrumát. Ezek közül az FCNS, a ClCNS és az NCCNS új, korábban ismeretlen molekula, míg a CH₃CNS esetében az irodalmi spektroszkópai információkat sikerült jelentősen kiegészíteni.

2.c Az FCNS esetében megfigyeltük, hogy a nyíltláncú molekula 365 nm-es fotolízis hatására gyűrűt zár, szubsztituált tiazirin, FC(NS) keletkezik. Az FC(NS) pedig 254 nm-es fénnel – FCN + S disszociáció mellett – FCNS-é alakítható vissza. Kvantumkémiai számításokkal rámutattunk, hogy ez a fotoizomerizáció az FCNS és az FC(NS) alap- és első két gerjesztett állapotai által alkotott három kónikus metszáson keresztül játszódik le.

2.d A 3,5-dikloro-1,2,4-tiadiazol fotolízisét a többi szubsztituált 1,2,4-tiadiazoléhoz képest bonyolultabbnak találtuk. A fotolízis elején, több reakciótermék mellett, ClCNS is keletkezik, de ez a fotolízis során gyorsan tovább bomlik ClCN-re és kénatomra. A termékek között azonosítottuk a ClNCS-t, amely szintén új, irodalomból nem ismert molekula, továbbá az NCCNS-t is. Ugyanezeket a termékeket a 3-kloro-1,2,5-tiadiazol fotolízistermékei között is azonosítottuk. Ebben az esetben HCl képződése is megfigyelhető volt, amely azt mutatja, hogy az NCCNS HCl-eliminációval keletkezik.

2.e A HCNS előállításának analógiájára előállítottuk, és MI-IR, valamint MI-UV spektrumuk alapján azonosítottuk a szelenafulminsavat (HCNSe). Korábban erről a vegyületről nem sikerült MI-IR spektrumot felvenni, az UV spektrum alapján történt azonosítása pedig nem volt meggyőző erejű.

2.f Szubsztituált 1,2,4-szelanadiazolok fotolízisével előállítottuk, és MI-IR, valamint MI-UV spektrumuk alapján azonosítottuk a CH₃CNSe-t és az NCCNSe-t. Míg az előbbi molekula

esetében megerősítettük a korábbi, nem meggyőző erejű, UV spektrum alapján történt azonosítást, addig az NCCNSe egy olyan molekula, amelyet korábban nem ismeretek.

2.g AgNCSe és HBr reakciójával reprodukáltuk a reaktív HNCSe előállítását. A korábbinál lényegesen jobb minőségű MI-IR spektrumunk lehetővé tette az asszignáció kiegészítését, megbízhatóan azonosítottunk több kombinációs sávot. Elsőként felvettük a vegyület MI-UV spektrumát, illetve elsőként azonosítottuk a DNCSe két rezgési átmenetét. A HNCSe fotolízisével a prekursor egy korábban nem ismert izomerét, a HSeNC-t állítottuk elő. Számításokkal megmutattuk, hogy a negyedik, még nem azonosított kis energiájú nyíltláncú izomert Raman spektroszkópiával lehetne kimutatni.

2.h I₂ és AgNCS, illetve I₂ és AgNCSe reakciójával NCSSCN-t és NCSeSeCN-t állítottunk elő. Az előbbi molekula esetében a korábbiaktól jobb minőségű MI-IR és MI-Raman spektrumokat vettünk fel, valamint közöltük a molekula MI-UV spektrumát. Az utóbbi molekula esetében elsőként közöltünk MI-IR és MI-UV spektrumokat. A vegyületek fotolízisével előállítottuk, és spektrumaik elemzésével azonosítottuk a korábban ismeretlen SCNNCS, SCNSCN, valamint SeCNSeCN izomereket.

2.i Vizsgáltuk az *n*-propil-nitrit és az *i*-propil-nitrit fotolízisét Ar-mátrixban. Az *i*-propil-nitrit esetében azonosítottuk a reakció-köztitermék *i*-propoxigyök legintenzívebb sávjait.

2.j Vizsgáltuk a benzol, a toluol, az *o*-, a *m*- és a *p*-xilol UV-lézerfotolízisét Ar-mátrixban. Megmutattuk, hogy a fotolízis során arilgyökök is képződnek. O₂-t is tartalmazó mátrixok hőkezelésével ezek tovább alakíthatók peroxigyökökké. Megfigyeltük azt is, hogy az O₂-tartalmú mátrixok esetében az O₂-koncentráció növelésével egyre kisebb az aromásvegyületek fotolízisének határfoka. Ezért a peroxigyökök előállításához célszerűbb nem az Ar-mátrixba keverni az O₂-t, hanem az aromásvegyület-tartalmú Ar- és tiszta O₂-rétegeket egymásra leválasztani.

3. Vizsgáltuk biomolekulák konformer- és tautomereloszlását, elektrongerjesztéseit, fotolízisét és a biomolekulák komplexálódását. Ezen a területen elért legfontosabb eredményeink a következők:

3.a Megerősítettük, hogy alacsony hőmérsékletű inert mátrixban a glicinnek három konformere, a **ttt/Ip**, a **ccc/IIn** és a **tct/IIIp** van jelen. Megmutattuk, hogy az O–H nyújtási rezgés első felharmonikusának konformerszelektív NIR-lézer-besugárzásával nagyon hatékonyan ki lehet váltani a **ttt/Ip** → **tct/IIIp** és a **tct/IIIp** → **ccc/IIn**, valamint kevésbé, de viszonylag hatékonyan a **ccc/IIn** → **tct/IIIp** (és a **ccc/IIn** → **ttt/Ip**) átalakulást. A **ttt/Ip** konformer besugárzásával egy – még 10 K-en is – rövid élettartamú konformert (**ttc/VIp**)

állítottunk elő. A glicin és a glicin- d_3 molekula fenti négy konformerének átmeneteit asszignáltuk Ar-, Kr-, Xe- és N_2 -mátrixokban is.

3.b Szelektív NIR-lézer-besugárzással megerősítettük az alanin **I** és a **IIa** konformereinek asszignációját Ar-mátrixban, valamint asszignáltuk e két konformer átmeneteit Kr- és N_2 -mátrixokban is. Egy korábbi munkát cáfolva megmutattuk, hogy a **IIIa** és a **IIIb** nincs jelen a 8 K-en, vagy magasabb hőmérsékletben kifagyasztott mátrixban. NIR-lézer-besugárzással előállítottuk a rövid élettartamú **VI**-os konformert, és asszignáltuk az IR spektrumát Ar-, Kr- és N_2 -mátrixokban.

3.c Szelektív NIR-lézer-besugárzásos módszerrel a cisztein öt stabil (**I**-es, **II**-es, és **III**-as gerinckonformációjú), és egy (**VI**-os gerinckonformációjú) rövid élettartamú konformerét azonosítottuk Ar-, Kr- és N_2 -mátrixokban, és asszignáltuk ezek rezgési átmeneteit. (Korábbi mátrixizolációs IR méréssel csak az **I**-es és a **II**-es konformerek csoportjait tudták elkülöníteni, egyedi konformereket nem tudtak asszignálni. A MW spektroszkópiával azonosított hat konformerből öt megegyezik az általunk azonosított konformerrel, a rövid élettartamú konformert azonban nem tudták megfigyelni MW spektroszkópiával.)

3.d A 213,5–240 nm-es UV tartományban vizsgáltuk a glicin fotolízisét Ar-mátrixban. Megállapítottuk, hogy a CO_2 -kilépés a fő csatorna. Egyértelműen kimutattuk a reakció másik termékét, a metil-amint, amely az általunk vizsgált hullámhosszakon nem bomlik tovább. Azonosítottunk egy másik bomlási csatornát is, amelyben vízkilépés mellett amino-ketén keletkezik.

3.e A korábbinál jobb minőségű MI-IR spektrumokat vettünk fel az Ac-Gly-NHMe és az Ac-L-Ala-NHMe modellpeptidekről. A spektrumok újraasszignálásával az Ac-Gly-NHMe három (β_{DL} , γ_L és δ_L), valamint az Ac-L-Ala-NHMe két konformerét ($\beta_{L(D)}$ és γ_L) azonosítottuk. Felvettük Ac-L-Ala-NHMe MI-VCD spektrumát is. Megmutattuk, hogy a $\beta_{L(D)}$ konformer amid I sávjai nem robosztusak. Ezt leszámítva az amid I tartományban mért MI-VCD és a számított VCD spektrumok jó egyezést mutatnak, megerősítik a MI-IR spektrumok asszignációját.

3.f Felvettük az Ac-L-Pro-NH $_2$ MI-IR és MI-VCD spektrumát. A spektrumok analízisével megmutattuk, hogy a mátrixban (és így gázfázisban is) egy domináns *transz*-konformer van, a $\tau\gamma_L^+$. A *cisz*-konformerek közül a $c\alpha_L^+$ nyomnyi mennyiségben fordul elő, míg a $\tau\gamma_L^-$ konformer, amelyik csak a gyűrű vetődésében különbözik a $\tau\gamma_L^+$ -tól, annak ellenére nincs jelen a mátrixban, hogy a számítások ~14% populációt becsülnek erre a konformerre. Ezt az

ellentmondást azzal lehet feloldani, hogy kifagyasztás közben a τ_L^- konformer – az alacsony konformációs gáton keresztül – a τ_L^+ konformerbe alakul.

3.g Felvettük és elemeztük az Ac- β -HGly-NHMe és az Ac- β -HAla-NHMe MI-IR spektrumait. Az előbbi esetében kettő, az utóbbinál három konformert azonosítottunk Ar- és Kr-mátrixokban.

3.h Felvettük és elemeztük az Ac- β^3 -HPro-NHMe IR és VCD spektrumait Ar- és Kr-mátrixokban, valamint diklórmétán, deuterált acetonitril és deuterált dimetil-szulfoxid oldószerekben. Az inert mátrixokban négy konformert azonosítottunk. Ezek közül az egyik, hozzávetőleg 10%-ban jelenlevő konformerben az amidcsoportnak *cisz*-szerkezete van. Megmutattuk, hogy még kis dipólusmomentumú oldószerben is a *cisz*-konformer a domináns, és ennek aránya még nagyobb az oldószer polaritásának növekedésével. Azaz – a várakozásokkal ellentétben – a β^3 -HPro nagy dipólusmomentumú oldószerekben, így biológiai mátrixokban nem alakít ki pszeudo- β -, illetve pszeudo- γ -kanyarokat, ugyanakkor kiváló *cisz*-peptid építőelem.

3.i Kétféle Ac-ACBA-NHMe és kétféle Ac-(ACBA)₂-NHMe β -modellpeptid szerkezetét vizsgáltuk (ACBA: aminociklobután-1-karbonsav). A *cisz*-(*R,S*)-Ac-ACBA-NHMe és a *transz*-(*S,S*)-Ac-ACBA-NHMe esetében megbízhatóan azonosítottunk két-két konformert Ar- és Kr-mátrixokban. Az Ac-(ACBA)₂-NHMe modellvegyületek vizsgálata során leszűrt legfontosabb módszertani konklúzió az volt, hogy ekkora méretű és ilyen komplexitású molekulák esetében már elérjük a MI-IR spektroszkópia „konformációs felbontásának” határát. Ugyan mindkét modellvegyület esetében 2–2 konformert biztosan azonosítottunk, de a további konformerek ((*S,R,S,S*)-Ac-(ACBA)₂-NHMe esetében további két, az (*S,S,S,R*)-Ac-(ACBA)₂-NHMe esetében pedig egy konformer) jelenlétét csak a számítások alapján valószínűsítettük. Várakozásaink szerint a NIR-lézer-besugárzással kombinált MI-IR spektroszkópia ebben, és az ehhez hasonló esetekben is növelheti a „konformációs felbontást”.

3.j Az Ac-Gly-NHMe komplexeit MI-IR spektroszkópiával, míg az Ac-L-Ala-NHMe és az Ac-L-Pro-NH₂ vízzel alkotott komplexeit MI-IR és MI-VCD spektroszkópiával vizsgáltuk. Megmutattuk, hogy elsősorban a β_L konformer komplexálódik, a komplexálódás során pedig jelentős térszerkezeti változás megy végbe. A komplexben a modellpeptid $\gamma_{L=D}$ (illetve γ_L) konformerhez hasonló szerkezetet vesz fel. Megfigyeltük az ún. kiralitástranszfer (vagy indukált kiralitás) jelenségét, azaz azt, hogy a komplexálódott akirális víz hajlítási rezgései is megjelennek a MI-VCD spektrumban.

3.k Felvettük a citozin MI-IR és MI-UV spektrumát. Az IR spektrumok és számítások segítségével a korábbiaknál precízebb izomerarányokat határoztunk meg. Megmutattuk, hogy – a korábbi gyakorlattal ellentétben – a gázfázisú vagy az inert közegben izolált citozin UV spektrumának megértéséhez és szimulációjához mindhárom tautomert figyelembe kell venni.

4. A NIR-lézer-besugárzással előállított nagyenergiájú konformerek alagúthatással történő átalakulást vizsgáltuk alacsonyhőmérsékletű mátrixokban. Ezek közül a legfontosabb eredmények:

4.a A 2-klór-propionsav példáján megmutattuk, hogy a NIR-lézer-besugárzás hatására olyan szerkezetű *cisz*-konformerek is képződhetnek, amelyek a merev mátrixüreg miatt nem relaxálódnak a szabad molekula potenciális felületéhez tartozó minimumba. Megmutattuk azt is, hogy – a korábbi példákhoz hasonlóan ebben az esetben is – az alagúthatással történő visszaalakulás sebessége nagymértékben függ a mátrixüregtől. Portugál kollégákkal egy időben, de egymástól függetlenül kísérletileg kimutattuk, hogy egyes esetekben – így a *cisz*-2-klór-propionsav esetében is – az alagúthatással történő visszaalakulás sebessége egyszerű egyexponenciális lecsengéstől lényegesen eltérő, diszperiós kinetikát mutat.

4.b Megmutattuk, hogy a glicin **VI**-os gerinckonformációjú aminosavak alagúthatással alacsonyabb energiájú konformerekbe alakulnak át. Megmértük a glicin, alanin és fenilalanin megfelelő konformereinek felezési idejét Ar-, Kr-, (Xe-) és N₂-mátrixokban, valamint a cisztein és szerin megfelelő konformereinek felezési idejét N₂-mátrixokban. A rövid felezési idő választ ad arra, hogy eddig ezeket a konformereket miért nem észlelték. A gátmagasságokra történt számításaink alapján elmondható az is, hogy azok a konformerek, amelyek csak a C–C–N–H vagy a C–C–S–H torziós koordinátában különböznek egy kisebb energiájú konformertől, alagúthatással még gyorsabban átalakulnak az alacsonyabb energiájú konformerbe. Ez a konklúzió összhangot teremt a korábbi, egymásnak ellentmondani látszó kísérleti és elméleti eredmények között, megmagyarázza, hogy egyes konformereket miért nem lehet azonosítani mátrixizolációs spektroszkópiával.

Publikációk és publikációs statisztika

Impakt faktorok összege:	176,1
Hivatkozások száma:	1111
Független hivatkozások száma:	626
Hirsch-index:	20
(2013. november 15.)	

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények címét kézzel szedtem.

A. Nemzetközi referált folyóiratokban megjelent közlemények

1. [G. Tarczay](#), A. G. Császár, W. Klopper, V. Szalay, W. D. Allen, H. F. Schaefer, III
The Barrier to Linearity of Water
J. Chem. Phys. 110, 11971 (1999)
Impakt faktor: 3,289 Hivatkozások: 58 Független hivatkozások: 25
2. G. Schultz, Á. Szabados, [G. Tarczay](#), K. Zauer
Molecular Structure of 1,2,4,5-tetracyano-benzene from Gas Phase Electron Diffraction and Theoretical Calculations
Struct. Chem. 10, 149 (1999)
Impakt faktor: 0,458 Hivatkozások: 6 Független hivatkozások: 6
3. Z. Szlávik, G. Tárkányi, [G. Tarczay](#), Á. Gömöry, J. Rábai
Synthesis of 3-perfluoroalkyl-propyl Esters of L-(+)-tartaric Acid
J. Fluorine Chem. 98, 83 (1999)
Impakt faktor: 0,701 Hivatkozások: 20 Független hivatkozások: 9
4. P. Perjési, T. Nusser, [G. Tarczay](#), P. Sohár
E-2-Benzylidene Benzocycloalkanones. Synthesis, Stereostructure and NMR Spectroscopic Investigation
J. Mol. Struct. 479, 21 (1999)
Impakt faktor: 0,868 Hivatkozások: 20 Független hivatkozások: 3
5. [G. Tarczay](#), K. Vékey, K. Ludányi, P. Perjési, P. Sohár
E-2-Benzylidene benzocycloalkanones II. IR and Mass Spectrometric Investigation
J. Mol. Struct. 520, 97 (2000)
Impakt faktor: 0,849 Hivatkozások: 2 Független hivatkozások: 1
6. [G. Tarczay](#), A. G. Császár, M. L. Leininger, W. Klopper
The Barrier to Linearity of Hydrogen Sulphide
Chem. Phys. Lett. 322, 119 (2000)
Impakt faktor: 2,364 Hivatkozások: 30 Független hivatkozások: 16
7. [G. Tarczay](#), G. Vass, G. Magyarfalvi, L. Szepes
He(I) Photoelectron Spectroscopy and Electronic Structure of Alkylolithium Clusters
Organometallics 19, 3925 (2000)
Impakt faktor: 3,169 Hivatkozások: 8 Független hivatkozások: 6
8. P. Pyykkö, K. G. Dyall, A. G. Császár, [G. Tarczay](#), Oleg L. Polyansky, J. Tennyson
Estimation of Lamb Shift Effects for Molecules. Application to the Rotation-vibration Spectra of Water
Phys. Rev. A 63, 024502 (2001)
Impakt faktor: 2,810 Hivatkozások: 64 Független hivatkozások: 30

9. Z. Szlávik, G. Tárkányi, Á. Gömör, [G. Tarczay](#), J. Rábai
 Convenient Syntheses and Characterization of Fluorophilic Perfluorooctyl-propyl Amines and Ab Initio Calculations of Proton Affinities of Related Model Compounds
J. Fluorine Chem. 108, 7 (2001)
 Impakt faktor: 1,063 Hivatkozások: 29 Független hivatkozások: 15

10. W. Klopper, C. C. M. Samson, [G. Tarczay](#), A. G. Császár
 Equilibrium Inversion Barrier of NH₃ from Extrapolated Coupled-cluster Pair Energies
J. Comput. Chem. 22, 1306 (2001)
 Impakt faktor: 2,766 Hivatkozások: 41 Független hivatkozások: 32

11. [G. Tarczay](#), A. G. Császár, Oleg L. Polyansky, J. Tennyson
 Ab Initio Rovibrational Spectroscopy of Hydrogen Sulphide
J. Chem. Phys. 115, 1229 (2001)
 Impakt faktor: 3,147 Hivatkozások: 26 Független hivatkozások: 15

12. H. M. Quiney, P. Barletta, [G. Tarczay](#), A. G. Császár, Oleg L. Polyansky, J. Tennyson
 Two-electron Relativistic Corrections to the Potential Energy Hypersurface and Vibration-rotation Levels of Water
Chem. Phys. Lett. 344, 413 (2001)
 Impakt faktor: 2,364 Hivatkozások: 35 Független hivatkozások: 14

13. [G. Tarczay](#), A. G. Császár, W. Klopper, H. M. Quiney
 Anatomy of Relativistic Energy Corrections in Light Molecular Systems
Mol. Phys. 99, 1769 (2001)
 Impakt faktor: 1,735 Hivatkozások: 84 Független hivatkozások: 44

14. S. Ullrich, [G. Tarczay](#), X. Tong, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs
 A ZEKE Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Study of the of the Cis- and Trans- Isomers of Formanilide: Characterizing the Cationic Amide Bond?
Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 5450 (2001)
 Impakt faktor: 1,787 Hivatkozások: 28 Független hivatkozások: 19

15. S. Ullrich, [G. Tarczay](#), K. Müller-Dethlefs
 A REMPI and ZEKE Spectroscopic Study of the Phenol·Kr and Phenol·Xe van der Waals Complexes
J. Phys. Chem. A 106, 1496 (2002)
 Impakt faktor: 2,765 Hivatkozások: 18 Független hivatkozások: 16

16. S. Ullrich, [G. Tarczay](#), X. Tong, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs
 ZEKE Photoelectron Spectroscopy of the Cis- and Trans- Isomers of the Aromatic Amide, Formanilide
Angew. Chem. Int. Ed. 41, 166 (2002)
 Impakt faktor: 7,671 Hivatkozások: 33 Független hivatkozások: 18

17. S. Ullrich, [G. Tarczay](#), X. Tong, Mark S. Ford, C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs
 A REMPI and ZEKE Spectroscopic Study of the Trans-formanilide·argon van der Waals Cluster
Chem. Phys. Lett. 351, 121 (2002)
 Impakt faktor: 2,526 Hivatkozások: 6 Független hivatkozások: 1

18. S. Ullrich, X. Tong, [G. Tarczay](#), C. E. H. Dessent, K. Müller-Dethlefs
 Hydration of a Cationic Amide Group A ZEKE Spectroscopic Study of Trans-formanilide·Water
Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 2897 (2002)
 Impakt faktor: 1,838 Hivatkozások: 10 Független hivatkozások: 6

19. G. Vass, [G. Tarczay](#), G. Magyarfalvi, A. Bödi, L. Szepes
HeI Photoelectron Spectroscopy of Trialkylaluminum and Dialkylalane Compounds and their Oligomers
Organometallics 21, 2751 (2002)
Impakt faktor: 3,215 Hivatkozások: 5 Független hivatkozások: 5
20. J. M. Gonzales, C. Pak, R. S. Cox., W. D. Allen, H. F. Schaefer, III, A. G. Császár, [G. Tarczay](#)
Definitive Ab Initio Studies of Model S_N2 Reactions $CH_3X + F^-$ ($X=F, Cl, CN, OH, SH, NH_2, PH_2$)
Chem. Eur. J. 9, 2173 (2003)
Impakt faktor: 4,353 Hivatkozások: 104 Független hivatkozások: 62
21. S. Gopalakrishnan, C. C. Carter, L. Zu, V. Stakhursky, [G. Tarczay](#), T. A. Miller
Rotationally Resolved B-X Electronic Spectra of Both Conformers of the 1-Propoxy Radical
J. Chem. Phys. 118, 4954 (2003)
Impakt faktor: 2,950 Hivatkozások: 24 Független hivatkozások: 5
22. M. L. Liu, C. L. Lee, A. Bezant, [G. Tarczay](#), R. J. Clark, T. A. Miller, B. C. Chang,
Dispersed Fluorescence Spectra of the CCl_2 A-X Vibronic Bands
Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 1352 (2003)
Impakt faktor: 1,959 Hivatkozások: 28 Független hivatkozások: 22
23. [G. Tarczay](#), S. Gopalakrishnan, T. A. Miller
Theoretical Prediction of Spectroscopic Constants of 1-alkoxy Radicals
J. Mol. Spectrosc. 220, 276 (2003)
Impakt faktor: 1,395 Hivatkozások: 24 Független hivatkozások: 14
24. L. Zu, J. Liu, [G. Tarczay](#), P. Dupré, T. A. Miller
Jet-cooled Laser Spectroscopy of the Cyclohexoxy Radical
J. Chem. Phys. 120, 10579 (2004)
Impakt faktor: 3,105 Hivatkozások: 7 Független hivatkozások: 3
25. J. Jin, I. Sioutis, [G. Tarczay](#), A. Bezant, S. Gopalakrishnan, T. A. Miller
Dispersed Fluorescence Spectroscopy of Primary and Secondary Alkoxy Radicals
J. Chem. Phys. 121, 11780 (2004)
Impakt faktor: 3,105 Hivatkozások: 14 Független hivatkozások: 9
26. [G. Tarczay](#), S. J. Zalyubovsky, T. A. Miller
Conformational Analysis of the 1- and 2-Propyl Peroxy Radicals
Chem. Phys. Lett. 406, 81 (2005)
Impakt faktor: 2,438 Hivatkozások: 20 Független hivatkozások: 7
27. [G. Tarczay](#), T. A. Miller, G. Czakó, A. G. Császár
Accurate ab initio determination of spectroscopic and thermochemical properties of mono- and dichlorocarbenes
Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 2881 (2005)
Impakt faktor: 2,519 Hivatkozások: 32 Független hivatkozások: 28
28. Z. Kolos, D. Knausz, J. Rohonczy, E. Vass, [G. Tarczay](#), G. Pongor
On the use of empirically corrected theoretical procedures in preparative chemistry: Synthesis, spectroscopic and theoretical studies on 1,3-bis(trimethylsilyl)benzimidazol-2-one
Chem. Phys. 318, 191 (2005)
Impakt faktor: 1,934 Hivatkozások: 2 Független hivatkozások: 0
29. [G. Tarczay](#), G. Magyarfalvi, E. Vass
Towards the Determination of the Absolute configuration of Complex Molecular Systems: Matrix Isolation Vibrational Circular Dichroism Study of (R)-2-Amino-1-propanol
Angew. Chem. Int. Ed. 45, 1775 (2006)
Impakt faktor: 10,232 Hivatkozások: 38 Független hivatkozások: 31

30. E. Mátyus, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Conformers and Photochemistry of Propyl Nitrites: A Matrix Isolation Study](#)
J. Phys. Chem. A 111, 450 (2007)
Impakt faktor: 2,918 Hivatkozások: 12 Független hivatkozások: 6

31. P. Rupper, E. N. Sharp, [G. Tarczay](#), T. A. Miller
Investigation of Ethyl Peroxy Radical Conformers via Cavity Ringdown Spectroscopy of the A-X Electronic Transition
J. Phys. Chem. A 111, 832 (2007)
Impakt faktor: 2,918 Hivatkozások: 18 Független hivatkozások: 5

32. G. Pohl, A. Perczel, G. Magyarfalvi, E. Vass, [G. Tarczay](#)
[A Matrix Isolation Study on Ac-Gly-NHMe and Ac-L-Ala-NHMe, the Simplest Chiral and Achiral Building Blocks of Peptides and Proteins](#)
Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 4698 (2007)
Impakt faktor: 3,343 Hivatkozások: 32 Független hivatkozások: 20

33. G. Pohl, A. Perczel, G. Magyarfalvi, E. Vass, [G. Tarczay](#)
[A Matrix Isolation Study on the Least Flexible Natural Amino Acid Diamide, Ac-L-Pro-NH₂, a Frequent Structural Element of \$\beta\$ - and \$\gamma\$ -turns of Peptides and Proteins](#)
Tetrahedron 64, 2126 (2008)
Impakt faktor: 2,897 Hivatkozások: 14 Független hivatkozások: 7

34. V. Stakhursky, I. Sioutis, [G. Tarczay](#), T. A. Miller
Computational Investigation of the Jahn-Teller Effect in the Ground and Excited States of the Tropyli Radical, Part I: Theoretical Calculation of Spectroscopically Observable Parameters
J. Chem. Phys. 128, 084310 (2008)
Impakt faktor: 3,149 Hivatkozások: 4 Független hivatkozások: 3

35. I. Sioutis, V. Stakhursky, [G. Tarczay](#), T. A. Miller
Experimental Investigation of the Jahn-Teller Effect in the Ground and Excited States of the Tropyli Radical, Part II: Vibrational Analysis of the A-X Electronic Transition
J. Chem. Phys. 128, 084311 (2008)
Impakt faktor: 3,149 Hivatkozások: 6 Független hivatkozások: 5

36. [G. Tarczay](#), S. Góbi, G. Magyarfalvi, E. Vass
[Model Peptide - Water Complexes in Ar Matrix: Complexation Induced Conformation Change and Chirality Transfer](#)
Vibrational Spectroscopy (invited article, Prominent Young Vibrational Spectroscopists issue) 50, 21 (2009)
Impakt faktor: 1,931 Hivatkozások: 13 Független hivatkozások: 7

37. T. Pasinszki, M. Krebsz, G. Bazsó, [G. Tarczay](#)
[First Isolation and Spectroscopic Observation of HCNS](#)
Chem. Eur. J. 15, 6100 (2009)
Impakt faktor: 5,382 Hivatkozások: 9 Független hivatkozások: 4

38. T. Beke, C. Somlai, G. Magyarfalvi, A. Perczel, [G. Tarczay](#)
[Chiral and achiral conformational building units of \$\beta\$ -peptides: A matrix isolation conformational study on Ac- \$\beta\$ -Ala-NHMe and Ac- \$\beta\$ -HAla-NHMe](#)
J. Phys. Chem. B 113, 7918 (2009)
Impakt faktor: 3,471 Hivatkozások: 9 Független hivatkozások: 7

39. T. Pasinszki, G. Bazsó, M. Krebsz, [G. Tarczay](#)
[A matrix isolation and computational study of the \[C, N, F, S\] isomers](#)
Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 9458 (2009)
Impakt faktor: 4,116 Hivatkozások: 7 Független hivatkozások: 3

40. [G. Tarczay](#), P. G. Szalay, J. Gauss
First-Principles Calculation of Electron Spin-Rotation Tensors
J. Phys. Chem. A 114, 9246 (2010)
Impakt faktor: 2,732 Hivatkozások: 6 Független hivatkozások: 6
41. S. Góbi, K. Knapp, E. Vass, Z. Majer, G. Magyarfalvi, M. Hollósi, [G. Tarczay](#)
[Is \$\beta\$ -homo-proline a pseudo- \$\gamma\$ -turn forming element of \$\beta\$ -peptides? An IR and VCD spectroscopic study on Ac- \$\beta\$ -HPro-NHMe in cryogenic matrices and solutions](#)
Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 13603 (2010)
Impakt faktor: 3,453 Hivatkozások: 8 Független hivatkozások: 4
42. M. Krebsz, B. Hajgató, G. Bazsó, [G. Tarczay](#), T. Pasinszki
[Structure, Stability, and Generation of CH₃CNS](#)
Australian J. Chem. 63, 1686 (2010)
Impakt faktor: 1,681 Hivatkozások: 5 Független hivatkozások: 3
43. G. Bazsó, [G. Tarczay](#), G. Fogarasi, P. G. Szalay
[Tautomers of cytosine and their excited electronic states: a matrix isolation spectroscopic and quantum chemical study](#)
Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 6799 (2011)
Impakt faktor: 3,573 Hivatkozások: 17 Független hivatkozások: 14
44. S. Góbi, E. Vass, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Effects of strong and weak hydrogen bond formation on VCD spectra: a case study of 2-chloropropionic acid](#)
Phys. Chem. Chem. Phys. (Weak Hydrogen Bonds - Strong Effects? Special Issue) 13, 13972 (2011)
Impakt faktor: 3,573 Hivatkozások: 10 Független hivatkozások: 8
45. C. Fábri, T. Szidarovszky, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Gas-Phase and Ar-Matrix SQM Scaling Factors for Various DFT Functionals with Basis Sets Including Polarization and Diffuse Functions](#)
J. Phys. Chem. A 115, 4640 (2011)
Impakt faktor: 2,946 Hivatkozások: 13 Független hivatkozások: 7
46. G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#), E. Vass
[Vibrational Circular Dichroism](#)
Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 1, 403 (2011)
Impakt faktor: nincs megh. Hivatkozások: 15 Független hivatkozások: 12
47. M. Krebsz, G. Májusi, B. Pacsai, [G. Tarczay](#), T. Pasinszki
[Generation and Spectroscopic Identification of Selenofulminic Acid and Its Methyl and Cyano Derivatives \(XCNSe, X=H, CH₃, NC\)](#)
Chem. Eur. J. 18, 2646 (2012)
Impakt faktor: 5,831 Hivatkozások: 1 Független hivatkozások: 0
48. Z. Szekrényes, K. Kamarás, [G. Tarczay](#), A. Llanes-Pallas, T. Marangoni, M. Prato, D. Bonifazi, J. Björk, F. Hanke, M. Persson
Melting of Hydrogen Bonds in Uracil Derivatives Probed by Infrared Spectroscopy and ab Initio Molecular Dynamics
J. Phys. Chem. B 116, 4626 (2012)
Impakt faktor: 3,607 Hivatkozások: 3 Független hivatkozások: 2
49. G. Bazsó, S. Góbi, [G. Tarczay](#)
[Near-Infrared Radiation Induced Conformational Change and Hydrogen Atom Tunneling of 2-Chloropropionic Acid in Low-Temperature Ar Matrix](#)
J. Phys. Chem. A 116, 4823 (2012)
Impakt faktor: 2,771 Hivatkozások: 5 Független hivatkozások: 3

50. G. Bazsó, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Near-Infrared Laser Induced Conformational Change and UV Laser Photolysis of Glycine in Low-Temperature Matrices: Observation of a Short-Lived Conformer](#)
J. Mol. Struct. (Light-Induced Processes in Cryogenic Matrices Special Issue) 1025, 33 (2012)
 Impakt faktor: 1,404 Hivatkozások: 10 Független hivatkozások: 5
51. T. Vörös, G. Bazsó, [G. Tarczay](#), T. Pasinszki
[Matrix-Isolation Spectroscopic and Computational Study of \[2C, 2N, 2S\] Isomers](#)
J. Mol. Struct. (Light-Induced Processes in Cryogenic Matrices Special Issue) 1025, 117 (2012)
 Impakt faktor: 1,404 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
52. G. Bazsó, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Tunneling Lifetime of the ttc/Vlp Conformer of Glycine in Low-Temperature Matrices](#)
J. Phys. Chem. A 116, 10539 (2012)
 Impakt faktor: 2,771 Hivatkozások: 10 Független hivatkozások: 8
53. G. Bazsó, E. E. Najbauer, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Near-Infrared Laser Induced Conformational Change of Alanine in Low-Temperature Matrices and the Tunneling Lifetime of Its Conformer VI](#)
J. Phys. Chem. A 117, 1952 (2013)
 Impakt faktor: 2,771 Hivatkozások: 6 Független hivatkozások: 5
54. G. Pohl, E. Gorrea, V. Branchadell, R. M. Ortuno, A. Perczel, [G. Tarczay](#)
[Foldamers of \$\beta\$ -Peptides: conformational preference of peptides formed by rigid building blocks. The first MI-IR spectra of a triamid nanosystem](#)
Amino Acids 45, 957 (2013)
 Impakt faktor: 3,914 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
55. T. Vörös, G. Bazsó, [G. Tarczay](#)
[Matrix Isolation and Computational Study of the \[H, C, N, Se\] Isomers](#)
J. Phys. Chem. A, nyomtatásban
 Impakt faktor: 2,771 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
56. B. Botka, M. E. Füstös, H. M. Tóháti, K. Németh, G. Klupp, Z. Szekrényes, D. Kocsis, M. Utczás, E. Székely, T. Váczi, [G. Tarczay](#), R. Hackl, T. W. Chamberlain, A. N. Khlobystov, K. Kamarás
[Interactions and chemical transformations of coronene inside and outside carbon nanotubes](#)
Small, nyomtatásban
 Impakt faktor: 7,823 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
57. T. Pasinszki, M. Krebsz, [G. Tarczay](#), C. Wentrup
[Photolysis of Dimethylcarbamoyl Azide in Argon Matrix: Spectroscopic Identification of Dimethylamino Isocyanate and 1,1-Dimethyldiazene](#)
J. Org. Chem., nyomtatásban
 Impakt faktor: 4,564 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
58. M. Krebsz, [G. Tarczay](#), T. Pasinszki
[Generation and Spectroscopic Identification of ClCNS, ClNCS, and NCCNS](#)
Chem. Eur. J., nyomtatásban
 Impakt faktor: 5,831 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
59. A. Tajti, L. A. Mück, Á. L. Farkas, M. Krebsz, T. Pasinszki, G. Tarczay, P. G. Szalay
[Unraveling the photoisomerization mechanism of FCNS \$\rightleftharpoons\$ FC\(NS\)](#)
Phys. Chem. Chem. Phys., beküldve
 Impakt faktor: 3,829 Hivatkozások: 0 Független hivatkozások: 0
60. E. Najbauer, G. Bazsó, S. Góbi, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[Exploring the Conformational Space of Cysteine by Matrix Isolation Spectroscopy Combined with Near-Infrared Laser Induced Conformational Change](#)
 beküldés előtt

B. Angolnyelvű összefoglalók és könyvfejezetek

1. L. Szepes, [G. Tarczay](#)
High Energy Spectroscopy: Photoelectron Spectrometers,
fejezet J. C. Lindon, G. E. Tranter, John L. Holmes (Szerk.) *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* c. könyvben,
1. kiadás Academic Press Ltd, UK, 1999; 2. kiadás Elsevier 2010; 3. kiadás Elsevier 2014.
Hivatkozások: 1 Független hivatkozások: 1
2. A. G. Császár, [G. Tarczay](#), M. L. Leininger, Oleg L. Polyansky, J. Tennyson, W. D. Allen
Dream or Reality Complete Basis Set Full Configuration Interaction Potential Energy
Hypersurfaces,
chapter J. Demaison and K. Sarka (Eds.) *Spectroscopy from Space*, NATO ARW Series C,
Kluwer, Dordrecht, 2001.
Hivatkozások: 60 Független hivatkozások: 19

C. Magyar nyelvű összefoglalók és könyvfejezetek

1. [G. Tarczay](#), L. Szepes
Fémorganikus vegyületek spektroszkópiája és szerkezetkutatása,
fejezet F. Faigl, L. Kollár, A. Kotschy, L. Szepes *Szerves fémvegyületek kémiája* c. tankönyvben,
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001.
2. G. Bazsó, G. Magyarfalvi, [G. Tarczay](#)
[A mátrixizolációs technika: molekulakomplektől reaktív gyökökig](#)
Magyar Kémiai Folyóirat 112, 137 (2006)
3. I. P. Csonka, B. Sztáray, [G. Tarczay](#), G. Vass, L. Szepes
Szerves fémvegyületek és molekulakompleksek tanulmányozása fotoionizációs módszerekkel
Magyar Kémiai Folyóirat 113, 7 (2007)
4. G. Bazsó, S. Góbi, G. Magyarfalvi, G. Zügner, A. Demeter, T. Turányi, S. Dóbbé, [G. Tarczay](#)
[Az ELTE TTK Lézerlaboratóriuma: Első eredmények és kutatási perspektívák](#)
Magyar Kémiai Folyóirat 118, 65 (2012)
5. M. Krebsz, G. Bazsó, B. Pacsai, G. Májusi, [G. Tarczay](#), T. Pasinszki
[Nitril-szulfidok és nitril-szelenidek előállítása és spektroszkópai jellemzése mátrixizolációs technikával](#)
Magyar Kémiai Folyóirat 118, 72 (2012)
6. [G. Tarczay](#), E. Vass, S. Góbi, G. Magyarfalvi
[Rezgési optikai aktivitás – Abszolút konfiguráció és konformáció meghatározása](#)
Magyar Kémiai Folyóirat 119, 53 (2013)
7. [G. Tarczay](#)
Rezgési spektroszkópai módszerek
fejezet Sohár Pál (szerk.) *A gyógyszerkutatás műszeres módszerei* c. könyvben, kézirat beküldve

D. Népszerűsítő közlemények

1. [G. Tarczay](#)
A fémkompleksek szerkezetéről
Középiskolai Kémiai Lapok 31, 8 (2004)
2. J. Orgoványi, [G. Tarczay](#)
Ahol a madár sem járt: A csillagközi tér kémiája
Középiskolai Kémiai Lapok 34, 351 (2007)

3. V. Tamás, [G. Tarcsay](#)
A „lusta”, a „rejtett” és társaik – nemesgázok és vegyületeik előállítása
Középiskolai Kémiai Lapok 40, 73 (2013)

E. Meghívott előadóként tartott plenáris előadások nemzetközi konferenciákon

1. [Biomolecules and Their Complexes in Low-Temperature Matrices](#)
Physics & Chemistry of Matrix Isolated Species, Gordon Research Conference, 2009, Oxford, UK. (plenary lecture, invited speaker)
2. [Biomolecules in inert matrices: Limitations and perspectives](#)
Matrix 2011, 2011,
Vancouver, Canada ('chair's remarks' lecture, invited speaker)
3. [Generation, chemistry and spectroscopy of \[X, C, N, Y\] species \(X=H, F, CH₃, NC, Cl; Y=S, Se\)](#)
Matrix 2011, 2011,
Vancouver, Canada (plenary lecture, invited speaker)
4. [NIR Laser induced and spontaneous conformational changes by H-atom tunneling of amino acids in low-temperature matrices](#)
Chemistry and Physics at Low Temperatures, 2013,
Jyväskylä, Finland (plenary lecture, invited speaker)

Irodalomjegyzék

- ¹ E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 1943.
- ² I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques: A Practical Approach (Practical Approach in Chemistry)*, Oxford University Press, **1998**.
- ³ S. Cradock, A. J. Hinchcliff *Matrix Isolation: A Technique for the Study of Reactive Inorganic Species*, Cambridge University Press, **2011**.
- ⁴ H. W. Rohrs, C. T. Wickham-Jones, G. B. Ellison, D. Berry, B. M. Argrow *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, 66, 2430.
- ⁵ D. W. Kohn, H. Clauberg, P. Chen *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 68, 4003.
- ⁶ J. Liebig *Ann. Chim.* **1823**, 24, 294.
- ⁷ J. L. Gay-Lussac, J. Liebig *Ann. Chim.* **1824**, 25, 285.
- ⁸ J. Liebig *Ann. Chim.* **1826**, 33, 207.
- ⁹ F. Wöhler *Ann. Phys. Chem.* **1824**, 1, 117.
- ¹⁰ F. Wöhler *Ann. Phys. Chem.* **1825**, 5, 385.
- ¹¹ R. M. Paton *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 33.
- ¹² C. Wentrup, P. Kambouris *Chem. Rev.* **1991**, 91, 363.
- ¹³ S. Kanemasa *Sci. Synthesis* **2004**, 19, 17.
- ¹⁴ M. Krebsz, T. Pasinszki *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 1734.
- ¹⁵ B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts Jr *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, **1999**.
- ¹⁶ J. J. Orlando, G. S. Tyndall, T. J. Wallington *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4657.
- ¹⁷ M. Wierzejewska, J. Moc *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11209.
- ¹⁸ V. Ruck, H. Steinmetz *Z. Anorg. Chem.* **1912**, 77, 51.
- ¹⁹ J. R. Durig, D. W. Wertz *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 3069.
- ²⁰ R. Kewley, K. V. L. N. Sastry, M. Winnewisser *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, 10, 418.
- ²¹ C. I. Beard, B. P. Dailey *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1437.
- ²² G. C. Dousmanis, T. M. Sanders, C. H. Townes, H. J. Zeiger *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1416.
- ²³ M. Wierzejewska, Z. Mielke *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 349, 227.
- ²⁴ P. Kambouris, M. Plisnier, R. Flammang, J. K. Terlouw, C. Wentrup *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1487.
- ²⁵ P. Gerbaux, Y. V. Haverbeke, R. Flammang, M. W. Wong, C. Wentrup *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6970.
- ²⁶ T. Pasinszki, T. Kárpáti, N. P. C. Westwood *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6258.
- ²⁷ T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- ²⁸ D. E. Woon, T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2975.
- ²⁹ T. H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- ³⁰ R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
- ³¹ D. E. Woon, T. H. Dunning Jr. *Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358.
- ³² K. Satoshi, M. Takayanagi, M. Nakata *J. Mol. Struct.* **1997**, 413, 365.
- ³³ B. E. Wurfel, G. C. Pimentel *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 223, 301.
- ³⁴ S. Brünken, Z. Yu, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, A. Belloche, K. M. Menten *Abstracts of OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy* **2008**.
- ³⁵ S. Brünken, Z. Yu, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus *Astrophys. J.* **2009**, 706, 1588.
- ³⁶ M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. T. Muckle, J. L. Neill, B. H. Pate, S. Thorwirth, S. Brünken, A. Belloche, L. Verheyen, K. M. Menten, A. J. Remijan *Abstracts of OSU International Symposium on Molecular Spectroscopy* **2009**.
- ³⁷ M. A. Frerking, R. A. Linke, P. Thaddeus *Astrophys. J.* **1979**, 234, L143.
- ³⁸ D. T. Halfen, L. M. Ziurys, S. Brünken, C. A. Gottlieb, M. C. McCarthy, P. Thaddeus *Astrophys. J.* **2009**, 702, L124.
- ³⁹ R. Flammang, P. Gerbaux, E. H. Mørkved, M. W. Wong, C. Wentrup *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17452.
- ⁴⁰ N. Harrit, A. Holm, I. R. Dunkin, M. Poliakoff, J. J. Turner *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, II, 1227.
- ⁴¹ A. D. Becke *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- ⁴² C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- ⁴³ A. Holm, N. Harrit, I. Trabjerg *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1978**, 746.
- ⁴⁴ P. G. Szalay, T. Mueller, G. Gidofalvi, H. Lischka, R. Shepard *Chem. Rev.* **2012**, 112, 108–181.
- ⁴⁵ J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan *Int. J. Quant. Chem.* **1977**, 12, 149.
- ⁴⁶ J. F. Stanton, R. J. Bartlett *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 7029.
- ⁴⁷ J. F. Stanton, J. Gauss *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4695.
- ⁴⁸ L. A. Ramos, S. E. Ulic, R. M. Romano, M. F. Erben, C. W. Lehmann, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, C. O. Della Vedova *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11142.

- ⁴⁹ J. Jacobs, H. Willner and G. Pawelke *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5793.
- ⁵⁰ D. E. Milligan, M. E. Jacox *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 278.
- ⁵¹ V. Berghof, M. Martins, B. Schmidt, N. Schwentner *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 9364.
- ⁵² T. Shimanouchi *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 6, 993.
- ⁵³ T. C. DeVore *J. Mol. Struct.* **1987**, 162, 287.
- ⁵⁴ P. Li, L. K. Wong, W. Y. Fan *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 380, 117.
- ⁵⁵ T. Nagata, T. Kondow, Y. Ozaki, K. Kuchitsu *Chem. Phys.* **1981**, 57, 45.
- ⁵⁶ W. S. Felps, K. Rupnik, S. P. McGlynn *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 639.
- ⁵⁷ R. E. Connors, J. L. Roebber, K. Weiss *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 5011.
- ⁵⁸ K. Toyota, I. Mayumi, M. Ehara, M. J. Frisch, and H. Nakatsuji *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 730.
- ⁵⁹ G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 094107.
- ⁶⁰ D. J. Sheery, D. Britton *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2263.
- ⁶¹ B. M. Landsberg *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 60, 265.
- ⁶² J. Vogt, M. Winnewisser *Ber. Bunsen-Ges.* **1984**, 88, 439.
- ⁶³ J. Vogt, M. Winnewisser *Ber. Bunsen-Ges.* **1984**, 88, 444.
- ⁶⁴ C. L. Pedersen, N. Harrit, M. Poliakoff, I. Dunkin *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31, 848.
- ⁶⁵ A. M. Mebel, A. Luna, M. C. Lin, K. Morokuma *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6439.
- ⁶⁶ W. A. Sharpley, G. B. Bacskey *J. Chem. Phys.* **1999**, 103, 6624.
- ⁶⁷ M. S. Schuurman, S. R. Muir, W. D. Allen, H. F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 11586.
- ⁶⁸ D. H. Fairbrother, D. LaBrake, E. Weitz *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18848.
- ⁶⁹ J. G. Phillips *Astrophys. J.* **1973**, 180, 617.
- ⁷⁰ P. Gerbaux, R. Flammang, E. H. Morkved, M. W. Wong, C. Wentrup *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 533.
- ⁷¹ P. Gerbaux, R. Flammang, E. H. Morkved, M. W. Wong, C. Wentrup *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 9021.
- ⁷² C. L. Pedersen, N. Hacker *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 3981.
- ⁷³ H. S. Kim, K. Kim *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, 13, 520.
- ⁷⁴ T. Pasinszki *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1411.
- ⁷⁵ A. Schulz, T. M. Klapötke *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4791.
- ⁷⁶ G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1696.
- ⁷⁷ Ch. Grundmann *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 2, 260.
- ⁷⁸ Ch. Grundmann, V. Mini, J. M. Dean, H.-D. Frommelt *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 687, 191.
- ⁷⁹ G. Maier, J. H. Teles *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 155.
- ⁸⁰ T. Pasinszki, N. P. C. Westwood *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8425.
- ⁸¹ B. Guo, T. Pasinszki, N. P. C. Westwood, P. F. Bernath *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 3335.
- ⁸² E. Söderbäck *Liebigs. Ann. Chem.* **1919**, 419, 21.
- ⁸³ F. Seel, D. Wesemann *Chem. Ber.* **1953**, 86, 1107.
- ⁸⁴ F. Seel, D. Wesemann *Chem. Ber.* **1955**, 88, 1747.
- ⁸⁵ F. Cataldo *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1997**, 7, 35.
- ⁸⁶ C. J. Burchell, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, K. Tersago, C. Van Alsenoy, F. Blockhuys *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 710.
- ⁸⁷ F. Fehér, H. Weber *Chem. Ber.* **1958**, 91, 642.
- ⁸⁸ R. G. R. Bacon, R. S. Irwin *J. Chem. Soc.* **1958**, 778.
- ⁸⁹ M. J. Nelson, D. E. Pullin *J. Chem. Soc.* **1960**, 604.
- ⁹⁰ C. E. Vanderzee, A. S. Quist *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1239.
- ⁹¹ C. Milne, J. Milne *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 1889.
- ⁹² F. Cataldo *Polyhedron* **2000**, 19, 681.
- ⁹³ C. J. Burchell, P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, K. Tersago, C. V. Alsenoy, F. Blockhuys *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 710.
- ⁹⁴ T. C. Devore *J. Mol. Struct.* **1987**, 162, 287.
- ⁹⁵ D. C. Frost, C. Kirby, W. M. Lau, C. B. Macdonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 69, 1.
- ⁹⁶ A. J. Barnes, S. Suzuki, in: W. F. Murphy (Ed.) *Proceedings of the 7th International Conference Raman Spectroscopy*, Ottawa, **1980**, 186.
- ⁹⁷ E. E. Aynsley, N. N. Greenwood, M. J. Sprague *J. Chem. Soc.* **1964**, 704.
- ⁹⁸ A. V. Friderichsen, J. G. Radziszewski, M. R. Nimlos, P. R. Winter, D. C. Dayton, D. E. David, G. B. Ellison *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1977.
- ⁹⁹ J. G. Radziszewski, J. Waluk, P. Kaszynski, J. Spanget-Larsen *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6730.
- ¹⁰⁰ C. J. M. Wheelless, X. Zhou, R. Liu *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12488.
- ¹⁰¹ G. Kaupp *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 243.
- ¹⁰² J. E. Kent, P. J. Harman, M. F. O'Dwyer *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 2726.

- ¹⁰³ S. Nandi, S. J. Blanksby, X. Zhang, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, G. B. Ellison *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7547.
- ¹⁰⁴ E. B. Jochnowitz, X. Zhang, M. R. Nimlos, B. A. Flowers, J. F. Stanton, G. B. Ellison *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 1498.
- ¹⁰⁵ D. W. Schlosser, F. Devlin, K. Jalkanen, P. J. Stephens *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 88, 286.
- ¹⁰⁶ D. O. Henderson, P. L. Polavarapu *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7110.
- ¹⁰⁷ D. Searles, E. Nagy-Felsobuki *Ab initio variational calculations of molecular vibrational-rotational spectra*, Springer-Verlag, **1993**.
- ¹⁰⁸ J. Tennyson *Wiley Interdiscip. Rev. Comp. Mol. Sci.* **2012**, 2, 698.
- ¹⁰⁹ H. H. Nielsen *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 90.
- ¹¹⁰ D. A. Clabo Jr., W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer III. *Chem. Phys.* **1988**, 123, 187.
- ¹¹¹ W. D. Allen, Y. Yamaguchi, A. G. Császár, D. A. Clabo Jr., R. B. Remington, H. F. Schaefer III. *Chem. Phys.* **1990**, 145, 427.
- ¹¹² A. Willetts, N. Handy, W. Green, D. Jayatilaka *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5608.
- ¹¹³ V. Barone, J. Bloino, C. A. Guido, F. Lipparini *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 496, 157.
- ¹¹⁴ R. L. Redington *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 7332.
- ¹¹⁵ L. M. Raff *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7459.
- ¹¹⁶ Z. Bihary, G. M. Chaban, R. B. Gerber *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 5521.
- ¹¹⁷ G. Liu, X. Zhang *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, 807, 179.
- ¹¹⁸ G. Liu, T. He *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, 817, 55.
- ¹¹⁹ P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, A. Vargha *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7037.
- ¹²⁰ G. Rauhut, P. Pulay *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3093.
- ¹²¹ P. Pulay *J. Mol. Struct.* **1995**, 347, 293.
- ¹²² J. Baker, A. A. Jarzecki, P. Pulay *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1412.
- ¹²³ F. Kalincák, G. Pongor *Spectrochim. Acta A* **2002**, 58, 999.
- ¹²⁴ P. Borowski, A. Drzewiecka, M. Fernández-Gómez, M. P. Fernández-Liencre, T. P. Ruiz *Vibr. Spectrosc.* **2010**, 52, 16.
- ¹²⁵ W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257.
- ¹²⁶ M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654.
- ¹²⁷ T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer *J. Comput. Chem.* **1983**, 4, 294.
- ¹²⁸ R. Krishnam, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- ¹²⁹ P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 499.
- ¹³⁰ Y. Zhao, D. G. Truhlar *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 215.
- ¹³¹ Y. Zhao, D. G. Truhlar *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157.
- ¹³² J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- ¹³³ J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.
- ¹³⁴ J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671; Erratum: **1993**, 48, 4978.
- ¹³⁵ J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533; Erratum: **1998**, 57, 14999.
- ¹³⁶ J. J. Wilke, M. C. Lind, H. F. Schaefer III, A. G. Császár, W. D. Allen *J. Chem. Theo. Comp.* **2009**, 5, 1511.
- ¹³⁷ S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- ¹³⁸ J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2999.
- ¹³⁹ L. A. Nafie *Vibrational Optical Activity: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, **2011**.
- ¹⁴⁰ L. D. Barron *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, **2004**.
- ¹⁴¹ K. J. Jalkanen, S. Suhai *Chem. Phys.* **1996**, 208, 81.
- ¹⁴² V. P. Nicu, E. J. Baerends *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 6107.
- ¹⁴³ S. Góbi, G. Magyarfalvi *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 16130.
- ¹⁴⁴ R. Fausto, C. Cacula, M. L. Duarte *J. Mol. Struct.* **2000**, 550–551, 365.
- ¹⁴⁵ N. T. Cheok, P. Bour, T. A. Keiderling *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7061.
- ¹⁴⁶ X. Qu, M. Citra, N. Ragunathan, T. B. Freedman, L. A. Nafie *Proceedings of the 9th International Conference on Fourier Transform Spectroscopy, SPIE* **1993**, 2089, 142.
- ¹⁴⁷ J. Sadlej, J. Cz. Dobrowolski, J. E. Rode *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1478.
- ¹⁴⁸ C. Merten, Y. Xu *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2073.
- ¹⁴⁹ C. Merten, Y. Xu *ChemPhysChem* **2013**, 14, 213.
- ¹⁵⁰ I. D. Reva, A. J. L. Jesus, M. T. S. Rosado, R. Fausto, M. E. Eusébio, J. S. Redinha *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5339.
- ¹⁵¹ A. J. Barnes *J. Mol. Struct.* **1984**, 113, 161.

- ¹⁵² D. H. Levy *Science* **1981**, 214, 4518.
- ¹⁵³ R. Fausto (Ed.) *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, NATO ASI Series, Kluwer, **1996**.
- ¹⁵⁴ P. Felder, Hs. H. Günthard *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 66, 283.
- ¹⁵⁵ P. Felder, Hs. H. Günthard *Chem. Phys.* **1982**, 60, 9.
- ¹⁵⁶ V. Vidya, K. Sankaran, K. S. Viswanathan *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 113.
- ¹⁵⁷ V. Vidya, K. Sankaran, K. Sundarajan, K. S. Viswanathan *J. Mol. Struct.* **1999**, 476, 97.
- ¹⁵⁸ V. Venkatesan, K. Sundarajan, K. S. Viswanathan *Spectrochim. Acta A* **2002**, 58, 467.
- ¹⁵⁹ V. Venkatesan, K. Sundarajan, K. S. Viswanathan *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7707.
- ¹⁶⁰ K. Sankaran, V. Vidya, K. S. Viswanathan, L. George, S. Singh *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 2944.
- ¹⁶¹ S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 296, 329.
- ¹⁶² F. Ito, T. Nakanga, Y. Futami, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 185.
- ¹⁶³ Y. Futami, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 357, 209.
- ¹⁶⁴ Y. Futami, S. Kudoh, F. Ito, T. Nakanaga, M. Nakata *J. Mol. Struct.* **2004**, 690, 9.
- ¹⁶⁵ S. Kudoh, K. Onoda, M. Takayanagi, M. Nakata *J. Mol. Struct.* **2000**, 524, 61.
- ¹⁶⁶ H. Frei, G. C. Pimentel *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1985**, 36, 491.
- ¹⁶⁷ J. Nieminen, J. Murto, M. Räsänen *Spectrochimica Acta A*, **1991**, 47, 1495.
- ¹⁶⁸ A. Aspiala, T. Lotta, J. Murto, M. Räsänen *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 4183.
- ¹⁶⁹ S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata, T. Ishibashi, M. Tasumi *J. Mol. Struct.* **1999**, 479, 41.
- ¹⁷⁰ M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11715.
- ¹⁷¹ L. Khriachtchev, E. Maçôas, M. Pettersson, M. Räsänen *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10994.
- ¹⁷² M. Pettersson, E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, J. Lundell, R. Fausto, M. Räsänen *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9095.
- ¹⁷³ E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, J. Juselius, R. Fausto, M. Räsänen *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11765.
- ¹⁷⁴ M. Pettersson, E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, R. Fausto, M. Räsänen *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4058.
- ¹⁷⁵ E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, J. Lundell, R. Fausto, M. Räsänen *Vib. Spectrosc.* **2004**, 34, 73.
- ¹⁷⁶ E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto, M. Räsänen *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 743.
- ¹⁷⁷ K. Marushkevich, L. Khriachtchev, M. Räsänen *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 241102.
- ¹⁷⁸ K. Marushkevich, L. Khriachtchev, M. Räsänen *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5748.
- ¹⁷⁹ K. Marushkevich, M. Räsänen, L. Khriachtchev *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10584.
- ¹⁸⁰ S. Lopes, A. V. Domanskaya, R. Fausto, M. Räsänen, L. Khriachtchev *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 144507.
- ¹⁸¹ E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto, M. Räsänen *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16188.
- ¹⁸² E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, R. Fausto, M. Räsänen *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3380.
- ¹⁸³ E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, M. Pettersson, R. Fausto; M. Räsänen *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 1331.
- ¹⁸⁴ E. M. S. Maçôas, L. Khriachtchev, Pettersson, R. Fausto, M. Räsänen *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 3617.
- ¹⁸⁵ E. Isoniemi, L. Khriachtchev, M. Makkonen, M. Räsänen *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 11479.
- ¹⁸⁶ I. D. Reva, M. J. Nowak, L. Lapinski, R. Fausto *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 064511.
- ¹⁸⁷ M. Shmilovits-Ofir, Y. Millerza, R. B. Gerber *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 8715.
- ¹⁸⁸ S. Nishino, M. Nakata *J. Mol. Struct.* **2008**, 875, 520.
- ¹⁸⁹ M. S. de Vries, P. Hobza *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 585.
- ¹⁹⁰ T. R. Rizzo, J. A. Stearns, O. V. Boyarkin *Int. Rev. Phys. Chem.* **2009**, 28, 481.
- ¹⁹¹ A. M. Shaw *Astrochemistry: From Astronomy to Astrobiology*, Wiley **2006**
- ¹⁹² Y. Grenie, J. C. Lassegues, C. Garrigou-Lagrange *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 2980.
- ¹⁹³ Y. Grenie, C. Garrigou-Lagrange *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 41, 240.
- ¹⁹⁴ I. D. Reva, A. M. Plokhhotnichenko, S. G. Stepanian, A. Yu. Ivanov, E. D. Radchenko, G. G. Sheina, Yu. P. Blagoi *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 141; Erratum: *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 617.
- ¹⁹⁵ S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, M. T. S. Rosado, M. L. T. S. Duarte, R. Fausto, L. Adamowicz *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1041.
- ¹⁹⁶ A. Yu. Ivanov, A. M. Plokhhotnichenko, V. Izvekov, G. G. Sheina, Yu. P. Blagoi *J. Mol. Struct.* **1997**, 408–409, 459.
- ¹⁹⁷ A. Yu. Ivanov, G. Sheina, Yu. P. Blagoi *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, 55, 219.
- ¹⁹⁸ F. Huisken, O. Werhahn, A. Yu. Ivanov, S. A. Krasnokutski *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2978.
- ¹⁹⁹ R. Ramaekers, J. Pajak, B. Lambie, G. Maesa *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 4182.
- ²⁰⁰ C. Espinoza, J. Szczepanski, M. Vala, N. C. Polfer *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 5919.
- ²⁰¹ M. T. S. Rosado, M. L. R. S. Duarte, R. Fausto, *J. Mol. Struct.* **1997**, 410–411, 343.
- ²⁰² S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, L. Adamowicz *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4623.

- ²⁰³ B. Lambie, R. Ramaekers, G. Maes *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, 59, 1387.
- ²⁰⁴ S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, L. Adamowicz *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4404.
- ²⁰⁵ G. G. Sheina, E. D. Radchenko, A. Yu. Ivanov, S. G. Stepanian, Yu. P. Blagoi *Zh. Fiz. Khim.* **1988**, 62, 985.
- ²⁰⁶ B. Boeckx, G. Maes *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 3247.
- ²⁰⁷ I. D. Reva, S. G. Stepanian, A. Plokhonichenko, E. D. Radchenko, G. Sheina, Yu. P. Blagoi *J. Mol. Struct.* **1994**, 318, 1.
- ²⁰⁸ S. G. Stepanian, I. D. Reva, E. D. Radchenko, L. Adamowicz *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10664.
- ²⁰⁹ B. Lambie, R. Ramaekers, G. Maes *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10426.
- ²¹⁰ S. Jarmelo, L. Lapinski, M. J. Nowak, P. R. Carey, R. Fausto *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 5689.
- ²¹¹ S. Jarmelo, I. D. Reva, M. Rozenberg, P. R. Carey, R. Fausto *Vib. Spectr.* **2006**, 41, 73.
- ²¹² A. Kaczor, I. D. Reva, L. M. Proniewicz, R. Fausto *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2360.
- ²¹³ R. Ramaekers, J. Pajak, M. Rospenk, G. Maes *Spectrochim. Acta Part A* **2005**, 61, 1347.
- ²¹⁴ A. Kaczor, I. D. Reva, L. M. Proniewicz, R. Fausto *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2957.
- ²¹⁵ J. C. Dobrowolski, M. H. Jamróz, R. Kołos, J. E. Rode, J. Sadlej *ChemPhysChem* **2007**, 8, 1085.
- ²¹⁶ B. Boeckx, G. Maes *Biophys. Chem.* **2012**, 165, 62.
- ²¹⁷ B. Boeckx, G. Maes *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 12441.
- ²¹⁸ P. D. Godfrey, R. D. Brown, F. M. Rodgers *J. Mol. Struct.* **1996**, 376, 65.
- ²¹⁹ S. Vishveshwara, J. A. Pople *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2422.
- ²²⁰ M. Ramek, V. K. W. Cheng, R. F. Frey, S. Q. Newton, L. Schäfer *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1991**, 235, 1.
- ²²¹ J. H. Jensen, M. S. Gordon *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7917.
- ²²² D. Yu, D. A. Armstrong, A. Rauk *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 1762.
- ²²³ R. F. Frey, J. Coffin, S. Q. Newton, M. Ramek, V. K. W. Cheng, F. A. Momany, L. Schäfer *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5369.
- ²²⁴ A. G. Császár *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9568.
- ²²⁵ C. H. Hu, M. Shen, H. F. Schaefer III *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2923.
- ²²⁶ F. Lelj, C. Adamo, V. Barone *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 230, 189.
- ²²⁷ S. Hoyau, G. Ohanessian *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2016.
- ²²⁸ V. Barone, C. Adamo, F. Lelj *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 364.
- ²²⁹ D. Yu, A. Rauk, D. A. Armstrong *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1789.
- ²³⁰ A. G. Császár, *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 141.
- ²³¹ M. Kieninger, S. Suhai, O. N. Venturab *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, 433, 193.
- ²³² L. F. Pacios, O. Galvez, P. C. Gomez *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5232.
- ²³³ O. Bludský, J. Chocholoušová, J. Vacek, F. Huiskens, P. Hobza *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 4629.
- ²³⁴ T. F. Miller III, D. C. Clary *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2563.
- ²³⁵ H.-W. Ke, L. Rao, X. Xu, Y.-J. Yan *J. Theor. Comput. Chem.* **2008**, 7, 889.
- ²³⁶ R. M. Balabin *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479, 195.
- ²³⁷ R. A. Cormanich, L. C. Ducati, R. Rittner *Chem. Phys.* **2011**, 387, 85.
- ²³⁸ H. Kayi, R. I. Kaiser, J. D. Head *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 15774.
- ²³⁹ M. Lattalais, F. Pauzat, J. Pilmé, Y. Ellinger, C. Ceccarelli *Astron. Astrophys.* **2011**, 532, A39.
- ²⁴⁰ W. D. Allen, A. L. L. East, A. G. Császár, in: J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, H. Oberhammer (Eds.), *Structures, Conformations of Non-Rigid Molecules*, Kluwer, Dordrecht, **1993**.
- ²⁴¹ A. G. Császár, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9751.
- ²⁴² R. D. Brown, P. D. Godfrey, J. W. V. Storey, M. P. Bassez *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 547.
- ²⁴³ R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, 72, 372.
- ²⁴⁴ H. L. Sellers, L. Schäfer *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7728.
- ²⁴⁵ R. D. Suenram, F. J. Lovas *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7180.
- ²⁴⁶ F. J. Lovas, Y. Kawashima, J.-U. Grabow, R. D. Suenram, G. T. Freser, E. Hirota *Astrophys. J.* **1995**, 455, 201.
- ²⁴⁷ P. D. Godfrey, R. D. Brown *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2019.
- ²⁴⁸ S. J. McGlone, P. S. Elmes, R. D. Brown, P. D. Godfrey *J. Mol. Struct.* **1999**, 485–486, 225.
- ²⁴⁹ K. Iijima, K. Tanaka, S. Onuma *J. Mol. Struct.* **1991**, 246, 257.
- ²⁵⁰ T. F. Miller III, D. C. Clary, A. J. H. M. Meijer *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244323.
- ²⁵¹ R. Linder, K. Seefeld, A. Vavra, K. Kleiner, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 453, 1.
- ²⁵² R. M. Balabin *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 20.
- ²⁵³ R. M. Balabin *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 99.
- ²⁵⁴ V. Barone, M. Biczysko, J. Bloino, C. Puzzarini *Phys Chem Chem Phys.* **2013**, 15, 1358.
- ²⁵⁵ M. Cao, S. Q. Newton, J. Pranata, L. Schäfer *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, 332, 251.
- ²⁵⁶ A. G. Császár *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3541.

- 257 H. M. Jaeger, H. F. Schaefer III, J. Demaison, A. G. Császár, W. D. Allen *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 3066.
- 258 R. M. Balabin *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 965, 15.
- 259 R. A. Cormanich, L. C. Ducati, R. Rittner *J. Mol. Struct.* **2012**, 1014, 12.
- 260 K. Iijima, B. Beagley *J. Mol. Struct.* **1991**, 248, 133.
- 261 K. Iijima, M. Nakano *J. Mol. Struct.* **1999**, 485–486, 255.
- 262 P. D. Godfrey, S. Firth, L. D. Hatherley, R. D. Brown, A. P. Pierlot *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9687.
- 263 S. Blanco, A. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11675.
- 264 Y. Hirata, S. Kubota, S. Watanabe, T. Momose, K. Kawaguchi *J. Mol. Spectrosc.* **2008**, 251, 314.
- 265 H. Farrokhpour, F. Fathi, A. Naves De Brito *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 7004.
- 266 R. M. Balabin *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 5980.
- 267 M. Head-Gordon, J. A. Pople, M. J. Frisch *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 153, 503.
- 268 L. Schäfer, K. Siam, V. J. Klimkowski, J. D. Ewbank *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, 204, 361.
- 269 P. Tarakeswar, S. Manogaran *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, 305, 205.
- 270 P. Tarakeswar, S. Manogaran *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 925.
- 271 S. Gronert, R. A. J. O'Hair *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2071.
- 272 M. Noguera, L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, J. Bertran, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, 537, 307.
- 273 M. Pecul *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 1.
- 274 R. Maul, F. Ortmann, M. Preuss, K. Hannewald, F. Bechstedt *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 1817.
- 275 R. Maul, M. Preuss, F. Ortmann, K. Hannewald, F. Bechstedt *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4370.
- 276 J. Cz. Dobrowolski, J. E. Rode, E. Sadlej *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2007**, 810, 129.
- 277 A. Fernandez-Ramos, E. Cabaleiro-Lago, J. M. Hermida-Ramon, E. Martinez-Nunez, A. Pena-Gallego *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2010**, 498, 191.
- 278 M. E. Sanz, S. Blanco, J. C. López, J. L. Alonso *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6216.
- 279 P. Ehrenfreund, P. Bernstein, J. P. Dworkin, S. A. Sandford, L. J. Allamandola *Astrophys. J.* **2001**, 550, L95.
- 280 I. L. ten Kate, J. R.C. Garrya, Z. Peetersa, B. Foingc, P. Ehrenfreund *Planetary and Space Science* **2006**, 54, 296.
- 281 G. E. Orzechowska, J. D. Goguen, P. V. Johnson, A. Tsapin, I. Kanik *Icarus* **2007**, 187, 584.
- 282 A. F. Lago, L. H. Coutinho, R. R. T. Marinho, A. N. de Brito, G. G. B. de Souza *Chem. Phys.* **2004**, 307, 9.
- 283 S. Pilling, D. P. P. Andrade, E. M. do Nascimento, R. R. T. Marinho, H. M. Boechat-Roberty, L. H. de Coutinho, G. G. B. de Souza, R. B. de Castilho, R. L. Cavasso-Filho, A. F. Lago, A. N. de Brito *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* **2011**, 411, 2214.
- 284 A. M. Ferreira-Rodriguesa, M. G. P. Homem, A. N. de Brito, C. R. Ponciano, E. F. da Silveira *Int. J. Mass. Spectrom.* **2011**, 306, 77.
- 285 M. Schwell, H.-W. Joachims, H. Baumgartel, F. Dulieu, S. Leach *Plan. Space Sci.* **2006**, 54, 1073.
- 286 E. Muchová, P. Slavíček, A. L. Sobolewski, P. Hobza *J Phys Chem A* **2007**, 111, 5259.
- 287 Y. Grenie, J.-C. Lassegues, C. Garrigou-Lagrange *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 2980.
- 288 I. M. Ginzburg *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, 52, 1635.
- 289 F. R. Maxfield, S. J. Leach, E. R. Stimson, S. P. Powers, H. A. Scheraga *Biopolymers* **1979**, 18, 2507.
- 290 C. I. Jose, A. A. Bealhekar, M. S. Agashe *Biopolymers* **1987**, 26, 1315.
- 291 W. J. Wedemeyer, E. Welker, H. A. Scheraga *Biochemistry* **2002**, 41, 14637.
- 292 S. Mizushima, T. Shimanouchi, M. Tsuboi, T. Sugita, K. Kurosaki, N. Mataga, R. Souda *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4639.
- 293 M. Tsuboi, T. Shimanouchi, S. Mizushima *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 1406.
- 294 M. Avignon, P. V. Huong, J. Lascombe, M. Marraud, J. Neel *Biopolymers* **1969**, 8, 69.
- 295 V. Madison, J. Schellman *Biopolymers* **1970**, 9, 65.
- 296 V. Madison, J. Schellman *Biopolymers* **1969**, 9, 511.
- 297 E. R. Stimson, S. S. Zimmerman, H. A. Scheraga *Macromolecules* **1977**, 10, 1049.
- 298 Y. Koyama, H. Uchida, S. Oyama, T. Iwaki, K. Harada *Biopolymers* **1977**, 16, 1795.
- 299 V. Madison, K. D. Kopple *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4855.
- 300 G.-B. Liang, C. J. Rito, S. H. Gellman *Biopolymers* **1992**, 32, 293.
- 301 M. Akiyama T. Phtani Y. Furuta, E. Watanabe *Spectrochim. Acta* **1994**, 50A, 1675.
- 302 M. Miyazawa, K. Inouye, T. Hayakawa, Y. Kyogoku, H. Sugeta *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 644.
- 303 K.-K. Lee, S. Hahn, K.-I. Oh, J.-S. Choi, C. Joo, H. Lee, H. Han, M. Cho *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 18834.
- 304 K.-I. Oh, J. Han, K.-K. Lee, S. Hahn, H. Han, M. Cho *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13355.
- 305 V. Madison, N. G. Delaney *Biopolymers* **1983**, 22, 869.
- 306 M. C. Asplund, M. T. Zanni, R. M. Hochstrasser *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2000**, 97, 8219.
- 307 M. T. Zanni, N.-H. Ge, Y. S. Kim, R. M. Hochstrasser *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, 98, 11265.
- 308 M. T. Zanni, S. Gnanakaran, J. Stenger, R. M. Hochstrasser *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 6520.

- 309 N.-H. Ge, M. T. Zanni, R. M. Hochstrasser *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 962.
- 310 I. V. Rubtsov, R. M. Hochstrasser *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9165.
- 311 I. V. Rubtsov, J. Wang, R. M. Hochstrasser *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3384.
- 312 J. Park, R. M. Hochstrasser *Chem. Phys.* **2006**, 323, 78.
- 313 S. Sul, D. Karauskaj, Y. Jiang, N.-H. Ge *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19891.
- 314 D. A. Torchia *Macromolecules* **1971**, 4, 440.
- 315 D. E. Dorman, F. A. Bovey *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2379.
- 316 T. Higashimija, M. Tasumi, T. Miyazawa *Biopolymers* **1977**, 16, 1259.
- 317 I. Z. Siemion, B. Picur *Biophys. Chem.* **1988**, 31, 71.
- 318 C. M. Taylor, R. Hardre P. J. B. Edwards J. H. Park *Org. Lett.* **2003**, 5, 4413.
- 319 J. Frackenpohl, P. I. Arvidsson, J. V. Schreiber, D. Seebach *ChemBioChem* **2001**, 2, 445.
- 320 T. Hintermann, D. Seebach *Chimia* **1997**, 51, 244.
- 321 D. Seebach, M. Albert, P. I. Arvidsson, M. Rueping, J. V. Schreiber *Chimia* **2001**, 55, 345.
- 322 E. E. Baquero, W. H. James, S. H. Choi, S. H. Gellman, T. S. Zwier *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4784.
- 323 E. E. Baquero, W. H. James, S. H. Choi, S. H. Gellman, T. S. Zwier *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4795.
- 324 J. Cz. Dobrowolski, M. H. Jamróz, R. Kolos, J. E. Rode, J. Sadlej *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2042.
- 325 T. Beke, I. G. Csizmadia, A. Perczel *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 285.
- 326 E. Torres, E. Gorrea, K. K. Burusco, E. Da Silva, P. Nolis, F. Rúa, S. Bousset, I. Díez-Pérez, S. Dannenberg, S. Izquierdo, E. Giral, C. Jaime, V. Branchadell, R. M. Ortuño *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 564.
- 327 C. Fernandes, S. Faure, E. Pereira, V. Théry, V. Declerck, R. Guillot, D. J. Aitken *Org. Lett.* **2010**, 12, 3606.
- 328 E. Torres, E. Gorrea, E. Da Silva, P. Nolis, V. Branchadell, R. M. Ortuño *Org. Lett.* **2009**, 11, 2301.
- 329 W. G. Han, K. J. Jalkanen, M. Elstner, S. Suhai *J. Chem. Phys. B* **1998**, 102, 2587.
- 330 T. Bürgi, A. Vargas, A. Baiker *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1596.
- 331 M. Losada, Y. J. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3127.
- 332 E. Debie, L. Jaspers, P. Bultinck, W. Herrebout, B. Van Der Veken *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 450, 426.
- 333 J. D. Watson, F. H. C. Crick *Nature* **1953**, 171, 964.
- 334 M. K. Shukla, L. Leszczynski *J. Biomolecular Structure & Dynamics* **2007**, 25, 93.
- 335 C. E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1977.
- 336 J. Cadet, M. Berger *Int. J. Radiat. Biol.* **1985**, 47, 127.
- 337 G. Fogarasi *J. Mol. Struct.* **1997**, 413–414, 271.
- 338 G. Fogarasi *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1381.
- 339 S. A. Trygubenko, T. V. Bogdan, M. Rueda, M. Orozco, F. J. Luque, J. Sponer, P. Slavicek, P. Hobza *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4192.
- 340 Z. B. Yang, M. T. Rodgers *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2749.
- 341 J. K. Wolken, C. Yao, F. Turecek, M. J. Polce, C. Wesdemiotis *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, 267, 30.
- 342 D. Kosenkov, Y. Kholod, L. Gorb, O. Shishkin, D. M. Hovorun, M. Mons, J. Leszczynski *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6140.
- 343 O. Kostko, K. Bravaya, A. Krylov, M. Ahmed *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 2860.
- 344 R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. McNaughton, A. P. Pierlot *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2308.
- 345 I. Pena, V. Vaquero, J. L. Alonso and J. C. López *64th International Symposium on Molecular Spectroscopy, The Ohio State University, Columbus, Ohio (USA), June 22–26 2009*, Lecture TA02.
- 346 E. D. Radchenko, G. G. Sheina, N. A. Smorygo, Yu. P. Blagoi *J. Mol. Struct.* **1984**, 116, 387.
- 347 M. Szczesniak, K. Szczepaniak, J. S. Kwiatkowski, K. KuBulat, W. B. Person *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8319.
- 348 M. J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara *Spectrochimica Acta* **1989**, 45A, 229.
- 349 L. Lapinski, M. J. Nowak, I. Reva, H. Rostkowska, R. Fausto *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 9615.
- 350 F. Dong, R. E. Miller *Science* **2002**, 298, 1227.
- 351 M. Y. Choi, F. Dong, R. E. Miller, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2005**, 363, 393.
- 352 A. Min, S. J. Lee, M. Y. Choi, R. E. Miller *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, 30, 3039.
- 353 E. Nir, M. Müller, L. I. Grace, M. S. de Vries *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 59.
- 354 E. Nir, Ch. Plützer, K. Kleinermanns, M. S. de Vries *Eur. Phys. J. D* **2002**, 20, 317.
- 355 V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, G. Vall-Iloera, K. C. Prince, A. B. Trofimov, I. L. Zaytseva, T. E. Moskovskaya, E. V. Gromov, J. Schirmer *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5736.
- 356 V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, M. de Simone, K. C. Prince, A. B. Trofimov, I. L. Zaytseva, J. Schirmer *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 10270.
- 357 L. Lapinski, I. Reva, M. J. Nowak, R. Fausto *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9676.
- 358 G. G. Sheina, E. D. Radchenko, A. M. Plokhhotnichenko and Yu. P. Blagoi *Biofizika* **1982**, 27, 983.
- 359 O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 7429.
- 360 S. Xu, S. Deng, L. Ma, Q. Shi, M. Ge, X. Zhang *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, 110, 2671.

-
- ³⁶¹ Y. Cha, C. J. Murray, J. P. Klinman *Science* **1989**, 243, 1325.
³⁶² A. Kohen, J. P. Klinman *Chem. Biol.* **1999**, 6, R191.
³⁶³ A. V. Domanskaya, K. Marushkevich, M. Räsänen, L. Khriachtchev *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 154509.
³⁶⁴ N. Akai, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 133.
³⁶⁵ N. Akai, S. Kudoh, M. Nakata *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3655.
³⁶⁶ N. Akai, S. Kudoh, M. Nakata *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, 169, 47.
³⁶⁷ K. Ichimura, Y. Futami, S. Kudoh, M. Nakata *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 391, 50.
³⁶⁸ M. Nagaya, M. Nakata *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 6256.
³⁶⁹ S. Nishino, M. Nakata *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 7041.
³⁷⁰ S. Amiri, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15902.
³⁷¹ P. J. Walla, B. Nickel *Chem. Phys.* **2005**, 312, 177.
³⁷² H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M. J. Nowak *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6373.
³⁷³ H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M. J. Nowak *Chem. Phys.* **2004**, 298, 223.
³⁷⁴ L. Lapinski, H. Rostkowska, A. Khvorostov, M. Yaman, R. Fausto, M. J. Nowak *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5551.
³⁷⁵ N. Nakane, T. Enyo, H. Tomioka *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3538.
³⁷⁶ D. Gerbig, D. Ley, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 1061.
³⁷⁷ P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyus, A. G. Császár *Nature* **2008**, 453, 906.
³⁷⁸ D. Gerbig, H. P. Reisenauer, C. H. Wu, D. Ley, W. D. Allen, P. R. Schreiner *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7273.
³⁷⁹ J. Sarka, A. G. Császár, P. R. Schreiner *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, 76, 654.
³⁸⁰ P. R. Schreiner, H. P. Reisenauer, D. Ley, D. Gerbig, C. H. Wu, W. D. Allen *Science* **2011**, 332, 1300.
³⁸¹ D. Gerbig, D. Ley, P. R. Schreiner *Org. Lett.* **2011**, 13, 3526.
³⁸² W. Siebrand, T. Wildman *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 238.
³⁸³ P. J. Skrdla *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11809.
³⁸⁴ A. Plonka *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2001**, 97, 91.