



MISKOLCI
EGYETEM

A MISKOLCI EGYETEM HABILITÁCIÓS FÜZETEI

Molekuláris evolúció és racionális anyagtervezés

Tudományos munkásság áttekintő összefoglalása

ÍRTA:

Dr. Szőri Milán

egyetemi docens

aki az Anyagtudományok és Technológiák Tudományágban „dr. habil. cím” elnyerésére pályázik

Miskolc

2021

Tartalomjegyzék

1	Abstract	2
2	Bevezetés és célkitűzés	4
3	Alkalmazott számítási módszerek	6
3.1	Laboratóriumi és virtuális mérések kapcsolata	6
3.2	Alkalmazott klasszikus molekulaszimulációk rövid ismertetése	9
3.2.1	Szimulációs rendszerek összeállítása	9
3.2.2	Kanonikus (N, V, T) molekuladinamikai szimulációk.....	10
3.2.3	Nagykanonikus (μ, V, T) Monte Carlo szimulációk.....	11
3.3	Alkalmazott kvantumkémiai módszerek rövid ismertetése.....	13
4	Eredmények	18
4.1	Javasolt új számítási protokollok.....	19
4.1.1	Kombinatorikus kvantumkémiai szerkezetgenerálás.....	19
4.1.2	Javasolt új nagy pontosságú elméleti kinetikai modell (CHEAT1).....	22
4.1.3	Metil- és hidroperoxil-gyök rekombinációs reakcióinak nagy pontosságú számítása	25
4.2	Kémiai evolúció	28
4.2.1	Biomolekulák építőköveinek kialakulása	30
4.2.2	Metil-amin adszorpciója jég felületén	35
4.2.3	HCN molekulák adszorpciója jégfelületen	41
4.2.4	HCN vizes oldatainak határfelületi vizsgálata a kémiai evolúció szempontjából	48
4.3	Racionális anyagtervezés	54
4.3.1	Etán + OH reakciórendszer kinetikus izotópeffektus vizsgálata	57
4.3.2	Etil-jodid (EtI) bomlási mechanizmusa	61
4.3.3	Dimetil-éter (DME) hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmusvizsgálata	66
4.3.4	Tetrahidrofurán (THF) hidroxilgyökös oxidációjának kinetikai vizsgálata.....	73
4.3.5	Butil-formát (BF) termikus bomlásának és oxidációjának vizsgálata	80
4.3.6	Dimetil-karbonát (DMC) reakciója hidroxilgyökkel	86
4.3.7	Glicerín-karbonát (GC) magashőmérsékletű termikus bomlása	91
5	Összefoglalás, tudományos eredmények.....	96
6	Habilitációs tézisek.....	99
7	Summary	103
8	Köszönetnyilvánítás.....	106
9	Hivatkozott irodalmak jegyzéke	108
10	A téziszüzethez kapcsolódó szakfolyóirat cikkek és hivatkozásaik.....	123

„Endless climb
I am blind
Why can't I hear?
Color blind
Speaking a phrase
Instantly grown
I am blind
Why am I sure?“
(Nirvana: Big long now)

1 Abstract

Virtual measurement is to obtain measurable physico-chemical properties of the system of interest using computers. This thesis consists of three main topics in the field of virtual measurement, namely development of two new virtual measurement techniques, virtual measurements for better understanding of chemical evolution and finally rational design of biomass derived fuels.

First, two new virtual measurement techniques are introduced. COM2CHEM protocol maps out the chemical space for a certain stoichiometry using quantum chemically computed thermodynamics and CHEAT1 protocol which calculates accurate potential energy surface even for systems including species with pathological electronic structures to provide input for rate constant calculations.

Glycine being the simplest amino acid is considered to play an important role in the early stages of prebiotic evolution, therefore its chemical space was explored by means of COM2CHEM protocol which was then analyzed in thermodynamics point of view. Besides glycine and its zwitterionic form, peptide bond motif as well as the complexes of methyl amine and hydrogen cyanide are of our special interest due to their role in the early stage of chemical evolution. Since the formation of biopolymer building blocks such as amino acids and nucleobases is far from trivial in the absence of self-regulatory organisms in the prebiotic evolution, the local enrichment of such activated components on ice surfaces were investigated using grand canonical Monte Carlo simulations. The calculated adsorption isotherms and the corresponding Monte Carlo configurations were analyzed in terms of adlayer structure and energy. Due to the observed self-association made HCN-water system relevant in the early stage of chemical evolution which is also formulated in 'HCN World' theory. Therefore, the interfacial properties of liquid water-HCN mixture were also investigated using molecular dynamics. Strong surface adsorption of HCN led to the formation of dynamically stable surface HCN clusters which may make the 'HCN world' theory even more plausible.

In biological systems easily accessible energy are stored in chemical bond of such oxygenates as sugars. Analogous system can be used for human transportation and energy storage strategy. Therefore, the rational material design chapter focused on the development of potential and promising biomass derived fuels and combustion related reaction mechanisms based on high level quantum chemical calculations and modern rate theory applications. The appropriate selection of the oxygenate is necessary to keep the oxygenates oxidation clean

which needs tailoring of the potential biofuels according to its combustion behavior. Before the promising oxygenates such as dimethyl ether, tetrahydrofuran, butyl formate, dimethyl carbonate, and glycerol carbonate had been investigated, the reaction of the hydroxyl radical with the ethane and its perdeuterated isotopologue used as an example to demonstrate that modern virtual measurement techniques can achieve kinetic accuracy for obtaining deuterium kinetic isotope effect and rate constants. Further reactions of hydroxyl radicals with potential fuel component oxygenates and thermal decompositions of theirs were also studied to identify missing reaction channels, to clarify reaction mechanism type, to reproduce the overall rate constant and Arrhenius parameters, to provide branching ratios. Standard heat of formation for species included the above-mentioned reaction were recommended and the calculated values are critically evaluated.

“Két dolgot utálok. Valamint elkezdni és valamint befejezni.”

(Meleg István)

2 Bevezetés és célkitűzés

A különböző rendszerek fizikai-kémiai tulajdonságai modellek segítségével számíthatók, ezeket virtuális mérésnek nevezzük. A kísérleti eredmények becslésén túl, virtuális mérésekkel olyan információt is nyerhetünk nagy pontossággal, ami sok esetben nem ismerhető meg a jelenlegi mérési technológiák segítségével.¹ A virtuális mérések eredményei alapján a makroszkópikus jelenségek molekulák szintjén értelmezhetővé és a szükséges kísérletek tervezhetőek válnak. Ezen felül szimulációkkal a mérések száma és a kísérleti kockázat is csökkenthető, elkerülhető az elvi szempontból is hibás kísérlet elvégzése, s szisztematikussal számításokkal feltárható nehezen kivitelezhető kísérleti körülmények is.

Modellek komplexitása széles skálán mozog, az egyenlettől az egyenlet-rendszerekig, a zárt formulába önthető általános törvényektől a számításintenzív iteratív sokváltozós modellekig. A számításintenzitás a számítástechnika gyors fejlődésével egyre kevésbé limitáló tényező,² s az egyre szofisztikáltabb modellekkel egyre komplexebb problémák megoldása válik lehetővé. A kutatásaimban használt és javasolt virtuális mérés protokollokat és lehetséges továbbfejlesztési irányait a **3.** és **4.1. fejezetekben** foglaltam össze.

A dolgozat címében szereplő két fogalom - a kémiai evolúció és a racionális anyagtervezés - közötti direkt kapcsolat elsőre talán nem nyilvánvaló, de a mögöttük megbúvó fizikai-kémiai törvényszerűségek és jelenségek általánossága kapcsolja őket össze. Valójában ugyanazon virtuális mérőműszerrel végezhetőek el rajtuk a virtuális kísérletek. Hiszen a kémiai folyamatok ugyanazon természeti törvényekre alapozott modellekkel írhatók le a csillagközi térben, a Földön a prebiotikus időszakban és a jelenben az égési körülmények között, s egymástól csupán néhány állapotváltozó értékében térnek el.

Az Élet keletkezésének evolúciós elmélete nem ad magyarázatot arra, hogy a prebiotikus korban hogyan jöttek létre a később biológiai funkciót ellátó molekulák. Az Élet keletkezésével kapcsolatba hoztak már számos reakciót és molekulát és külső körülményt. A nagyszámú hipotézis mindegyikének ellenőrzése nehezen kivitelezhető, viszont virtuális mérésekkel mindez elviekben megtehető. A **4.2 fejezetben** mutatom be azokat a szimulációs eredményeket, amelyeket a kémiai evolúció mélyebb megértése irányába tettem. Ennek során különböző molekulák szerepét vizsgáltam a prebiotikus polipeptidek és nukleinsavak kialakulásában és azt, hogy ezen molekulák effektív találkozásához milyen tényezőkre lehetett, volt vagy van szükség.

Csakúgy, mint a természetben, az ember által választott és tervezett anyagoknál is érvényes az evolúciós szelekció még azzal együtt is, hogy a legidősebb ma is használatos vegyipari eljárások fejlesztésére mindössze nagyjából száz év állt rendelkezésre. Az industrializált vegyipar is csupán háromszáz éves. Az anyagi ösztönzőkön túl, az idő rövidsége és a felismerés részleges hiánya sem tette lehetővé, hogy egy a természethez hasonló komplexitású és fenntarthatóbb rendszer jöhessen létre. A két terület elválasztása könnyen megfoszthat

bennünket a felismeréstől, hogy az ipari méretben használt Gringard-reakciók esetében a legaktívabb dinukleáris részecskék nagyban hasonlítanak az élő szervezetekben általánosan megtalálható kétfémionos mechanizmusú katalitikus RNS vagy metalloendonukleáz enzimekre.³ Tehát a természetben lejátszódó folyamatok megértése segítheti anyagaink kiválasztását és fenntartható előállítását. Ehhez azonban ismerni kell a természet molekulaszintű evolúciós szabályainak rendszerét, megértve a kiválasztódásra került anyag fontos mérhető tulajdonságait.

Egy technológiai váltás talán egyszerűbbé is tehető a biológiai analóg rendszer meghonosításával, biomasszából könnyen előállítható, kompromisszumos energiasűrűséggel bíró, magasabb oxigéntartalmú energiahordozókra építve. A kémiaailag kötött oxigéntartalom segíti a tökéletes égés megvalósulását, elkerülve a lokális oxidáció hiányából származó pirolízis lépéseket és ezáltal a poliaromás szénhidrogének megjelenését az égéstermékben. A kérdés csupán az, hogy melyik molekula képes erre? A dolgozat második felében **(4.3. fejezet)** bemutatott eredményeimmel ennek eldöntéséhez járultam hozzá.

“The machines are to practically everybody what the white men were to the Indians. People are finding that, because of the way the machines are changing the world, more and more of their old values don't apply any more. People have no choice but to become second-rate machines themselves, or wards of the machines.”

(Kurt Vonnegut, Player Piano)

3 Alkalmazott számítási módszerek

3.1 Laboratóriumi és virtuális mérések kapcsolata

Virtuális kísérletek során a makroszkopikus sokaságok termodinamikai egyensúlyi állapotát független állapotváltozók (természetes változók) alapján a potenciálfüggvény segítségével adhatjuk meg. Ilyen potenciálfüggvény az entrópia (S), a belső energia (U), az entalpia (H), a szabadenergia ($A \equiv U - TS$) és a szabadentalpia ($G \equiv H - TS$), valamint a nagypotenciál ($\Phi \equiv U - TS - \mu N$) függvények, amelyek extrémumai az adott külső állapotjelző-kombináció állandó értékeihez rendel termodinamikai egyensúlyt (**1. Táblázat**).

1. Táblázat. Spontán folyamatok irányát megadó potenciálfüggvények és a termodinamikai egyensúly kapcsolata.

Potenciálfüggvény	Egyensúly feltétele	Körülmény
$S(N, U, V)$: entrópia	maximum	N, U, V állandó
$U(N, S, V)$: belső energia	minimum	N, S, V állandó
$H(N, S, P)$: entalpia	minimum	N, S, P állandó
$A(N, V, T)$: szabadenergia (Helmholtz-féle szabadenergia)	minimum	N, V, T állandó
$G(N, P, T)$: szabadentalpia (Gibbs-féle szabadenergia)	minimum	N, P, T állandó
$\Phi(\mu, V, T)$: nagypotenciál (Landau-féle szabadenergia)	minimum	μ, V, T állandó

Állandó N_i részecskeszámú zárt rendszer fizikai sajátságainak meghatározásakor gyakorlati szempontból a térfogat (V)-termodinamikai hőmérséklet (T) valamint a nyomás (P)-hőmérséklet (T) állapotjelzőpárok állandó értéken tartása a legegyszerűbb. A kísérleti eredményeknek *direkt* módon megfeleltethető modellek vizsgálatához olyan konfigurációkat (mikroállapotokat) kell előállítani, amelyekre a szabadenergia és a szabadentalpia függvények minimális várható értéküket veszik fel, s ezekre kanonikus (N, V, T) és Gibbs-féle (N, P, T) sokaságokként hivatkozom.

Potenciálfüggvények és állapotjelzők segítségével további sokaságokat is megadhatunk, amennyiben a kívánt kísérleti elrendezés modellezését megkönnyíti. Például

adszorpciós izotermák szimulációjához a modellt két részre osztjuk, és definiálunk egy a határfelületet magába foglaló izoterm-izochor nyílt rendszert, amely a vizsgálatunk tárgya és egy hozzákapcsolódó vele azonos hőmérsékletű ideális gázzal töltött nagyméretű rezervoárt. A vizsgált rendszer és a rezervoár természetesen már zárt rendszert alkot és a vizsgált rendszerben a részecskeszám helyett mindegyik komponens kémiai potenciálját (μ_i) ugyanazon értékhez rögzítjük, amelyhez referenciaként a rezervoár szolgál. A nyílt rendszer egyensúlyi állapotának eléréséhez szükséges részecskeszám-változást ily módon megengedhetjük a vizsgált rendszer és a rezervoár között. A kialakult egyensúlyt jellemző nagykanonikus sokaságokat használjuk fel (μ, V, T) a rendszer sajátságainak számításához. Különböző kémiai potenciálok elvégezve a számítást, meghatározható a kondenzáció kémiai potenciálja (μ_0), s így ideális gáz közelítéssel a rendszer relatív gőznyomása megadható (P_{rel}). Az adott relatív nyomás-értéken végzett szimulációban meghatározásra kerül a szimulációs dobozba helyezett gőzmolekulák száma és amennyiben a helyük a gőz/kondenzált fázis határterületében található, akkor adszorbeált molekuláknak tekinthetőek. Számukból a határfelület méretének meghatározása után a felületi borítottság vagy a felületi koncentráció is *direkt* módon megadható.

Azonban (biomassza alapú) üzemanyagok égetéséhez tartozó entalpia-változás (égéshő) csak *indirekt* módszerrel mérhető, hiszen az égetési kísérletek során egyszerre megváltozhat a részecskeszám, az anyagi minőség, a halmazállapot, a termodinamikai hőmérséklet, valamint a rendszer nyomása és/vagy a térfogata. Kísérleti körülmények között ezen faktorok teljes elkülönítése technikailag kivitelezhetetlen, így az entalpia kísérleti meghatározása esetében a kísérletekből származó entalpia-értékének (képződéshő és égéshő) meghatározása, nem közvetlenül, hanem kaloriméter hőkapacitásán keresztül történik. Viszont az előbb említett fizikai-kémiai mennyiségek virtuális mérésekkel közvetlenül is meghatározhatóak, leküzdve a laboratóriumi mérések technikai nehézségeit.

A kémia központi feltevése, hogy a molekulaszervezet összefüggésben van a molekula fizikai-kémiai és biológiai tulajdonságaival, s ezen sajátságok közül kiemelkedik az energia. A virtuális mérés logikus kiindulópontja tehát az alapállapot potenciális energiájának (E_{pot}) kiszámítása, amely az atommag és az elektronok szabadsági fokainak szétcsatolása (Born-Oppenheimer közelítés) után klasszikus részecskéként tekintett atommagok helykoordinátáihoz (R_i) rendel egy energiaértéket. A helykoordináták szisztematikus változtatásával egy többdimenziós potenciális hiperfelület állítható elő. Kvantumkémiai számítás esetén a szerkezet-energia függvénykapcsolatot empirikus paraméterek nélkül (*ab initio*), vagy csekély számú, nem rendszerspecifikus paraméter felhasználásával végezzük. Az *ab initio* potenciális energiafelület fontos részei, jó közelítéssel analitikus függvényekkel is reprodukálhatók, így a releváns *ab initio* információk illesztési eljárások után paraméterkészletben (erőtérben) tömöríthetők össze, ezáltal könnyen számíthatóvá téve a potenciális energiafelület releváns részét. Az erőterek paramétereit célszerű úgy megválasztani, hogy azok kémiai tartalommal is rendelkezzenek. A kölcsönhatási pontok, amelyek sok esetben atomtípusok, tipizáltak (pl. sp^3 -as szén az alkánokban). Egy adott típushoz tartozó paraméterkészlet magába foglalja a jellemző egyensúlyi kötéstávolságot, kötésszöget és az ezek mentén ébredő erőt (harmonikus) erőállandó formájában; a torziós változásokat leíró periodikus függvény paramétereit; a töltéseloszlást leíró kölcsönhatási pontokhoz rendelt formális töltéseket, valamint a van der Waals (vdW) kölcsönhatásokat figyelembe vevő (pl. Lennard-Jones) potenciálok paramétereit. A vegyes vdW potenciálokot különböző empirikus szabályok (pl. Lorentz–Berthelot) szerint képezzük.⁴ A megfelelő szerkezetek, konfigurációk, valamint a hozzá tartozó potenciális energiák ismeretében a statisztikus termodinamika segítségével a **1. Táblázatban** említett potenciálok

értékei számíthatóvá válnak. A következő fejezetben röviden ismertetem a dolgozat témájához szorosan kapcsolódó számítások főbb lépéseit.

"I urge you to please notice when you are happy, and exclaim or murmur or think at some point, 'If this isn't nice, I don't know what is.'"

(Kurt Vonnegut, A Man Without A Country)

3.2 Alkalmazott klasszikus molekulaszimulációk rövid ismertetése

A makroszkópikus sokaságok termodinamikai leírása elvégezhető akár néhány ezer részecskét tartalmazó rendszer molekuladinamikai (MD) vagy Monte Carlo (MC) szimulációjával. MD szimuláció során egy adott rendszer részecskéinek mozgásegyenleteiből nyert koordináta-időssorral (trajektóriával) derítjük fel a fázistér releváns részét és az innen gyűjtött mikroállapotok sokaságán számított átlagmennyiségekkel jellemezzük azt. Ezzel szemben a MC szimuláció nagyszámú véletlenszerű mozgással előállított, de energia szerint válogatott konfigurációsorozattal jellemzi a fázisteret az adott körülmények mellett, így segítségével az egyensúlyi rendszer időfüggetlen jellemzői határozhatók meg a konfiguráció-sokaságátlagokon keresztül. Mindkét megközelítés nagyszámú energiaszámítással jár és az MD esetén részecskékre ható erőket is számítani kell. A számítási kapacitásokat figyelembe véve ezt a nagyszámú ($>10^8$) potenciális energia-értéket empirikus erőtérből származtatjuk, s ennek köszönhetően a vizsgált rendszer akár nagyszámú részecskét is magába foglalhat. Ez utóbbi inkább technikai korlát, a bemutatásra kerülő rendszerek több mint 10000 atomot tartalmaznak, de amennyiben ez szükséges lett volna több mint egy milliárd atomot (1 fmol) tartalmazó rendszerekre is végezhető már ilyen típusú számítás.⁵

3.2.1 Szimulációs rendszerek összeállítása

Mivel a cél a mérhető makroszkópikus sajátságok számítása és a hozzájuk kapcsolódó molekuláris szintű értelmezés, az egyes fázisok térfogat-felület aránya hasonló kell legyen a kísérleti elrendezéshez. Standard módon számítható mennyiségű részecske esetén, a fontos kölcsönhatások hatótávolságánál jelentősen nagyobb, a teret hézagmentesen kitölteni képes szimulációs dobozzal érhetjük ezt el, oly módon, hogy periodikusan eltolt képmásai veszik körbe a vizsgált rendszert a tér minden irányából (periodikus határfeltétel, PBC), amelyekkel az kölcsönhat. A periodicitás figyelembevétele miatt korrekciót kell alkalmaznunk. Ezt célszerű úgy megtenni, hogy a rövid- és hosszútávú kölcsönhatási energiahozzájárulásokat egy kritikus (cut-off) kölcsönható részecske távolságon túl külön számítjuk. A közeli kölcsönhatások direkt összegzését viszonylag könnyen elvégezhetjük. A hosszútávú kölcsönhatások leírása Ewald-összegzéssel kivitelezhető (pl. a valós tér ponttöltéseit - jellemzően Gauss-függvényekkel helyettesítve - a reciprok térben összegezzük a gyors konvergencia és nagy pontosság érdekében). Az általunk használt nagykanonikus Monte Carlo kód (MMC) viszont ilyen korrekciót nem tartalmaz, helyette a távoli kölcsönhatásokat dielektromos állandóval veszi figyelembe, azaz reakcióter-korrekciót alkalmazunk. A göztér dielektromos állandójára a vákuumhoz tartozó értéket választottuk.

A molekulaszimulációk egy megfelelően kialakított kiindulási konfigurációból indulnak ki, jellemzően a rendszer összeállítása után egy párezer lépéses energiaminimálással jönnek létre vagy egy másik típusú sokaságon végzett szimuláció eredményei (pl. $(N,P,T) \rightarrow (N,V,T)$). A kanonikus molekuladinamikai szimulációk esetén a rendszer összeállításánál előre ismerni kell a rendszert alkotó részecskék számát és a kémiai összetételt is. Sok esetben okoz problémát a szimulációs doboz térfogatának helyes megválasztása. Például a túl kicsi (30 Å vastagságnál kisebb) gőztérreteg a jégréteg két oldala közötti kölcsönhatás miatt a nanopórusos jég jellemzésére lenne alkalmas. Az ennél nagyobb gőztér az itt bemutatásra kerülő rendszerek esetén nem jelent különösebb problémát, hiszen a körülményeknek megfelelő gőz-folyadék egyensúly erősen a kondenzált fázis populáltsága irányában van eltolva, s így a kondenzált fázishoz képest viszonylag nagy térfogatú gőztér kialakítása is a kísérleti elrendezéssel analóg, reális rendszert eredményez.

3.2.2 Kanonikus (N,V,T) molekuladinamikai szimulációk

Mikrokanonikus (N,V,E) molekuladinamikai szimulációban a kiindulási konfigurációból oly módon állítunk elő mikroállapot-sorozato(ka)t, hogy a potenciális energia gradienseiből kiszámítható erőnek megfelelően a rendszert alkotó atomok a newtoni mozgásegyenletek szerint gyorsulnak és változtatják koordinátaikat és sebességüket. Tehát a potenciális energia átalakul kinetikus energiává, miközben a zárt rendszerre igaz marad az energiamegmaradás. Az erőket nagy gyakorisággal (fs) számítjuk vagy becsüljük, és sok lépésen át végigkövetjük (ns-ms), hogy a számolt trajektória megfeleltethető legyen a molekulák természetes dinamikájának, a rendszer állapotának időbeli változásával. Az így kapott mikroállapot sokaságot elemezzük.

A kanonikus (N,V,T) molekuladinamikai számítások esetén a hőmérséklet a pillanatnyi kinetikus energia mértéke a rendszerben, amelyet a mozgásegyenletek számításakor állandó értéken kell tartani. A szimuláció során ezt nem is olyan egyszerű megvalósítani, mivel a potenciális energia folyamatos változása a kinetikus energia változását is indukálja, hőmérséklet fluktuációt okozva. Megoldásként a vizsgált rendszerhez egy jól választott, nagy tömegű kvázi-részecskéként funkcionáló harmonikus oszcillátort (Nosé-Hoover termosztát) kapcsolunk.⁶ Az így kialakított csatolt rendszer már mikrokanonikus (N,V,E) és könnyen kontrollálható, ezáltal a hőmérsékletfluktuáció csillapítottá és a kanonikus rész vizsgálhatóvá válik. A mozgásegyenletek megoldását oly módon fel lehet gyorsítani, hogy bizonyos, a vizsgált tulajdonságok szempontjából nem lényeges szabadsági fokokat korlátozunk (pl. X-H kötések mentén való rezgéseket). A bemutatásra kerülő rendszerek esetében a kis amplitúdójú, nagy hullámszámú rezgések kezelésére a LINCS (linear constraint solver for molecular simulations) algoritmus került felhasználásra.

A hidrogén-cianid (HCN) víz rendszer esetén a potenciális energiát a Kotdawala és munkatársai által fejlesztett erőter⁷ és a vízre használt általános TIP4P modell⁸ kombinációja szolgáltatta. Ezen erőter modellek páronként additívak, így a molekulapárok kölcsönhatásai a Lennard-Jones és az elektrosztatikát leíró tagok hozzájárulásainak összegeként írható fel. A vegyes vdW potenciálokat Lorentz–Berthelot szabályok szerint képeztük. A 15 Å-nél nagyobb távolságra lévő kölcsönhatási pontok közötti kölcsönhatási energiát ezen szimulációk esetén elhanyagoltuk (cut-off), majd a távoli kölcsönhatások hatását Ewald összegzéssel vettük figyelembe.⁹ Az 50 Å×50 Å négyzetes hasáb alakú szimulációs doboz 4000 molekulát tartalmazott, oly módon, hogy bennük a HCN mól%-a 0%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20%, 30% és 100%

legyen. A szimulációs protokollban az energiaminimálást 2 ns hosszú (N,P,T) -szimuláció követi, amelyhez szimulációs hőmérsékletként 273 K-t választottunk, majd a doboz méretét $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$ -ra növelve 2 ns hosszúságú (N,V,T) -szimuláció eredményezi az egyensúlyi rendszert. Végül az kiértékelés alapjául egy újabb 2 ns hosszúságú, 2 fs lépésközű, GROMACS 4.5.5 programcsomaggal előállított kanonikus sokaság szolgált.

3.2.3 Nagykanonikus (μ, V, T) Monte Carlo szimulációk

A Monte Carlo szimuláció során úgy akarjuk a konfigurációs térből a konfigurációkat összegyűjteni, majd jellemezni, hogy azok megfeleljenek az egyensúlyi Boltzmann-eloszlású mikroállapot-sokaságnak. A szimuláció első lépéseként a kiválasztott erőternek megfelelően kiszámításra kerül a kiindulási konfiguráció (R_i) energiája (E_i), majd egy később részletezett véletlenszerű változtatásokkal új konfigurációt (R_{i+1}) állítunk elő, amelyhez szintén energiaértéket (E_{i+1}) rendelünk. Amennyiben az új energia-érték kisebb, mint az előző, akkor azt kiértékelésre méltó konfigurációnak tekintjük. Nagyobb energiájú konfigurációk közül csak azokat tartjuk meg a kiértékeléshez, amelyekre a $P(R_{i+1})$ elfogadási tényező nagyobb, mint a teszteléshez előállított 0 és 1 közé eső egyenletes eloszlású véletlenszám. Az elfogadási tényezőt az alábbi egyenlet definiálja:

$$P(R_{i+1}) = e^{-\frac{(E_{i+1}-E_i)}{k_B T}}$$

Az új konfigurációkat úgy állítjuk elő, hogy a korábbi konfiguráció véletlenszerűen kiválasztott szabadsági foka mentén véletlenszerű, felülről korlátos mértékű változtatást hajtunk végre. Ilyen szabadsági fok a nagykanonikus Monte Carlo esetében a transláció ($<2,6 \text{ \AA}$), a rotáció ($<15^\circ$), és a részecskeszám (± 1). A változtatás limitálása az elfogadási hatékonyság maximálása miatt fontos. Hasonlóképpen kerül kijelölésre a beszúrásra kerülő részecskék (HCN és metil-amin) jövőbeli pozíciója is: a szimulációs dobozra definiált $100 \times 100 \times 100$ kockarács rácspontjait használjuk erre, amennyiben ott a részecske számára elegendő méretű üreg áll rendelkezésre (az üreg sugara nagyobb mint $2,5 \text{ \AA}$ a HCN esetén és $2,6 \text{ \AA}$ a metil-amin esetén). Mezei-féle eljárásnak¹⁰ megfelelően mind a beszúrási, mind a molekulatörlési kísérletek valószínűsége 50%. A bemutatásra kerülő rendszerek esetében több mint százmillió konfiguráció szolgált az egyensúly megközelítésére, amit az alacsony hőmérsékletű és kémiai potenciálú szimulációk esetén 3 milliárd eltárolt mikroállapotra kellett növelni, hogy a beszúrt részecskék számának hibája kellően kicsi maradjon. Végül csak az utolsó kétszázmillió, az egyensúlyi állapotot jól reprezentáló mikroállapotból került az átlagos részecskeszám megállapításra. Az adszorpciós réteg molekuláinak orientációs és energetikai sajátságainak kiszámításához legalább 2500 darab 20000 lépésenként gyűjtött konfigurációra volt szükség.¹¹

MC szimuláció elfogadási tényezőjéhez elengedhetetlen a szimuláció hőmérsékletének megadása, ami ebben az esetben a csillagközi anyag hőmérsékletének megfelelő 20 K – 200 K-es tartományból került kiválasztásra. A jégfelület modellezésére a hexagonális (I_h) jég (0001)-es Miller indexű felületét használtuk. Ez a D_{6h} szimmetriájú I_h jég a termodinamikailag legstabilabb forma alacsony nyomáson 170K hőmérsékletig és egyúttal - szimmetrikus felülete lévén - a domináns kölcsönhatások könnyen meghatározhatók. A csillagközi tér szélsőséges viszonyai között a molekulák amorf jég felületével is kapcsolatba léphetnek, így alacsonyabb hőmérsékletű szimulációk esetén amorf kis sűrűségű jégszeletet (LDA) alkalmaztunk a felület modelljeként. Ebben az esetben a felület molekuláris szintű egyenletlenségei miatt szterikus

gátlás is szerepet játszik a kölcsönhatások kialakításában. A jégszeletet mindkét jégmódosulatnál 2880 vízmolekula alkotja, ami 18 rétegnek felel meg a téglatest alakú ($X = 100 \text{ \AA}$, $Y = 35,926 \text{ \AA}$, $Z = 38,891 \text{ \AA}$ méretű) szimulációs dobozban. Periodikus határfeltételek segítségével a szimulált felületekre kapott eredmények kivetíthetővé válnak a makroszkopikus rendszerekre. A TIP5P potenciált¹² használtuk fel a jég modellezésére, a metil-amin kölcsönhatásainak leírásához a metil-csoportot egyetlen kölcsönhatási ponttal helyettesítettük és az Impey által javasolt Lennard-Jones és töltésértékeket használtuk.¹³ A HCN molekula leírására a mikrokanonikus szimulációnál is használt Kotdawala erőter szolgálta.⁷ Ezen erőter modellek páronként szintén additívak. A $12,5 \text{ \AA}$ -nél nagyobb távolságra lévő kölcsönhatási pontok közötti kölcsönhatási energiát ezen szimulációk esetén elhanyagoltuk (cut-off).

“Applied Science is a conjuror, whose bottomless hat yields impartially the softest of Angora rabbits and the most petrifying of Medusas.”

(Aldous Huxley)

3.3 Alkalmazott kvantumkémiai módszerek rövid ismertetése

A makroszkópikus sokaságok termodinamikai leírása statikus molekulaszervezetből kiindulva is elvégezhető, amennyiben a adott molekula sokaságát első közelítésben ideális gáznak tekintjük (sajáttérfogat és intermolekuláris kölcsönhatások elhanyagolhatók). Termodinamikai egyensúlyt feltételezve a külső állapotváltozók ismeretében a molekula szabadsági fokaihoz tartozó állapotösszegek számíthatók a statisztikus termodinamika segítségével. Amennyiben a teljes állapotösszeg (Q) az egyedi szabadsági fokok állapotösszegeinek szorzataként felírható ($Q=Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e$, ahol a t a translációs, r a rotációs, v a vibrációs, e az elektronikus hozzájárulást jelöli), akkor az állapotösszegek ismeretében már minden termodinamikai jellemző számíthatóvá válik.

A merev rotor harmonikus oszcillátor közelítésen (RRHO) belül, a translációs hozzájárulást (Q_t) az adott izotopológra a molekulatömeg (M) ismeretében származtathatjuk, míg a külső forgási hozzájárulás (Q_r) a geometriai optimálással kapott molekulaszervezet tehetetlenségi nyomatékaival megadható. A belső rezgési állapotok leírását a molekuláris Schrödinger-egyenlet adja, melynek megoldásához a feladatok két részre bontjuk. Az első az adott spinmultiplicitású (M_s) elektronikus Schrödinger-egyenlet megoldásának közelítése rögzített magkoordinátájú térben (elektronok kvantumos közelítésben, míg a magok klasszikus töltéspontokként vannak kezelve), amit a magok kinetikus energiájának - jelen esetben - harmonikus közelítés melletti számítása követ.

Kémiaileg releváns rögzített magkonfiguráció eléréséhez szükséges tehát egy a potenciális energiaminimumhoz közeli kiindulási szerkezet előállítása és az elektron spinmultiplicitás ismerete. Szintén rögzíteni kell egy geometriai optimálási stratégiát és az optimált geometrián elvégzett normál mód analízis (frekvenciaszámítás) eljárást. Nem felejtkezhetünk meg az elektronikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldását közelítő eljárásról sem. Ezeket a lépéseket és jellemző számolási sémákat, protokollokba rögzítjük. Standardizált termodinamikai protokollok teljesítményét, kismolekulákra nyert nagy pontosságú termokémiai adatokkal való összevetéssel mérjük.¹⁴ Általában ezen molekulaadatbázisokon elért hibajellemzőkre hivatkozva szokás egy módszert kémiai pontosságúnak (< 1 kcal/mol) vagy esetleg spektroszkópiai pontosságúnak (< 1 kJ/mol) minősíteni (pl. a HEAT¹⁵ vagy a W4 a Weizmann kompozitcsaládból¹⁶).

A dolgozatban alkalmazott kvantumkémiai protokollok (**2. Táblázat**) három csoportba sorolhatók. Az első csoportot standard számolási sémákkal leírható kompozit eljárások alkotják (jelen esetben a CBS, Gaussian és Weizmann kompozitcsaládok), a következő csoportba pedig ezek módosításai kerültek. A módosításokra azért volt szükség, mert a kompozit eljárásokban előszeretettel használt szemempirikus B3LYP sűrűségfüggvény rosszul teljesít a

hidrogénelvonási átmeneti állapotszerkezetek, valamint a hozzátartozó molekuláris komplexek számításánál^{17,18}.

2. Táblázat. A dolgozatban felhasznált kompozit eljárások és variánsaik komponensei.

Kompozit eljárás	Geometria	Frekvenciaszámítás	Szükséges energiaszámolások
CBS-4M ²⁰	HF/3-21G(d)	HF/3-21G(d) f=0,91671	MP4SDQ(fc)/6-31G MP2(fc)/6-31+(d',p') HF/CBSB1
CBS-QB3 ²¹	B3LYP/6-311G(2d,d,p)	B3LYP/6-311G(2d,d,p) f=0,9900	CCSD(T,fc)/6-31+(d') MP4SDQ(fc)/CBSB4 MP2(fc)/CBSB3
CBS-QBHH ²² (saját fejlesztés)	BH&HLYP/6-311G(2d,d,p)	BH&HLYP/6-311G(2d,d,p) f=1,0	CCSD(T,fc)/6-31+(d') MP4SDQ(fc)/CBSB4 MP2(fc)/CBSB3
CBS-APNO ²⁰	HF/6-311G(d,p) QCISD(FC)/6-311G(d,p)	HF/6-311G(d,p) f=0,9251	QCISD(T,fc)/6-311++G(2df,p) MP2(full)/CBSB6 HF/CBSB5A MP2(fc)/CBSB5
G2 ²³	HF/6-31G(d) MP2(full)/6-31G(d)	HF/6-31G(d) f=0,8929	QCISD(T,fc)/6-311G(d,p) MP4(fc)/6-311+G(d,p) MP4(fc)/6-311G(2df,p) MP2(fc)/6-311+G(3df,2p)
G3 ²⁴	HF/6-31G(d) MP2(full)/6-31G(d)	HF/6-31G(d) f=0,8929	QCISD(T,fc)/6-31G(d) MP4(fc)/GTBas2 MP4(fc)/GTBas3 MP2(full)/GTLarge
G3B3 ²⁵	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d) f=0,96	QCISD(T,fc)/6-31G(d) MP4(fc)/GTBas2 MP4(fc)/GTBas3 MP2(full)/GTLarge
G3MP2B3 ²⁵	B3LYP/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d) f=0,96	QCISD(T,fc)/6-31G(d) MP2(fc)/GTMP2large
G3//MP2/aug-cc-pVDZ (saját fejlesztés)	MP2/aug-cc-pVDZ	MP2/aug-cc-pVDZ f=0,959	QCISD(T,fc)/6-31G(d) MP2(fc)/GTMP2large
G4 ²⁶	B3LYP/GTBas3	B3LYP/GTBas3 f=0,9854	CCSD(T,fc)/GTBas1 MP4(fc)/GTBas2 MP4(fc)/GTBas3 MP2(full)/GTLargeXP HF/GFHFB1 HF/GFHFB2
W1U ²⁷	B3LYP/cc-pVTZ+d	B3LYP/cc-pVTZ+d f=0,986	CCSD(T,fc)/augh-cc-pVDZ+2df CCSD(T,fc)/augh-cc-pVTZ+2df CCSD(T,fc)/augh-cc-pVQZ+2df CCSD(T,fc)/MTSmall CCSD(T,full)/MTSmall DKH
W1BD ²⁷	B3LYP/cc-pVTZ+d	B3LYP/cc-pVTZ+d f=0,986	BD(T,fc)/augh-cc-pVDZ+2df BD(T,fc)/augh-cc-pVTZ+2df BD(T,fc)/augh-cc-pVQZ+2df BD(T,fc)/MTSmall BD(T,full)/MTSmall DKH
W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (saját fejlesztés)	MP2/aug-cc-pVDZ	MP2/aug-cc-pVDZ f=0,9615	CCSD(T,fc)/augh-cc-pVDZ+2df CCSD(T,fc)/augh-cc-pVTZ+2df CCSD(T,fc)/augh-cc-pVQZ+2df CCSD(T,fc)/MTSmall CCSD(T,full)/MTSmall DKH
CHEAT1 ²² (saját fejlesztés)	CCSD/cc-pVTZ	CCSD/cc-pVTZ f=0,941	HF/aug-cc-pVDZ HF/cc-pV5Z HF/cc-pVTZ DKH CCSD(T,fc)/augh-cc-pVTZ CCSD(T,fc)/augh-cc-pVQZ EOM-CCSD(fc)/cc-pVTZ CCSDT(Q,fc)/cc-pVDZ

Így azt célszerű *ab initio* színű, másodrendű perturbációs számítással (MP2) helyettesíteni (pl. G3//MP2/aug-cc-pVDZ). Az utolsó csoportnál, a saját számítási sémáknál, szintén MP2 geometriákból indultunk ki, amelyeken szisztematikus energiaszámolásokat végrehajtv

meghatároztuk a Hartree-Fock limitet, majd a végtelen bázisra extrapolált korrelációs energijárulékot, így megkapva az extrapolált CCSD(T) energiát ($E_{lim}^{CCSD(T)}$). Az extrapolációt egyrészt a Truhlar által megadott empirikus formulába¹⁹ való behelyettesítéssel végezhetjük I, amely egyben tartalmazza a HF és a korrelációs limitet:

$$E_{lim}^{CCSD(T)} = \frac{3^{3,4}}{3^{3,4} - 2^{3,4}} E_3^{HF} - \frac{2^{3,4}}{3^{3,4} - 2^{3,4}} E_2^{HF} + \frac{3^{2,4}}{3^{2,4} - 2^{2,4}} E_3^{corr} - \frac{2^{2,4}}{3^{2,4} - 2^{2,4}} E_2^{corr}$$

A másik alkalmazott extrapolációs séma – a HF és a korrelációs energia eltérő bázisméret-függéséből adódóan – különböző formában írja le a végtelen bázisra extrapolált Hartree-Fock energiát (E_X^{HF} , Feller-féle séma²⁸) és a CCSD(T) szinten számított korrelációs energiát (E_{lim}^{corr} , Helgaker-féle séma²⁹):

$$E_X^{HF} = E_{lim}^{HF} + B e^{-XA}$$

$$E_X^{corr} = E_{lim}^{corr} + X^{-3}C$$

X jelöli a Dunning-féle bázis kardinális számát (pl. a cc-pVDZ esetén $X=2$), az E_X^{HF} és az E_X^{corr} az adott Dunning bázison számított Hartree-Fock energia, illetve korrelációs energia (pl. E_2^{HF} a HF/cc-pVDZ energiát jelöli), A, B, C pedig paraméterek. Ebből látható az is, hogy az extrapoláció ára, hogy a jellemzően nagy pontosságú energia eléréséhez egy tapasztalati egyenlet tartozik. Számos további extrapolációs séma is megtalálható az irodalomban,^{30,31} de ezek az általam vizsgált rendszerekre nem alkalmaztam, ezért bemutatásuktól is eltekintek.

Az *ab initio* szintű optimálást a nagyobb, flexibilisebb molekulák esetén megelőzte egy MMFF erőteralapú konformációanalízis, amitől csak akkor tekintettünk el, ha egy jól definiált szerkezet állt rendelkezésre az irodalomban. Az MP2 szintű optimálástól csak a $\text{CH}_3 + \text{HO}_2$ reakciórendszerénél, illetve az etil-jodid bomlásának (Etl) mechanizmusvizsgálatakor tértünk el, ahol szükséges volt a csatolt klaszter szintű (CCSD) geometriai optimálás. Ennek eldöntéséhez a számított geometriát összevetettük az irodalmi szerkezeti információkkal, s így becsültük a hiba nagyságát. Ahol a számítási kapacitásaink megengedték, a báziskészlet méretéből származó hiba becslését is elvégeztük. Egyrészt a különböző báziskészlet sorozatokkal kapott extrapolált energiaértékeket összevetettük, másrészt a legnagyobb bázissal számított energiát hasonlítottuk az extrapolált értékkel. Jellemzően ezen eltérések nem haladták meg a 3 kJ/mol-t. Mivel az összehasonlítás *abszolút energiákra* történt (a hiba felső becslése CCSD(T) szinten volt), a *relatív energia-értékek* esetén a hibák nagymértékű kiejtése volt tapasztalható (<1 kJ/mol). Az egyszeres gerjesztéshez tartozó CC amplitúdók vektorát felhasználva, T_1 diagnosztikát³² is végeztünk, a CCSD(T) közelítés teljesítőképességének megítéléséhez. A legtöbb vizsgált részecske teljesítette a szabott empirikus határfeltételt ($T_1 < 0,02$ zárthéjú rendszerek esetében, $T_1 < 0,04$ nyílthéjú rendszerek esetében). Ellenkező esetben - ha erre lehetőségünk volt - CCSD(T) energiaszámításokat is végeztünk a pontosabb energiaérték meghatározásához.

Minden vizsgált reakciórendszerénél – akkor is, ha ezt nincs külön említve - az átmeneti állapotból induló belső reakciókoordináta (IRC) számításokat³³ végeztünk mindkét irányban, hogy minél közelebb juthassunk a reakció előtti (RC) és utáni komplexek (PC) geometriájához. Az IRC számításokból a végső geometriák felhasználásával optimáltuk a komplexeket. Minden stacionárius pontra végeztünk rezgési analízist ugyanazon elméleti szint mellett, amelyen a geometriai optimalizáció történt. Ez alól az standard kompozit eljárások képeznek kivételt, ahol ezt a protokoll rögzíti (CBS-APNO, G2, G3).

A termodinamikai mennyiségek számítása minden esetben a merev rotor harmonikus oszcillátor közelítéssel (RRHO) történt. A harmonikus hullámszámokat jellemzően a CCCBDB adatbázisából³⁴ származó skálázási faktorról (f) korrigáltuk, illetve az alacsony hullámszámmal bíró gátolt rotációk esetén használtunk egyéb korrekciókat is (pl. Pitzer-Gwinn közelítés), amikor azt jelzem a szövegben.

A nagy pontosságú eljárásoknak köszönhetően lehetőség nyílt számos esetben a molekulák standard képződési entalpia-értékének ($\Delta_{f,298,15K}H^0$) meghatározására. Erre kétféle módszer is hatékonyan alkalmazható (gyakran mindkettőt el is végeztük). Egyrészt az általános használatú atomizációs séma (AS), valamint az izodezmikus reakciók (IR) útján történő számítás.

Az atomizációs módszer első lépésében számítjuk annak a hipotetikus reakciónak az entalpia-változását, amely során a molekula atomjaiból épül fel, majd az atomok képződési entalpiái a sztöchiometriának megfelelően súlyozva kerülnek összegzésre. A két entalpiaérték összege szolgáltatja a molekula gázfázisú standard képződési entalpiáját. Az atomok nagy pontosságú entalpiaértékeit Ruscic önkonzisztens adatbázisából (ATcT)³⁵ nyertük. Az AS eljárás hibája, hogy a számított kémiai rendszer méretével a számított entalpia kis hibái összeadódnak, így a hiba-kiejtésre nem számíthatunk.³⁶ Szisztematikus hiba csökkentésének egyik módja a módszerkalibráció, ez a szerepe az empirikus tagnak a standard termokémiai protokolloknál (CBS-n, Gn, Wn családok). Erre a csak extrapolációt tartalmazó modellek esetében azonban nincs mód, ellenben a csatolt-klaszterbe foglalt gerjesztések számával és a báziskészlet növeléssel maga a hiba csökkenthető extrém nagy számítási kapacitásigény mellett (pl. HEAT, fokál pont analízis), így annak akkumulációja sem számottevő.

Alternatívaként szolgálnak a kevésbé általános és rosszul definiált (tehát nehezen automatizálható) izodezmikus reakciókból számított standard képződési entalpiák, ahol hipotetikus reakcióként írtuk fel a meghatározni kívánt molekula képződését, annyi megköttéssel, hogy a vizsgált molekulán kívül a többi hasonló kémiai tulajdonságú molekula képződéshője ismert nagy pontossággal (pl. ATcT). Az adott kvantumkémiai modellel számítjuk a reakció standard entalpia-változását, majd az irodalmi képződési entalpiák ismeretében a kívánt molekula képződési entalpiája kifejezhető. Természetesen ebben az esetben a hipotetikus reakció választásától függően részben eltérő képződéshők kaphatóak, az adatok szóródása pedig utalhat a mennyiség mérési hibáira. Az ebből származó kockázat csökkentése érdekében, több izodezmikus reakciót használtam standard képződési entalpia-érték meghatározásához. Megjegyzendő továbbá, hogy Ruscic ATcT önkonzisztens adatbázisa a reakciók nagyméretű hálózatából számított hibákat minimalizálja hasonló módon.

Nem minden a dolgozatban bemutatott rendszer esetén volt célszerű elvégezni az összes lehetséges számítási protokollt. A korábbi tapasztalatok alapján néhány protokoll kihagyható vagy esetleg a reakciórendszer méretéből adódóan nem volt kivitelezhető a rendelkezésre álló számítási kapacitással (**3. Táblázat**).

A reaktív potenciál felület és az állapotösszegek ismeretében a legtöbb esetben abszolút sebességi állandókat számítottunk, általában a konvencionális átmeneti állapot elmélet (CTST) segítségével, amely $A + B \rightarrow \text{termék}$ bimolekulás reakcióra:

$$k(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} e^{-\Delta^\ddagger E_0 / k_B T}$$

, ahol k_B a Boltzmann állandó, h a Planck állandó, Q^\ddagger az átmeneti állapot szerkezet állapotösszege, Q_A és Q_B a reaktánsok állapotösszegei, $\Delta^\ddagger E_0$ az aktiválási energia és T pedig a

termodinamikai hőmérséklet, míg $\kappa(T)$ az alagúteffektus korrekció (Wigner-féle³⁷ vagy Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) közelítésben³⁸).

3. Táblázat. A dolgozatban használt elméleti kémiai módszerek és a vizsgált rendszerek összefoglaló táblázata. Kvantumkémi számításnál az X a geometriai optimalás és frekvenciaszámítás elméleti szintjét jelöli, míg XX esetén a standard kompozitmodell került alkalmazásra. Az oX esetében a standard kompozitmodelltől a geometriai optimalás és frekvenciaszámítás elméleti szintjében eltértem, amit az adott oszlopban X-szel jelöltem. Empirikus erőtérenél az XX geometriát és energiafüggvényt is jelöl.

Számítási módszerek	Vizsgált rendszerek											
	Glicin	CH ₃ +HO ₂	Etán+OH	Etil-jodid	DME+OH	THF+OH	BF+OH	DMC+OH	GC hóbomlás	Metil-amin adszorpció	HCN adszorpció	HCN-H ₂ O elegy
Geometria és frekvencia												
DFT		X										
MP2/6-311G(d,p)					X							
MP2/aug-cc-pVDZ						X	X	X				
MP2/cc-pVTZ	X		X						X			
CCSD/cc-pVDZ					X							
CCSD/6-311G(d,p)				X								
CCSD/cc-pVTZ		X										
HF limit												
cc-pV(D,T)Z Truhlar								X				
cc-pV(D,T,Q)Z Feller		X	X			X			X			
cc-pV(T,Q,5)Z Feller									X			
cc-pV(Q,5,6)Z Feller						X			X			
aug-cc-pV(D,T,Q)Z Feller		X										
CCSD(T) limit												
CCSD(T)/6-311G(d,p)				X								
cc-pV(D,T)Z						X		X	X			
cc-pV(T,Q)Z			X		X	X			X			
aug-cc-pV(T,Q)Z		X										
CCSDT(Q)/cc-pVDZ		X										
Kompozit eljárások												
CBS-4M		XX										
CBS-QB3		XX			XX		XX	XX				
CBS-QBHH		XX										
CBS-APNO		XX				XX		XX				
G2		XX										
G3		XX						XX				
G3B3							XX					
G3MP2B3	oX	XX					oX					
G4		XX				XX		XX	XX			
W1U		XX			oX	oX						
W1BD		XX										
Empirikus erőterek												
Imprey + TIP5P										XX		
Kotdawala + TIP5P											XX	
Kotdawala + TIP4P												XX

“Happiness is not a reward - it is a consequence. Suffering is not a punishment - it is a result.”

(Robert Green Ingesoll)

4 Eredmények

A bemutatásra kerülő eredmények alapvetően három egymással is szoros kapcsolatban álló kutatási témához tartoznak: új virtuális mérési protokollok, kémiai evolúció és racionális anyagtervezés. Az egyes területeken elért előrehaladás, módszertani és technikai fejlesztés a többi területen is felhasználható élve a különböző megközelítésekkel származó előnnyel.

Az új virtuális mérési protokollok igényét az elméleti reakciómechanizmus vizsgálatok indították el és innen vezetett el a kémiai evolúciós vizsgálatok irányába, majd a kombinatorikus kvantumkémiai szerkezet generálásához. Egy adott reakciórendszer vizsgálatokor az elérhető legnagyobb elméleti pontosságot céloztam meg az elméleti szint kiválasztásával. A kiválasztott elméleti szint validálásához összevettem a számított eredményeket az szakirodalomban fellelhető nagy pontosságú értékekkel. Minden esetben törekedtem olyan alternatív elméleti szintek javaslatára, amely megfelelő pontosságú, de gyorsabban kivitelezhető, mint a referencia szint. A technikák különböző rendszereken történő alkalmazása sok esetben rámutatott a módszer gyenge pontjaira és segített az esetleges finomhangolásban.

Az elért eredmények egy (evolúció) folyamat részeként a további kutatásaim fényében kerülnek tárgyalásra. Feltüntettem a fontos lehetséges továbbgondolási irányokat (mutációkat) is, s ezáltal is próbálom előbbé tenni a már korábban ledokumentált kutatási eredményeket.

4.1 Javasolt új számítási protokollok

A nagyszámú kvantumkémiai modell közötti választás erősen függ az adott modell számítási igényétől, a rendszer méretétől és a vizsgált rendszerben releváns szerkezetek számától. A számítási erőforrás-igényre fontos egy mindig újragondolandó, dinamikus korlátként tekinteni.

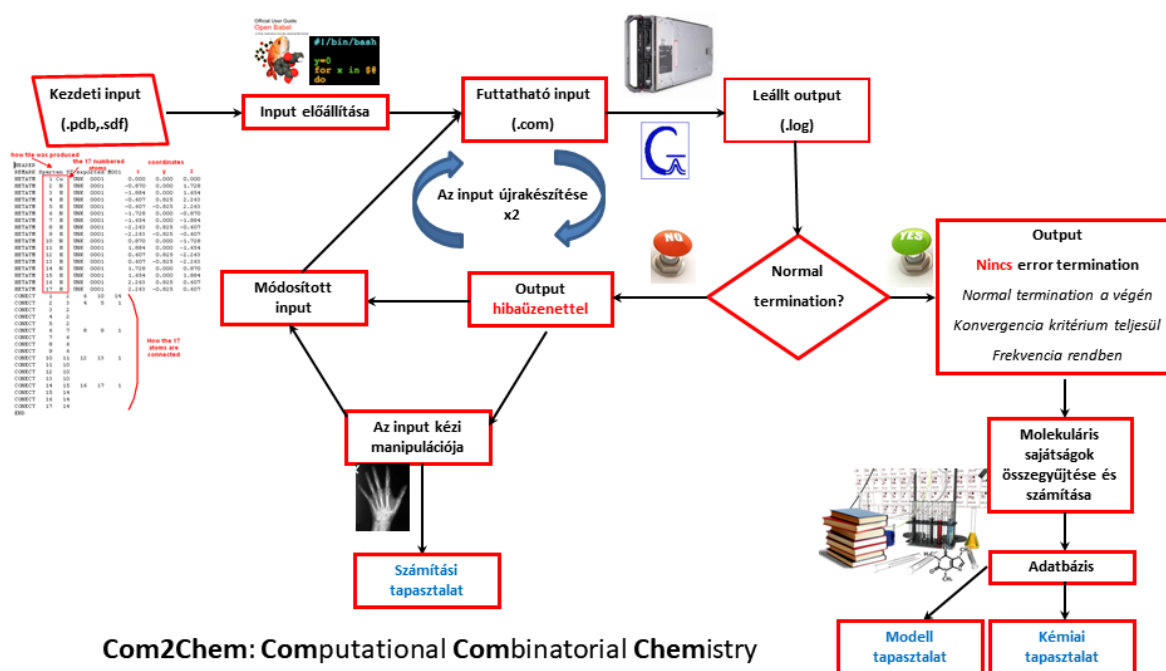
Ebben a fejezetben két eltérő irány is ismertetésre kerül, először egy adott sztöchiometriához tartozó minél több szerkezetről pontos kémiai információ összegyűjtésére alkalmas protokoll kerül bemutatásra,³⁹ majd egy olyan protokollt (CHEAT1)²² ismertetek, amely jelenleg még csak kis reaktív kémiai rendszerek nagy pontosságú számítását teszi lehetővé.

4.1.1 Kombinatorikus kvantumkémiai szerkezetgenerálás

Kísérleti kinetikai vizsgálatok során jellemzően csak az egyik reaktáns koncentráció idősorát lehet kellő pontossággal mérni. Jelenlegi technikákat tekintve nem, vagy csak nehezen nyerhető ettől részletesebb direkt információ a reakciómechanizmusról. A mechanizmusjavaslatok jellemzően analóg reakciókon alapulnak, amelyek más rendszereken történő direkt alkalmazása nem minden esetben bizonyítható. Ennek eredményeként számos „új kémia” jelent meg az irodalomban,⁴⁰ ami nem más, mint kinetikailag releváns reakciócsatorna vagy átmeneti állapot, amelyet korábban konzisztensnek gondolt reakciómechanizmus nem tartalmazott. Ennek kiküszöbölését korábban a megfelelő „kémiai intuíció” hiánya, valamint a számítási erőforrás-igény erősen korlátos volta akadályozta. Viszont szisztematikus számításokkal ez a probléma elkerülhető, mivel a kísérleti kiindulási összetétel ismert nagy pontossággal, a reaktánsok összegképlete megadható és hozzá potenciális energiafelület rendelhető. Amennyiben rendelkezésünkre áll a reakcióhoz tartozó összes izomer (beleértve a molekula-komplexekeket is), akkor az optimált szerkezetükhöz energia rendelhető, amely alapján azok sorba rendezhetővé válnak, kijelölve a kísérleti körülmények között relevánsakat.

A kiindulási molekulaszervezetek ismeretében robosztus és pontos kvantumkémiai számítások segítségével akár egy biomolekula-építőegység összes izomerjének szerkezetét meghatározhatjuk. Ehhez a molekulákat olyan egybefüggő „hálózatnak” (gráfnak) tekintjük, amiben a többszörös összekötések és esetleg hurkok megengedettek (zárt multigráf), és amelynek csúcsai az atomok, élei a kémiai kötések.⁴¹ Tehát ismert kémiai összegképlet esetén az atomokhoz tartozó lehetséges kovalens kötőszámok (kovalencia) ismeretében megadható a gráfelméletileg lehetséges összes hálózat, azaz szerkezeti izomer. Ehhez célszerű a szerkezetekben nagyszámban előforduló hidrogénatomot külön választani a többi atomtól, mivel monovalens. Ezzel a gráf mátrixreprezentánsainak dimenzióját tudjuk csökkenteni és felgyorsítani az összes mátrix (gráf) előállítását. Az így kapott molekula hálózati reprezentációja kétdimenziós, viszont a termodinamikai számításokhoz előkészített háromdimenziós

szerkezetekre van szükség. Az atomok kovalenciájának ismeretében az atomokhoz atomtípusokat tudunk rendelni, amikhez empirikus erőterekben (jelen esetben MM3) Lennard-Jones paramétereket (pl. egyensúlyi magtávolság), kötőszögek és torziószögek tartoznak. Segítségükkel a kétdimenziós szerkezetekből viszonylag jó minőségű háromdimenziós kiindulási szerkezetek nyerhetők. Ezen az elven működik a Molgen program,⁴² amit számos esetben használtam. A fent leírt módon nyert nagymennyiségű geometrián (kezdeti input) robusztus és pontos kvantumkémiai számítások végezhetőek automatikusan, az alábbi folyamatábra alapján (1. ábra). A



1. ábra. A kombinatórikus kvantumkémiai protokoll számítási folyamatábrája.

Az általam kifejlesztett Com2Chem szkript-rendszer egy adott sztöchiometria megadásával meghívja a Molgen programot és automatikusan legenerálja a kezdeti inputokat, amelyeket be is küld az adott szuperszámítógép feladatmenedzselőjébe. A könyvtárban lévő molekulákon, a következő szkript szétválogatja a számításokat az szerint, hogy még számolás alatt vannak vagy már lefutottak. Ha lefutottak, akkor a következő szkript különválogatja a futáshoz tartozó inputokat és outputokat sikerességük szempontjából. Amennyiben a kvantumkémiai számítás sikeresen végződött, automatikusan kigyűjtésre kerültek az állapotfüggvényhez szükséges molekuláris adatok és a termokémiai mennyiségek. A kigyűjtött adatok egy adatbázisfájlba kerültek mentésre. Sikertelen futás esetén a szkript automatikusan új inputot készít (módosított input) és újra beküldi a feladatmenedzserbe. A szkript-rendszernek köszönhetően csak a problematikus szerkezetek igényeltek emberi beavatkozást növelve a számítási tapasztalatot. A számítási problémák tipizálásával csökkenthető a számuk, hiszen az input automatikus újra generálása a hibaszpecifikusan történik. A Com2Chem szkriptrendszer segítségével nagymennyiségű kémiai információ összegyűjthető (kémiai tapasztalat) és a különböző elméleti szintek korlátaira is fény derül (modell tapasztalat).

A későbbi kvantumkémiai számítási eredményeket bemutató fejezetekben - akkor is, ha erre nem térek ki - hasonlóan elvégzett tesztszámításokkal ellenőriztük a fontosabb szerkezeti izomerek energiasorrendjét, robusztussá téve a belőle nyert kémiai információt.

A módszert egy 2009-es közlemény készítésekor használtam először⁴³, részletes leírására a legegyszerűbb aminosav izomerjeinek 2010-es kémiai evolúciós vizsgálatakor³⁹ került sor. Mivel maga a kémiai evolúciós alkalmazás fontosabb volt, s nem a módszertanon volt a hangsúly, így külön nem neveztem el. Névtelenül is tovább élt ugyan^{44,45}, azóta Com2Chem-ként neveztem el.

A fent leírt gráfelméleti protokoll hátránya, hogy speciális molekulaszervezeteket (mint ahogy azt majd a $\text{CH}_3\text{O}(\text{H}^+)\text{O}^-$ gyök esetében a **4.1.3 fejezetben** láthatjuk) csak véletlenül képes előállítani, mivel az ehhez kapcsolódó különleges kötéstípusok az általános erőtérben nem megtalálhatóak (hiányzik hozzá a „kémiai intuíció”). Tapasztalataim szerint ezen szerkezetek nagyenergiájúak, jelentőségük extrém kísérleti körülmények között (magashőmérséklet, erős külső tér, stb.) van, illetve kötéselméleti szempontok miatt érdekesek. Természetesen ezen kötéstípusokkal a meglévő általános erőtérmodellek bővíthetőek és konzisztensé tehetőek.

A Com2Chem egy másik továbbfejlesztéseként, kevés atomból álló rendszerek esetén, a fenti protokoll erőtér nélkül is elvégezhető egy nagyszámú magkonfiguráció előállítására képes eljárással, például egy kis térrészben véletlenszerű koordinátákból induló kislépésekkel elvégzett geometriai optimalizálással vagy Monte Carlo szimulációval. Az így kapott rendszerek atomjait az erőtérből megfelelően tipizálhatjuk. A még nem létező típusok esetén új atomtípus is definiálható, s így akár önfejlesztő-önkonzisztens eljárás hozható létre.

4.1.2 Javasolt új nagy pontosságú elméleti kinetikai modell (CHEAT1)

Különleges elektronszerkezetű molekulák (pl. O₃) és a gyökrekombinációs reakciók elméleti kémiai módszerek segítségével történő leírása tradicionális kompozit modellekkel csak kevésbé pontosan kivitelezhető a magasabb gerjesztések hozzájárulásának fontossága miatt. Sok esetben az irodalom multireferenciás kezelésmódot javasol a feladat megoldására. Az aktív tér egységes kezelésmódjához nagy számú reakció esetén nagyszámú molekulapályát kell belefoglalnunk a multireferenciás aktív térbe. Alternatívaként kénytelenek vagyunk minden reakció esetén külön-külön elméleti szintet meghatározni és bár az utóbbi időben komoly előre lépések voltak e téren⁴⁶, de az aktív tér kialakítása sok esetben még mindig tartalmaz tapasztalati elemeket. Ez volt a helyzet a ·CH₃ + ·OOH rendszer esetében is^{47,48} ahol a legtöbb szingulett állapotú részecske energiáját a QCISD(T)/cc-pV(T,Q)Z//B3LYP/6-311++G(d,p) szinten, míg a triplétt elektronállapotú részecskék esetén a CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)/aug-cc-pVDZ elméleti szinten számították. Végül a szingulett állapotban lejátszódó metilgyökös hidrogénelvonási reakció pontos leírásához CAS+1+2+QC/cc-pV(T,Q)Z//CASPT2/aug-cc-pVTZ elméleti szintre volt szükség. Lin és munkatársai⁴⁸ már egységes kompozit protokoll (G2M) felhasználásával írták le a reakciórendszert, viszont ehhez nagy, 13,4 kJ/mol abszolút hiba társult. A különböző elektronikus állapotok közelsége nemcsak a részecskék energiájánál, hanem az állapotösszeg meghatározásánál is komoly problémát okozhat. Ezen problémák egységes kezelésére dolgoztuk ki a CHEAT1 protokollt,²² amely egy erősen leegyszerűsített HEAT eljárás¹⁵, ahogy erre a neve is utal. A HEAT egy olyan termokémiai modell, amelynek célja az atomok és molekulák képződési entalpiáinak empiriamentes nagy pontosságú predikciója.

Az általunk javasolt számolási protokollt kinetikai vizsgálatokra szántuk, ahol a relatív energiák (ΔE_0) pontos számítása szükséges. Tehát a számítások során izodezmikus reakciók energiaváltozásait kell nagy pontossággal megadni szemben a HEAT esetén deklarált általános atomizációs sémával. A korábbi kinetikai célú potenciálfelületek a CCSD(T) elméleti szint elérését tűzték ki célul, mivel a magasabb elméleti szint számításához szükséges programok nem voltak általánosan elterjedtek, illetve ezen elméleti szinteknél tartottak a hatalmas számolásgénytől. Ami persze sokáig igaz is volt, viszont kis bázisú számítások esetén már 2009-ben, magasabb gerjesztéseket figyelembe vevő CCSDT(Q) módszerrel kémiai szempontból releváns rendszerekre is viszonylag rövid számítási idő alatt eredményre juthattunk (2 nap). A legtöbb elméleti kinetikai modellszámítás kompozit modellekkel történik. A kompozit modellek teljesítő-képességének tesztelésénél viszont általában atomizációs sémával számított képződéshőket ($\Delta_{f,0K}H$, $\Delta_{f,298,15K}H$) használnak, amire a következő módszer nem alkalmas (ezért sem javasolhatták korábban), viszont a mechanizmusok pontos meghatározásánál a kis bázisból adódó szisztematikus hiba kiesik. S így a (CHEAT1) modell alkalmas elméleti kinetikai vizsgálatokra. CHEAT1 protokollal a zérusponyi energiával korrigált energia a következőképp számítható:

$$E_0(\text{CHEAT1}) = fZPVE_{\text{CCSD}}^{\text{cc-pVTZ}} + \Delta E_{\text{HF}}^{\infty} + \Delta E_{\text{corr}}^{\infty} + \Delta E_{(\text{T}) \rightarrow \text{T}(\text{Q})}^{\text{cc-pVDZ}} + \Delta E_{\text{DKHSO}}^{\text{cc-pVTZ}}$$

A szükséges tagok az alábbi módon származtatandók:

Geometria és normál koordináta analízis ($fZPVE_{\text{CCSD}}^{\text{cc-pVTZ}}$)

A CCSD(fc)/cc-pVTZ szintű geometriai optimaláshoz a Gaussian09 szűkebb optimalási határfeltételeit ("tight") választottuk. A normál koordináta analízishez a numerikus második deriváltakat használjuk fel. A merev rotor közelítéssel és harmonikus rezgési modellel kapott

hullámszámokat a CCCBDB adatbázisnak³⁴ megfelelően ($f = 0,941 \pm 0,119$) skálázzuk. Ezen rezgési hullámszámok kerülnek felhasználásra a termodinamikai sajátságok számításakor.

CCSD(T) limit becslése (ΔE_{HF}^{∞} és ΔE_{corr}^{∞})

A nemrelativisztikus energia limit számítását oly módon végeztük el, hogy a HF és a CCSD(T) limiteket partícionáltuk. Külön meghatározásra került a HF limit (ΔE_{HF}^{∞}), illetve a CCSD(T) korrelációs energiájából a korrelációból származó bázisfüggetlen energia (ΔE_{corr}^{∞}). Az előbbihez Feller-féle hárompontos extrapolációt^{28,49} használtuk, ahol HF energiákat aug-cc-pVXZ báziskészletek (X=D,T és Q) segítségével kaptuk. Ellenőrzésképpen cc-pV5Z számításokat is végzünk, de ezek jellemzően csak 1 kJ/mol-lal térnek el a relatív ΔE_{HF}^{∞} értékekhez képest. Az extrapolált CCSD(T) korrelációs energiák (ΔE_{corr}^{∞}) származtatása a Helgaker-féle kétpontos X^{-3} függvényvel²⁹ történt, ahol kiterjesztett háromszoros és négyszeres zéta bázisokat (aug-cc-pVXZ) használtunk.

Magasabb szintű energiakorrekciók ($\Delta E_{(T) \rightarrow T(Q)}^{cc-pVDZ}$)

A háromszoros és többszörös gerjesztések figyelembevétele jellemzően hiányzik a standard kompozit módszerekből, ez alól üdítő kivétel a jelenlegi legpontosabb számítást lehetővé tevő HEAT-345(Q) módszer.¹⁵ Azonban ennek számítási igénye a legtöbb kémiai rendszer esetén egyszerűen túl nagy, s így nem is kivitelezhető, ezt mutatja az is, hogy tudomásunk szerint, egyetlen egy reakció kinetikai munka esetén került a HEAT-345(Q) alkalmazásra. Ennek a közelítésére szolgál a következő számítási lépés, amely figyelembe veszi a sok esetben fontos magasabb gerjesztések hozzájárulását is:

$$\Delta E_{(T) \rightarrow T(Q)}^{cc-pVDZ} = E(CCSDT(Q)/cc - pVDZ) - E(CCSD(T)/cc - pVDZ).$$

Relativisztikus és spin pálya korrekciók ($\Delta E_{DKHSO}^{cc-pVTZ}$)

A relativisztikus effektusok jelentősége általában kicsiny szerves molekulák esetén (kb. 1-2 kJ/mol nagyságrendű), de elhagyásukkal a modell robusztussága és érvényességi köre csökkenhet, ezért ezen elméleti modellbe is belefoglaltuk. Nem mellékesen számítása nem igényel különösebb erőforrást. A számításokhoz a spin-pálya tagokat is tartalmazó negyedrendű Douglas-Kroll-Hess ($\Delta E_{DKHSO}^{cc-pVTZ}$) relativisztikus számításokat végeztünk HF/cc-pVTZ szinten:

$$\Delta E_{DKHSO}^{cc-pVTZ} = \Delta E(HF_{DKHSO}/cc - pVTZ) - \Delta E(HF/cc - pVTZ)$$

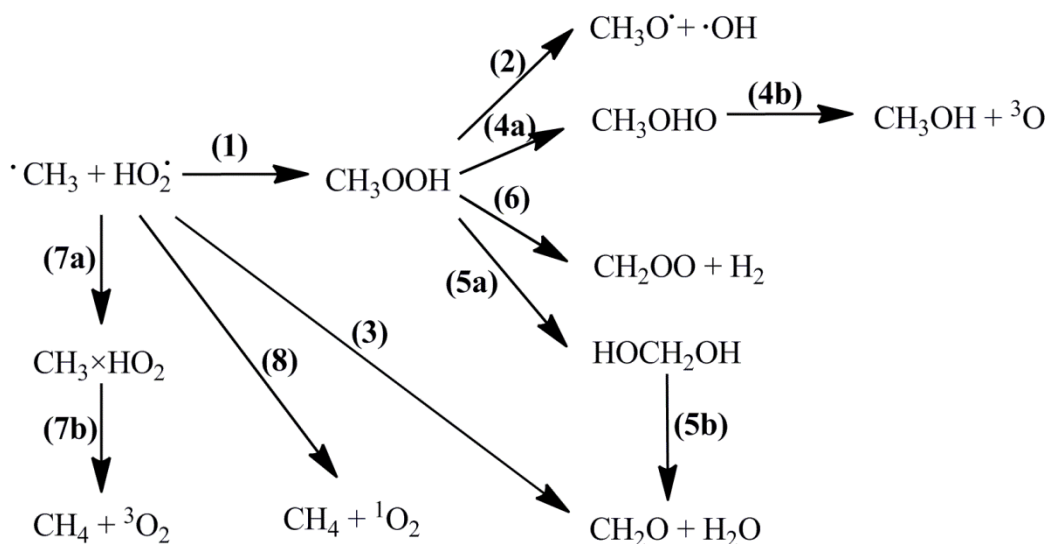
Az elektronikus állapotösszeg becslésére vertikális gerjesztési energia (VEE) számítás

Az alacsonyan lévő elektronikus gerjesztések figyelembevétele két szempontból is fontos, egyrészt kinetikai számításoknál csak egy viszonylag szűk molekulacsoport esetén ismertek az elektronikus gerjesztési energiák, amelyek hatással vannak a számított elektronikus állapotösszegre. Az abszolút reakciósebességi állandók számításában jelentős hibát okozhat az állapotösszeg pontatlansága. Másrészt a kis VEE értékek a magasabb gerjesztések figyelembevételének fontosságára hívhatják fel a figyelmünket. Ezen vertikális elektronikus gerjesztések számításához, mozgásegyenlet formalizmusú csatolt-klaszter módszert használunk (EOM-CCSD) cc-pVTZ bázis mellett. Ezen számítási lépés nem eredményez plusz energiatagot a kompozit modellünkben, viszont az elektronikus állapotösszeg számításánál figyelembe vehető.

A számítások elvégzéséhez - a Gaussian09 programcsomagon kívül - a MRCC és a Molpro2010.1 programokat használtuk.

4.1.3 Metil- és hidroperoxil-gyök rekombinációs reakcióinak nagy pontosságú számítása

Ebben a fejezetben röviden bemutatom a CHEAT1 protokollal elért eredményeket a korábbi elméleti modellek fényében a következő reakciók esetében (**2. ábra**). Az összevetés alapját képező adatokat az **1. Táblázat** foglalja össze.



2. ábra. A $\text{CH}_3 + \text{HO}_2$ reakciórendszer égéskémiai szempontból releváns reakciói.

A gyök-gyök rekombináció a reaktánsok magas energiatartalma miatt számos nagy reakciósebességű reakciótípusra ad lehetőséget. Egyrészt mód van a gyors rekombinációra (1), amelynek adduktja (CH_3OOH , metil-peroxid) könnyen alakul tovább kötés-hasadással (2), átrendeződést követő eliminációval (4a és 4b, valamint 5a és 5b), eliminációs lépéssel (6). Ezen kívül az direkt és indirekt atomelvonási reakciók is fontos kinetikai szerepet játszanak az égéskémiájában, az előbbire példa az oxigénatom-elvonási reakció (3) és a szingulett állapotú hidrogénelvonás (8), míg az utóbbira a triplétt H-vonás (7a és 7b).

Ahogy azt már korábban említettem, a rendszer számítása több nehézséget okoz, egyrészt triplétt és szingulett részecskéket is magába foglal ez a nehezen számítható gyök-gyök rekombináció. Az elméleti szint validálását nagyban megkönnyíti, hogy nagy pontossággal meghatározott képződési entalpiájú reaktánsokat és termékeket is nagy számban tartalmaz a reakciórendszer. Az adott elméleti szint jósága a maximum abszolút deviációval (MAD) és átlagos abszolút eltéréssel (mean unsigned deviation, MUD) jellemezhető. Lin csoport által használt G2M elméleti szintről megállapítható, hogy kinetikai számításokra alkalmatlan, hiszen mindkét érték nagysága meghaladja a 8 kJ/mol-t .⁴⁸ A Klippenstein csoport (Jasper és munkatársai)⁴⁷ a különböző reakciócsatornák pontos kvantumkémiai leírására eltérő elméleti szinteket határoztak meg, voltak közöttük egy- és többreferenciás leírások is. Mindezek ellenére a szingulett oxigén ($^1\text{O}_2$) meghatározása jelentős hibával terhelt. Az ok viszonylag egyszerű, a $^1\text{O}_2$ standard CCSD számításakor az első szingulett állapot helyett ($^1\Delta_g$) az első gerjesztett szingulett állapot ($^1\Sigma_g^+$) kerül meghatározásra. Ezt a CHEAT1 protokoll EOM-CCSD/cc-pVTZ számítása egyértelműen igazolta, mivel a számított vertikális gerjesztési energia $-2371,29 \text{ cm}^{-1}$ -nek adódott. Ha az extrapolált CCSD(T) energiát ezzel korrigáltuk, akkor a reakcióenergia értéke nagyon jó egyezést mutatott a nagy pontosságú irodalmi adatokból számított értékkel.

4. Táblázat. A CH₃ + HO₂ reakciórendszer stacionárius pontjainak zerusponti energiával korrigált relatív energia-értékei különböző elméleti szinteken.

Stacionárius pont	ΔE_0 (kJ/mol)				
	G2M ⁴⁸	Jasper ⁴⁷	CCSD(T)/cc-pV ∞ Z// CCSD/cc-pVTZ	CHEAT1 ²²	Referencia ⁵⁰
CH ₃ + HO ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	
CH ₃ OOH	-295,0	-280,8	-279,5	-279,9	-279,5 ± 4,2
OHCH ₂ OH			-537,6	-536,8	
CH ₂ O + H ₂ O	-527,6	-514,1	-511,7	-512,1	-509,6 ± 0,8
CH ₄ + ¹ O ₂	-123,0	-106,9	-136,0 ^a	-137,7	-137,4 ± 0,4
CH ₄ + ³ O ₂	-243,5	-229,3 ^b	-230,1	-231,4	-231,8 ± 0,4
CH ₃ O + OH	-103,8	-102,4	-99,6	-98,3	-99,6 ± 2,1
¹ CH ₃ OHO			-95,4	-95,4	
CH ₃ OH + ³ O			-109,6	-107,5 ^d	-108,4 ± 0,4
¹ CH ₂ OO + H ₂			-11,7	-18,4	
vdW	-7,9	-10,5 ^b	-8,8	-10,0	
TS3	-100,8	-80,9	-78,7	-83,3	
TS4a			-72,8	-74,5	
TS5a			9,2	1,3	
TS5b			-355,6	-356,1	
TS6			10,0	6,3	
TS7	-2,9	-7,9 ^b	-3,8	-7,5	
TS8	17,2	84,5 (36,8) ^c	47,3	36,4	
MAD _{CHEAT1}		48,1 (30,5) ^e			
	19,2	[4,2] ^f	10,9		
MUD _{CHEAT1}	9,6	6,3 (4,2) ^e [1,3] ^f	2,5		
MAD _{exp}	18,0	30,5	2,1	2,5	

^a: az elektronikus energia az EOM-CCSD(T)/cc-pVTZ számításnak megfelelően korrekcióra került

^b: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD(T)/aug-cc-pVDZ számítás eredménye

^c: CAS+1+2+QC/CBS//CASPT2/aug-cc-pVTZ számítás eredménye

^d: $\Delta E_{(T) \rightarrow T(Q)}$ korrekcióhoz cc-pVTZ bázis let használva a triplett oxigén atomhoz (³O).

^e: a kerek zárójelben feltüntetett értékek számításakor figyelembe vettük a ¹O₂-ot tartalmazó állapotot és a TS8-re kapott CAS+1+2+QC/CBS//CASPT2/aug-cc-pVTZ eredményeket.

^f: a szögletes zárójelben feltüntetett értékek számításakor nem vettük figyelembe a ¹O₂-ot tartalmazó állapotot, viszont a TS8-re kapott CAS+1+2+QC/CBS//CASPT2/aug-cc-pVTZ eredményeket igen.

A CCSDT(Q)/cc-pVDZ számításokból származó korrekcióval ez a hiba egyszerűen megszüntethető. A EOM-CCSD számítások jól becsülték a VEE értékeket a triplett oxigénatom ($VEE_{EOM}=132,28 \text{ cm}^{-1}$ vs. $VEE_{exp.}=158,5 \text{ cm}^{-1}$) és a hidroxilgyök esetében is ($VEE_{EOM}=133,89 \text{ cm}^{-1}$ vs. $VEE_{exp.}=139,21 \text{ cm}^{-1}$). A másik nehezen számítható stacionárius pont a TS8 volt, ami a szingulett állapotú H-elvonási reakció átmeneti állapotához tartozik. Itt ugyan a VEE jelentősen nagyobb ($8791,52 \text{ cm}^{-1}$, 1,1 eV), de a hozzátartozó T₁ diagnosztika (0,065) jelentős

nemdinamikus korrelációt sejtet. A CCSDT(Q)/cc-pVDZ szintű korrekció jelentősen, 10,9 kJ/mol-lal, korigálja az extrapolált CCSD(T) aktiválási energiát. Az így kapott érték kitűnő egyezést (az eltérés kisebb mint 0,5 kJ/mol) ad a CAS+1+2+QC/cc-pV(T,Q)Z//CASPT2/aug-cc-pVTZ elméleti szintű eredményekkel. Ez meg is látszik a kísérleti eredmények összevetésén, a MAD érték 2,5 kJ/mol, míg ez az érték 18,0 kJ/mol a G2M és 30,5 kJ/mol a Klippenstein csoport által publikált reakcióenergia esetében.

A CHEAT1-tel számított átmeneti állapotok (TS3, TS7, TS8) relatív energiái eredmények viszont jól egyeznek a Klippenstein csoport által közölt értékekkel, amelyek a kísérleti eredményekkel összhangban vannak, létrehozva ezzel egy olyan egységes elméleti leírást, amely alkalmas bonyolult elektronszerkezetű rendszerek kinetikai vizsgálatára, de nem igényel különösebb empirikus előismeretet az elektronszerkezetről. A CHEAT1 módszert továbbfejlesztve más kinetikai csoportok is használatba vették.^{51,52}

„Back in my days as a chemistry student, I used to be quite a technocrat. I was firmly convinced that scientists would have cornered God and photographed Him in color by 1951.”

(Kurt Vonnegut - Wampeters, Foma, and Granfalloon)

4.2 Kémiai evolúció

A kémiai evolúción egy fizikai-kémiai rendszer időbeni változását értjük, amelynek során az egyszerű molekulák biológiai rendszerek felépítésére és működésére szolgáló kismolekulatömegű ($M_r < 500$ g/mol) egységekké alakulnak át. Ezt a fejlődési réteget alulról az elemek szintézise (nukleoszintézis, magfizikai evolúció), míg felülről a biológiai evolúció (pontosabban a molekuláris evolúció) rétege fogja közre.⁵³ Mivel tudjuk, hogy a biológiai rendszerek kialakultak, így a kémiai evolúció központi kérdése az, hogy ez hogyan következhetett be. Másképpen megfogalmazva arra keressük a választ, hogy melyek a legfontosabb reakciók, kiválasztási szabályok és hatások, amelyek strukturálták az anyagi világot és amik egyszerű prebiotikus molekulákból a biomolekulák kialakulásához vezettek.⁵⁴

A kémiai reakciókhoz szükséges, hogy a reaktánsok élettartalma kellően hosszú legyen és hogy alkalmas orientációban reaktívan ütközzenek, amit a külső állapotváltozók jelentősen befolyásolhatnak (például a megfelelő hőmérséklet, nyomás, elektromágneses és részecskesugárzás, esetleg elektromágneses mező). Emellett az is követelmény, hogy az ütközéskor a részecskék aktivált komplexének energiája és annak eloszlása alapján a reakciósebesség számottevő lehessen. Azaz egyfelől stabilnak, másrészt pedig kellőképpen aktiválhatónak kell lennie. Az említett külső állapotjelzők és tényezők eloszlása az Univerzumban inhomogén és később biológiai funkcióval bíró molekulák keletkezésénél a külső tényezőkről keveset tudunk. A legtöbb ismeretanyagunk a prebiotikus Földről van, így a bolygónkon lezajlott kémiai evolúciót ismerjük leginkább. Itt is több elmélet verseng a keletkezés helyéről. Egyrészt a panspermia elmélet⁵⁵ a biomolekulák keletkezését vagy annak egy részét a világűrből érkező anyagból képzelel el, amely a Földre jutva hozta létre az Életet. Ezzel szemben az ősrészes elmélet⁵⁶ a földi keletkezést valószínűsíti, feltételezve, hogy az ősóceán molekula diverzitása kellőképpen nagy volt az akkor jelenlevő nagyenergiájú folyamatok következtében (vulkáni tevékenység, villámlás, erős elektromágneses sugárzás, meteorit becsapódások stb.).

Függetlenül attól, hogy mely keletkezést valószínűsítjük, a biomolekulák kialakulásánál feltételezett legtöbb kulcsmolekula jelenleg is megtalálható mind a csillagközi anyagban mind a mai Föld atmoszférájában. Tehát a legtöbb állítás, amit a prebiotikus atmoszférában lévő molekulák tulajdonságára tesznek, a modern földi atmoszférára is igaz, amit azonban a fejezet témájából kifolyólag itt nem tárgyalok.

A virtuális mérésekkel ugyan vagyunk képesek a molekulák keletkezési helyének felderítésére, de a szisztematikusan változtatott külső terek és állapotváltozók alapján a virtuális mérés képes az adott fizikai-kémiai folyamat valószínűségét ellenőrizni. Kísérletek során a külső tényezők ilyen alaposágú hatásvizsgálatára ritkán van mód. További előnyt jelent a vizsgálatok atomi vagy molekulaszintű felbontása. Kémiai reakciók esetén a rövid élettartamú

részecskék geometriája is meghatározható, míg a fizikai folyamatok vizsgálatában - mint amilyen a határréteg-szimuláció - részecskék kölcsönhatási energia-eloszlása, jellemző kölcsönhatási partnerek beazonosítása, illetve a határfelülethez képesti molekulaorientációk meghatározása is lehetséges.

A molekuláris evolúció szükséges feltétele a felépítő biomolekula-alapegységek (pl. aminosavak, cukrok, zsírsavak) képződése, illetve feldúsulása. Ezek az alapegységek, molekulák, véges számú szerkezeti izomerrel rendelkeznek, viszont közülük csak néhány vált a biomolekulák építőelemévé. A hosszú (reakció)idő miatt feltételezhetjük a termodinamikai tényezők fontosságát és tekinthetjük ezt kiindulási kémiai evolúciós szabálynak. Ahhoz, hogy erről meggyőződhessünk, meg kell vizsgálni az összes lehetséges izomer kémiai-fizikai tulajdonságait és azt, hogy miben kitüntetettek a biológiai jelentőségű molekulák. Ennek vizsgálatához használtam a **4.1.1. fejezetben** bemutatott kombinatorikus eljárást.

4.2.1 Biomolekulák építőköveinek kialakulása

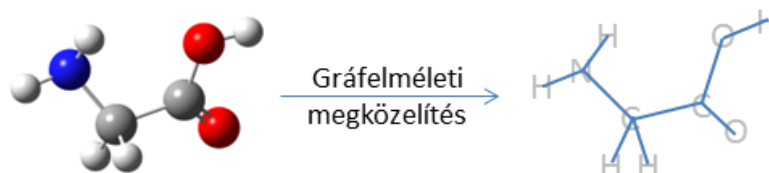
A fehérjék nagy biomolekulák és makromolekulák, amelyek más egységek mellett főként hosszú polipeptid láncból vagy láncokból épülnek fel. Mivel a fehérjék számos funkciót töltenek be az organizmusokon belül, úgymint az anyagcsere-reakciók katalizálását, a DNS-replikációt, a külső hatásokra való reagálást, a sejtek szerkezetét, valamint a molekulák egyik helyről a másikra történő szállítását, evolúciós kialakulásuk a kémiai evolúció korai szakaszához köthető. A polipeptid láncok aminosav-egységekre tagolhatóak és a biológiai rendszerek ebből is építik fel a fehérjéket. Tehát az aminosavak kialakulása fontos momentuma az Élet kialakulásának.

Mára tudományos konszenzus alakult ki arról, hogy az ősóceán kialakulása és a prebiotikus evolúció 4,4-4,2 milliárd éve kezdődött, valamint, hogy az élet első nyomai, a mikrobiális bioszféra 3,5 milliárd éve alakulhatott ki (1. ábra).⁵⁷ A közties időszakra tehető a Földön az első olyan biomolekulák kialakulása, melyek még nem élő rendszerek segítségével képződtek. Ezek a bonyolult molekulák, cukrok, nukleotidok és fehérjék, megjelenésüket annak a kémiai evolúciónak⁵⁸ köszönhetjük, mely során kémiai reakciók sokasága zajlott egymással párhuzamosan, és versenyzett a leginkább megfelelő makromolekulák és reakcióutak fennmaradásáért.

A prebiotikus kémia elmélete szerint a prebiotikus Föld redukáló légkörében a vulkanikus gázkibocsátás mellett az erős UV sugárzás, illetve villámlás hatására biogén molekulák képződhetnek. A fenti „ősleves elmélet” kísérleti bizonyítását Stanley L. Miller és Harold Clayton Urey végezte el 1952-ben.⁵⁹ A légkör modelljéül vízgőzből, hidrogénből, metánból, és ammóniából álló keverék szolgált, melyet hevítés mellett elektromos kisüléseknek tettek ki. A kísérlet során előállított elegyből vékonyréteg-kromatográfiás eljárással akkor ötféle aminosavat mutattak ki (glicin, aszparaginsav, α -, β - és homoalanin), s a legnagyobb mennyiségben glicint. Miller laborjának 2007-es felszámolása közben megtalálták az eredeti 1953-as kísérlet során keletkezett mintákat, amelyeket Johnson és munkatársai modern analitikai eszközökkel (HPLC-MS) újraanalizálták, és további aminosavakat és olyan szerves vegyületeket mutattak ki nagy mennyiségben, mint például a metil-amin.⁶⁰ Elterjedt feltételezés, hogy az aminosavak polikondenzációjával képződhetnek az első proteinek. Valójában az aminosavak csak másodlagos termékei azon polipeptideknek, amelyek a HCN polimerizációjával majd a HCN-polimerek hidrolízisével képződtek.^{61,62} A folyamat a HCN trimerjeként felfogható aminomalononitril polimerizációján keresztül zajlik, amely heteropoliamidineket eredményez, végül ez hidrolizálódik peptidekké és aminosavakká. Ily módon lehetőség van még a biológiai aktivitással rendelkező HCN pentamernek, az adeninnek a képződésére is.⁶³ Ez alapján az is feltételezhető, hogy a jelenlegi biomonomerek képződése a HCN polimerizációján keresztül történt, azaz az Élet a toxikus HCN-ből képződött, s ez az ún. „HCN világ” elmélet. Az elmélet „Achilles sarka” az, hogy a HCN polimerizációhoz olyan nagy oldatbeli HCN koncentrációra van szükség, ami az ősi atmoszféra feltételezett HCN tartalma mellett is kevésbé valószínű. A HCN oldat töményedése napsugárzás hatására (lagúna hipotézis)⁶⁴ a HCN molekula alacsony forráspontja (26°C) miatt egyértelműen lehetetlen. Áthidalhatja az elmélet gyenge pontját viszont, ha a HCN viselkedése határfelületen a tömbfázistól eltérő.

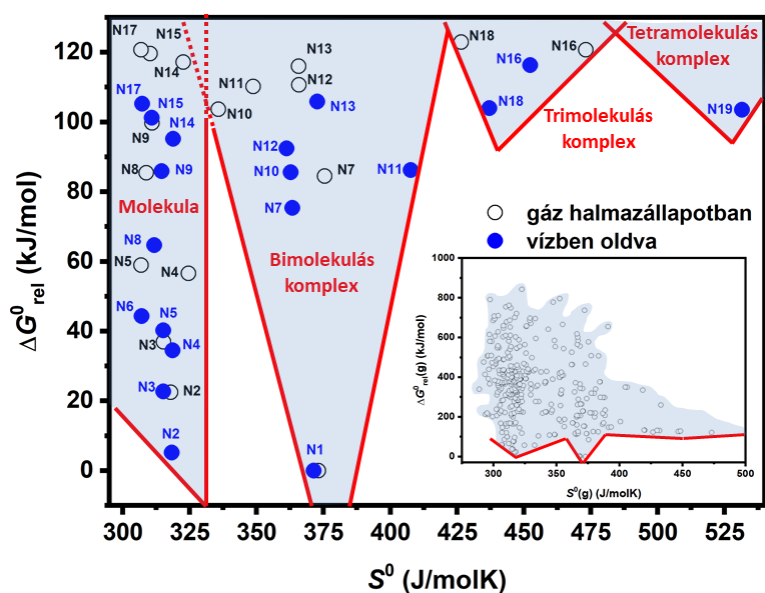
Felvetődhet a kérdés, hogy a Miller kísérletben *miért éppen a glicin* képződik a legnagyobb mennyiségben, annak ellenére, hogy számos egyéb termodinamikai értelemben stabil glicin izomer is ismert. Miért található a rendszerben metil-amin? Hogyan dúsulhat fel a HCN-polimer képződéséhez szükséges HCN?

Első közelítésben, ennek vizsgálatára a legegyszerűbb fehérjealkotó építőkö, a glicin ($C_2H_5NO_2$) és tágabb értelemben vett izomerjeinek termodinamikai viszonyait érdemes megismerni. Ahogy az a **4.1.1 fejezetben** említésre került, kvantumkémiai számítások segítségével egy molekula akár összes izomerjének szerkezetét és termodinamikai sajátságát meghatározhatjuk különböző körülmények között beleértve a hőmérséklet, valamint a közeg hatását. Tehát a $C_2H_5NO_2$ összegképlethez tartozó összes lehetséges izomer gráfelméleti alapon (**3. ábra**) előállításra került, beleértve a többmolekulás molekulakomplexeket is.



3. ábra. Molekulák leírhatók csúcsokból és élekből álló „hálózatként”.

A kiindulási szerkezetek kialakításánál feltételeztük, hogy a hidrogén-, oxigén- és szénatomok 1, 2 és 4 kovalens kötést létesíthetnek, míg a nitrogén esetében tri-, penta- vagy heptakovalens vegyértékkel számoltunk. Ezen kritériumok alapján összesen 404 molekuláris konfiguráció jött létre. A molekulák és molekulakomplexek termokémiai leírását a G3MP2B3 kompozit modell szolgáltatta, míg a vizes környezetet CPCM implicit oldószermodell biztosította. A hőmérséklet hatása is feltérképezésre került a 273,15 K - 373,15 K tartományon. A G3MP2B3 protokollnak megfelelően első lépésben B3LYP/6-31G(d) elméleti szinten geometriai optimalizálást végeztünk, illetve ugyanezen szinten minden molekula esetén rezgési analízist is végeztünk, hogy meggyőződhessünk mindegyik optimált szerkezet a potenciális energia egy minimumához tartozik. A geometriai optimalizálásokkal kapott izomerek – az energia G3MP2B3 szintű finomítása után – legfőbb molekuláris és termodinamikai tulajdonságai megadásra került (pl. képződéshő, relatív moláris szabadentalpia). A szerkezeti izomereket relatív moláris szabadenergia alapján sorba rendezhetjük, ez alapján a termodinamikai egyensúly már jellemezhető az adott hőmérsékleten és nyomáson ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 298,15 \text{ K}$), mivel az egyensúlyi termodinamika szerint a kisebb kémiai potenciálú izomer a rendszer legvalószínűbb állapota. Minél nagyobb a relatív moláris szabadentalpia, annál kisebb az adott izomer mennyisége (populációja) az azonos szerkezetek közül. A sorrend kialakításának feltétele az összes lehetséges szerkezeti izomer előállítása. Ahogy az a **4. ábra** betétdiagramja is mutatja egy adott összegképlethez egy adott entrópia és szabadentalpia tartomány tartozik és ez a kémiai térnek a „termodinamikai térképe” (kékített rész). Maga a kémiai tér a $C_2H_5NO_2$ esetében viszonylag tág (900 kJ/mol szabadentalpia tekintetében és körülbelül 200 J/molK entrópia vonatkozásában). Az entrópia tág volta viszonylag egyszerűen magyarázható, hiszen a több molekulás komplexek nagyszámú alacsony rezgési szabadsági fokot tartalmaznak ezáltal a belőlük származó entrópia-hozzájárulás jelentős. A szerkezeteket felépítő molekulák száma szerint a sokaság klaszterezhetővé is válik, így beszélhetünk egyedi molekulákról és bi-, tri- és tetramolekulás komplexekről.



4. ábra. A $C_2H_5NO_2$ izomerek termodinamikai térképe. A belső diagram az összes gázfázisú izomer relatív szabadentalpia-entrópia adatpárját mutatja. Az alacsony relatív szabadentalpiájú régiót kinagyítva is láthatjuk gázfázisú (üres kör) és szolvatált részecskék esetében (kék kör). A részecskék jelölése azok gázfázisú relatív szabadentalpiája alapján történt. A legkisebb entalpiájú részecske a metil-amin szén-dioxiddal alkotott molekulakomplexe (N1).

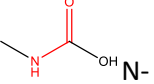
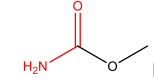
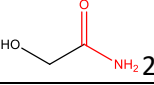
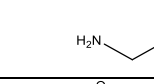
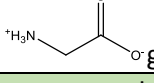
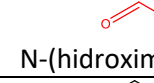
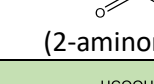
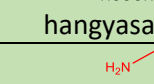
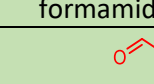
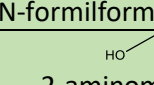
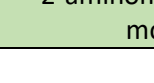

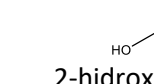

A termodinamikailag legalacsonyabb szabadentalpiájú szerkezetek a leggyakoribbak, így a további bemutatásnál csak az első 19 szerkezetből is a kémiai evolúció szempontjából legfontosabbakra szorítkozom. Habár a választás kissé szubjektívnek tűnik első pillanatra, alapjául az szolgál, hogy a kétállapotra felírt egyensúlyi állandó értéke (K_c) nagyobb legyen, mint a 1 molekula/ 1 mol molekula, amelyhez standard állapotban a 135,7 kJ/mol relatív moláris szabadentalpia-érték ($\Delta G^0(g)$) tartozik, gázfázisban.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c = -8,314 \frac{J}{molK} 298,15K \cdot \ln \left(\frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} \right) = -135,7 \frac{kJ}{mol}$$

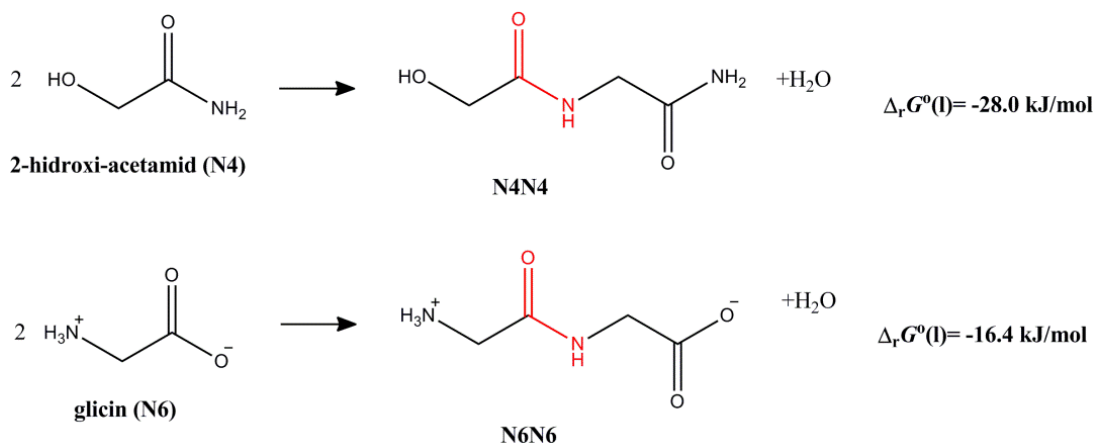
Az így kapott szerkezetekből 10 tartozik a szigorúan vett molekulák csoportjába, 6 bi-, 2 tri- és 1 tetramolekulás részecske, amelyeket a **5. Táblázat** fehér, zöld, narancssárga és kék színekkel mutat be.

A legkisebb szabadentalpiájú szerkezet metil-amin és szén-dioxid komplexe (**N1**). Az alacsonyabb kémiai potenciálú molekulák (**5. Táblázat**, N1–N3 molekulák) reaktivitását megvizsgálva megmutatható, hogy ezek a vízzel reagálva átalakulnak vagy elbomlanak, így elhagyva a $C_2H_5NO_2$ izomerek kémiai terét és viselkedésük a jóval nagyobb $C_2H_7NO_3$ kémiai téren belül válik csak értelmezhetővé. Így a biomolekula-egységek (kémiai szintű) evolúciójában nemcsak a termodinamikai stabilitás, hanem a reaktivitás (kinetika) is fontos szerepet játszik. Ez egyben a víz kémiai reakciópartner szerepét is hangsúlyozza.

5. Táblázat. A 19 legkisebb moláris szabadentalpiájú C₂H₅NO₂ izomer, számításoknál a vizes közeget CPCM oldószer modellel vettük figyelembe, az (l) ezt jelöli.

N°	Szerkezet Elnevezés	Gázfázis (g)			Vizes fázis (aq)		
		$\Delta_{rel}H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/molK)	$\Delta_{rel}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{rel}H^\circ$ (kJ/mol)	S° (J/molK)	$\Delta_{rel}G^\circ$ (kJ/mol)
N1	metil-amin×szén-dioxid	0,0	373,1	0,0	14,4	371,4	0,0
N2	 metilkarbamidsav	6,1	317,9	22,5	3,8	318,3	5,2
N3	 metil-karbamát	19,7	315,3	36,9	20,3	315,2	22,7
N4	 2-hidroxiacetamid	42,1	324,6	56,6	33,1	318,6	34,5
N5	 glicin	39,1	306,9	58,9	37,9	315,2	40,2
N6	 glicin (zwitterion)	-			39,5	307,1	44,3
N7	metanol×isocianánsav	85,2	375,5	84,5	87,4	363,4	75,4
N8	 N-(hidroximetil)-formamid	66,2	308,8	85,4	61,4	311,8	64,7
N9	 (2-aminometil)-formát	81,1	311,0	99,7	83,4	314,6	85,9
N10	 hangyasav×metánimin	92,5	335,7	103,7	97,4	362,8	85,6
N11	 formamid×formaldehid	102,9	348,7	110,2	111,4	407,6	86,2
N12	 N-formilformamid×dihidrogén	108,5	365,8	110,7	103,8	361,2	92,4
N13	 2-aminometanol×szén-monoxid	113,8	365,7	116,0	120,7	372,7	105,9
N14	 N-metilkarbonimid dihidroxid	102,1	322,6	117,2	93,9	318,9	95,2
N15	 2-hidroxiacetimidsav	100,9	310,3	119,6	97,5	310,9	101,2
N16	ammónia× formaldehid×szén-monoxid	150,5	473,1	120,7	154,8	452,4	116,3
N17	 formil-karbonimid hidroxid	101,0	306,9	120,7	100,5	307,3	105,2
N18	metánimin×víz ×szén-monoxid	138,8	426,6	122,9	137,9	437,1	104,0
N19	2 szén-monoxid ×dihidrogén×ammónia	-			165,6	531,5	103,5

A 2-hidroxi-acetamid (N4) dimerizálódásával a peptidkötés alakul ki. Ahogy azt a 5. ábra is mutatja, ez a reakció termodinamikailag kedvezőbb ($\Delta_r G^0(l) = -28,0$ kJ/mol), mint a glicin dimerizálódása ($\Delta_r G^0(l) = -16,4$ kJ/mol) vizes közegben. A kialakuló peptid szerkezetekben a különbség „csak” az C- és N-terminális végen jelentkezik, de ez a különbség a polimerizációfok növekedésével egyre kisebbé válik. Így egy termodinamikailag kedvezőbb reakcióutat mutatunk meg a $C_2H_5NO_2$ szerkezetből polipeptid kialakulásra (de a kinetikai tényezőt a tanulmány elkészültekor még nem vizsgáltuk).



5. ábra. A polikondenzációs reakciók első lépései és a hozzá tartozó reakció-szabadentalpiák ($\Delta_r G^0(l)$). Pirossal jelölve a molekulák peptidkötését.

A lehetséges szerkezeti izomer közül a glicin különböző protonáltsági állapotai (semleges és ikerionos forma) az ötödik, illetve a hatodik (N5 és N6) legkisebb moláris szabadentalpia-értékű szerkezet. A molekuláris komplexeket megvizsgálva számos olyan kismolekula is megtalálható, amelyeket már azonosítottak a csillagközi anyagok alkotójaként (H_2 , CO , CO_2 , CH_2O , $HCOOH$, NH_3 , $CH_2=NH$, CH_3NH_2 , H_2NCHO).⁶⁵ Laboratóriumi kísérletek során is sokszor tapasztalták, hogy számos egyszerű kiindulási molekula elegendő UV besugárással aminosav tud képződni.⁶⁶ Az azonosított molekulakomplexek között megtalálható a HCN komplexei is, amelyek közül a legalacsonyabb standard szabadenergiájú a $HCN \cdot H_2O \cdot CH_2O$ trimolekulás szerkezet bizonyult 206,4 kJ/mol-lal (N38). Másik érdekesség, hogy számításaink olyan izomer létezését szintén „jósolja”, amelynek leírása ez idáig nem volt ismert (2-metilamino-formát, NH_2CH_2OCHO , amely a hangyasav metilamin észtere, N9).

Megállapíthatjuk, hogy a molekuláris rendszerek evolúciójában a termodinamikai stabilitás nagyban magyarázza a tapasztalatokat viszont az adott környezeti feltételek szabta reaktivitás is meghatározó jelenség. A kombinatorikus kvantumkémiai kutatások továbbvitelének legnagyobb korlátja a nagyszámú számított szerkezet pontos kiértékelése és az irodalmi információkhoz való kapcsolása jelenti.

4.2.2 Metil-amin adszorpciója jég felületén

Ahogy azt az **4.2.1 fejezetben** láthattuk, a glicin szerkezeti izomerei közül a legkisebb kémiai potenciállal metil-amin és CO₂ komplexe rendelkezik. Ennek megfelelően a metil-amin fontos szerepet játszik a legegyszerűbb aminosav, a glicin kémiai evolúciójában. A CO₂-dal képzett bimolekulás komplexe bizonyult a globális minimumnak a gázfázisú és a hidratált C₂H₅NO₂ szabadenergia-felületen.³⁹ A komplexalkotók közötti gyenge, dipól indukált dipól kölcsönhatás következtében normál körülmények között a komplex rövid élettartalmú, azonban élettartalma a hőmérséklet csökkenésével növekszik és egy erős kölcsönhatások kialakítására alkalmas felület jelenlétében, mint például a jégfelület a komplex akár stabilizálódhat is. A metil-amin jó nukleofil és erősebb bázis (pK_b = 3,36), mint az ammónia (pK_b = 4,75), s képes még alacsony hőmérsékleten is reagálni HNCO, HCN, HCOOH és CO₂ molekulákkal.⁶⁷

Kísérletek mutatják, hogy glicin képződhet olyan vizet, metil-amint és CO₂-t tartalmazó csillagközi jéganalógban, amelyet UV tartományú fénnel és nagyenergiájú elektronokkal sugároznak be.⁶⁸ Az is bizonyított, hogy a víznél valamivel kisebb állandó elektromos dipólus momentummal rendelkező metil-amin (μ = 1,31 D) megtalálható a csillagközi sűrű molekulafelhőkben és feltételezhetően jeges csillagközi szemcséken is.⁶⁹ A glicint és a metil-amint egyaránt kimutatták széntartalmú kondritokban is,^{70,71} amelyek közül a CI (pl. Orgueil) és CM (pl. Murchinson) csoportok nagy mennyiségben (3–22%) vizet,⁷² és 331 nmol/g (Orgueil) és 85 nmol/g (Murchison) koncentrációban metil-amint tartalmaznak.⁷³ Az ily módon adszorbeált metil-amin szerkezeti és energetikai sajátosságairól részletes ismereteket szerezhetünk nagykanonikus Monte Carlo szimulációk segítségével.^{74,75} A MMC programban implementált nagykanonikus kód jelenleg nem alkalmas két különböző molekula koadsorpciójának vizsgálatára.

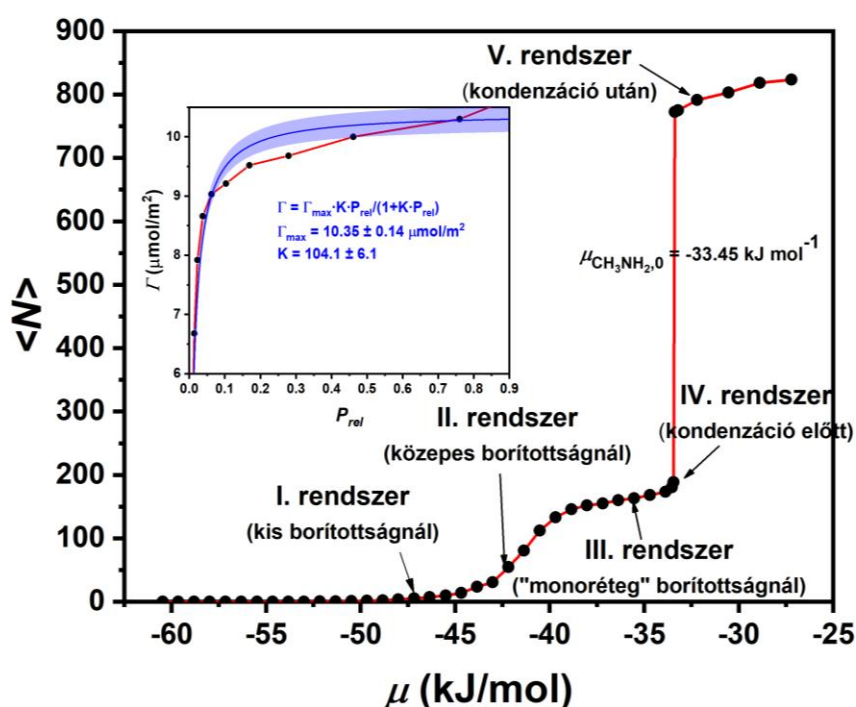
Ahogy azt a **3.1. fejezetben** említettem, a nagykanonikus Monte Carlo szimulációk esetében, egy adott hőmérsékleten (itt, T = 200 K) elvégzett nagykanonikus szimulációsorozatból meghatározott ⟨N⟩(μ) diagram könnyedén áttanszformálható kísérletileg is meghatározható izotermává (Γ(p_{rel})) oly módon, hogy az adszorbeált molekulák átlagos számát ⟨N⟩ konvertáljuk felületi koncentrációvá (Γ) a jégfelület szimulációs dobozbeli területének a segítségével (2YZ):

$$\Gamma = \frac{\langle N \rangle}{2YZ}$$

, valamint az aktuális kémiai potenciált (μ) a kondenzációhoz tartozó kémiai potenciál (μ₀) segítségével relatív gőznyomássá (P_{rel}) alakítjuk, feltételezve, hogy a gőzfázis ideális gázként jól közelíthető:

$$P_{rel} = \frac{P}{P_0} = \frac{e^{\mu/k_B T}}{e^{\mu_0/k_B T}}$$

Az adott kémiai potenciálnál meghatározott átlagos metil-amin molekula darabszámát mutatja a következő diagram (**6. ábra**). Mivel a gőztér elhanyagolható mennyiségű metil-amin molekulát tartalmazott, így ez megfelel a metil-amin adszorpció izotermájának.



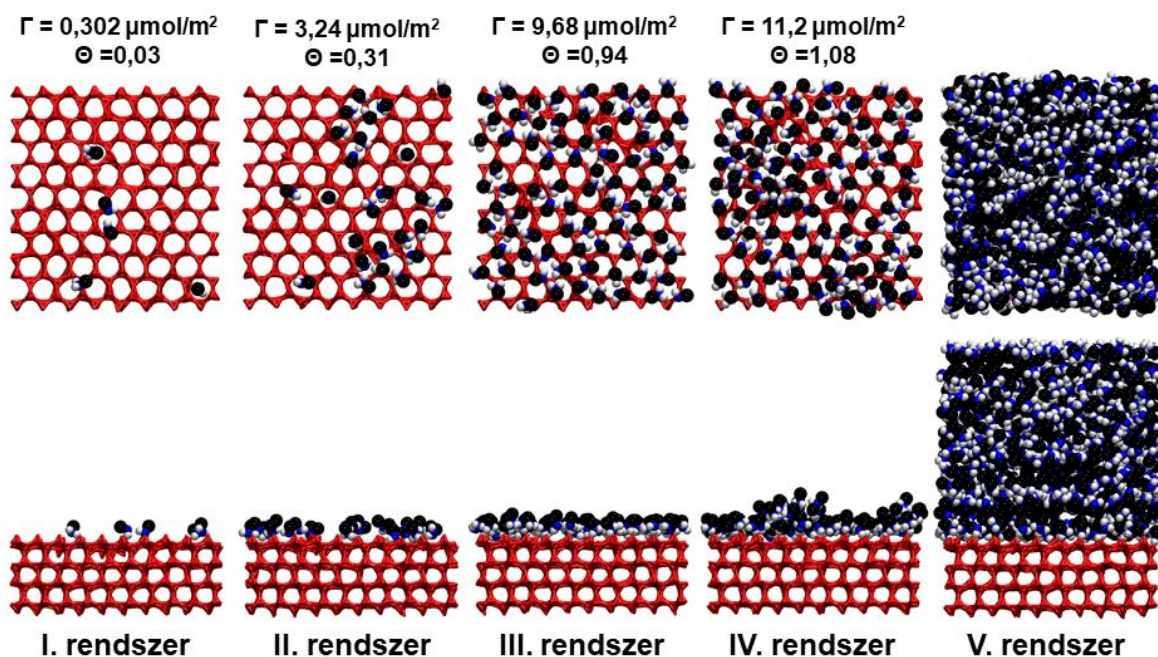
6. ábra. A szimulációs doboz átlagos HCN molekulaszáma a kémiai potenciál függvényében. A belső diagrammon a klasszikus izotermára átalakított forma látható a Langmuir egyenlet nemlineáris illesztésével együtt.

A kezdeti részecskeszám-növekedés után az adszorpciós izotermán egy 5 kJ/mol energiasávon ($-35 \text{ kJ/mol} < \mu < -40 \text{ kJ/mol}$) plató figyelhető meg, amely megfeleltethető a monorétegű borítottságnak (III. rendszer, 7. ábra). Amint a kémiai potenciál eléri a -35 kJ/mol -os értéket az 6. ábra szerint az adszorbeálódott részecskék száma növekedni kezd és egy lépcsőszerű ugrás következik be $-33,45 \text{ kJ/mol}$ -nál (μ_0), amely a metil-amin kondenzáció következménye (V. rendszer, 7. ábra).

A 6. ábra belső diagrammján a $\Gamma(p_{rel})$ izoterma nagy meredekségű kezdeti szakasza nagyjából a $0,05 P_{rel}$ egységig tart, majd a felületi koncentráció $10 \mu\text{mol/m}^2$ körüli értéknél fokozatosan platószerűvé válik egy széles ($0,2 - 0,9$) relatív gőznyomástartományra. A $0,9$ feletti kis relatív gőznyomástartományon többrétegű adszorpció figyelhető meg a kondenzáció bekövetkezéséig (IV. rendszer, 7. ábra). Az adszorpciós monoréteg fizikai-kémiai jellemzését lehetővé teszi a Langmuir izoterma nemlineáris illesztése a $0 < p_{rel} < 0,75$ tartományra:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K P_{rel}}{1 + K P_{rel}}$$

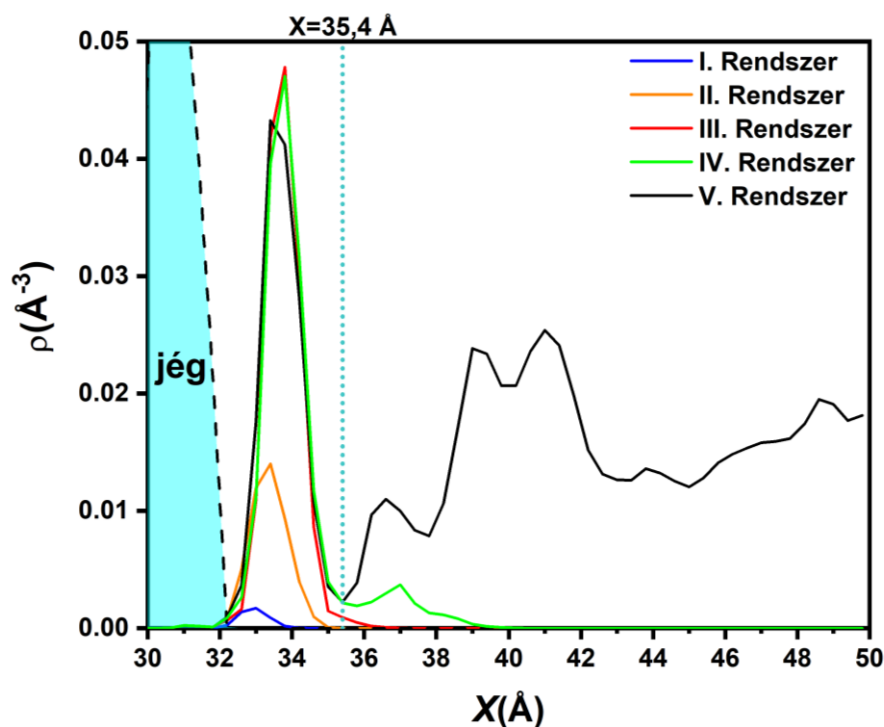
, ahol a Γ_{max} a telített monoréteg felületi koncentrációja, míg a K a Langmuir megoszlási hányados. Az illesztett Γ_{max} értéke $10,35 \pm 0,14 \mu\text{mol/m}^2$, míg a K értéke $104,1 \pm 6,1$ -nek adódott. A Γ_{max} segítségével a borítottság ($\Theta = \Gamma/\Gamma_{max}$) megadható. Ahogy azt a fenti ábra 95%-os konfidenciasávja is jól mutatja, a legjobb illesztés is jelentős eltéréssel adja vissza a $0,05-0,4$ -es tartományt, azaz a fizikai értelemmel bíró Langmuir izotermához tartozó valamelyik feltevés nem teljesül. Az eltérés legvalószínűbb oka az adszorbeálódott metil-amin molekulák közötti laterális kölcsönhatások kialakulása. A mélyebb elemzés előtt vessünk egy pillantást a különböző relatív gőznyomásokhoz tartozó szimulációkból származó konfigurációkra (7. ábra).



7. ábra. Egyensúlyi konfigurációk felül- és oldalnézetben. Pirossal a I_h jégfelület atomjait jelöltük, kékkel a nitrogén atom, fehérrel a hidrogénatom, míg feketével a metilcsoport került színezésre.

A kiválasztott kémiai potenciálok közül a legkisebb gőznyomásúban már az a néhány adszorbeálódott metil-amin molekula is mintha egymás közelében helyezkedne el, de a II. rendszer esetén már jól látható, hogy az adszorbeálódott metil-amin molekulák klasztereket alkotnak a jég felületén. A III. rendszer esetén a borítottság 0,94, ami közel megfelel a monorétegnek, míg a VI. és az V. rendszer a kondenzáció előtti és utáni gőznyomásokhoz tartozó állapotokat jelenítik meg. Ezen reprezentatív rendszerek analízise kerül most bemutatásra.

A fenti rendszerekre kapott számsűrűség-profilok (8. ábra) megerősítik az izotermánál levont következtetéseket. Összevetve a III. rendszerhez tartozó csúcsot, az I. és a II. rendszer egyértelműen telítetlen egyrétegűnek adódik.

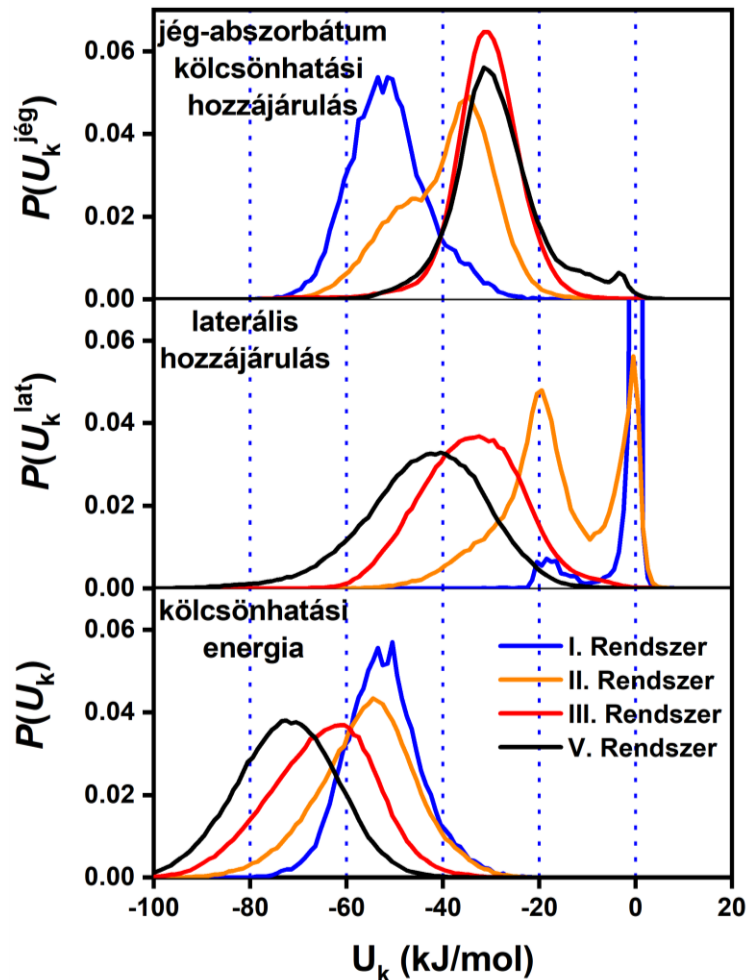


8. ábra. A vízmolekulák oxigénjeinek (ciánkékkel), valamint a metil-amin szenének számsűrűségprofiljai különböző kémiai potenciálokban. A $X = 0 \text{ \AA}$ a jég réteg tömegközéppontjához tartozik. ($0,01 \text{ \AA}^{-3} = 16,6 \text{ mol/dm}^3$)

Az említett rendszereknél a sűrűségprofilok egyetlen csúcsot mutatnak $33,5 \text{ \AA}$ körül közvetlenül a jégfelületnél. A III. rendszer profilja még mindig ebből az egyetlen csúcsból áll, ez a rendszer jellemzi telített adszorpciós monoréteget, amely stabilnak bizonyul széles nyomástartományban. A további molekularétegek kialakulása a közvetlenül a kondenzáció előtt a IV. rendszerben kezdődnek, ahogy az a számsűrűség-profilon egy második csúcsban (37 \AA körül) és egy további vállban (39 \AA körül) manifesztálódik. Az V. rendszerben a számsűrűség-profil ugyan erősen változik a jégfelülettől távolodva, de nem válik nullává, azaz nem egy stabil multiréteget alkot. A profil alakja azonban nem hasonlít sem folyadék sem pedig szilárd fázishoz, inkább üvegszerű állapotot mutat. Ez összhangban van azzal, hogy a szimuláció hőmérséklete közel van a metil-amin kísérleti hármaspont hőmérsékletéhez (180 K)⁷⁶ és arra enged következtetni hogy kristályosodási folyamatokból származik ez a viselkedés.

A következőkben kölcsönhatási energia szempontjából elemezzük az adszorbeált metil-amin molekulákat, amelyek közvetlen kapcsolatban vannak a jégfázissal. Ehhez le kell határolnunk a monoréteghez tartozó adszorbátum molekulákat, amely könnyedén megtehető a számsűrűségprofil első minimuma alapján egy egyszerű távolság alapú szűréssel ($X < 35,4 \text{ \AA}$, **8. ábra**).

Így a kölcsönhatási energia (U_k) és annak eloszlása ($P(U_k)$) segítségével információt kapunk az első metil-amin adszorpciós réteg energetikai viszonyairól. A kölcsönhatási energiát (U_k) két tagra bontva tanulmányozhatjuk a jég-adszorbátum ($U_k^{\text{jég}}$), valamint az adszorbátumok közötti laterális (U_k^{lat}) kölcsönhatás energiáját, illetve ezek eloszlását ($P(U_k)$). A fent említett energiaeloszlásokat a **9. ábra** mutatja.



9. ábra. A jégfelület és az adszorbátum, laterális és a teljes kölcsönhatási energia-eloszlások különböző relatív gőznyomásoknál.

A IV. rendszerben kapott eloszlások nagyon hasonlóak bizonyultak a III. rendszeréhez, ezért annak bemutatásától eltekintek. Az I. rendszer a $P(U_k^{\text{jég}})$ unimodális eloszlást mutat, módusza -55 kJ/mol körül van, ez nagyjából két hidrogénkötésnek felel meg (egy tipikus hidrogénkötés kötési energiája körülbelül $20\text{--}25$ kJ/mol). Tehát az adszorbeált metil-aminok többsége valóban két H-kötést alkot az I. rendszer felszíni vízmolekulákkal. A végtelenül alacsony felületi lefedettség melletti kölcsönhatási energiaeloszlás átlagértékéből a differenciális adszorpció hő becsülhető ($-51,3$ kJ/mol). A jég-adszorbátum kölcsönhatási energia már bimodális a II. rendszer esetében, módusza -35 kJ/mol-nál van, egy másik csúcs pedig -50 kJ/mol körül található. A borítottság növekedésével az eloszlás tovább tolódik a -35 kJ/mol-os csúcs irányába és újra unimodálissá válik. Ez azzal magyarázható, hogy amint az első molekularéteg fokozatosan közelebb kerül a telítettséghez, az adszorbeált metil-amin molekulák döntő többsége csak egy H-kötést alkot a felszíni vizekkel. Teljesen telített adszorpció réteg esetén a jégfelülethez két hidrogénkötéssel kapcsolódó metil-amin molekulák nem találhatóak a rendszerben, illetve az eloszlás módusza is magasabb kölcsönhatási energianál helyezkedik el. Az V. rendszer esetében egy kisebb csúcs jelenik meg körülbelül -8 kJ/mol körül, amely megfeleltethető olyan metil-amin molekuláknak, amelyek nem alkotnak hidrogénkötéseket a felszíni vizekkel, inkább dipól-dipól kölcsönhatásokban vesznek részt velük.

Kis borítottságnál (I. rendszer) a laterális hozzájárulás (9. ábra, középső diagramm) eloszlását egyértelműen az egymással nem kölcsönható metil-amin molekulákhoz tartozó nagyon magas és keskeny csúcs uralja. Ezen kívül látható egy másik kicsi csúcs, amelynek maximuma -20 kJ/mol felett van és metil-amin molekulák közötti dipól-dipól kölcsönhatásnak feleltethető meg. A borítottság növekedésével az izolált adszorbátumokhoz tartozó csúcs folyamatosan csökken és végül a III. rendszer kémiai potenciáljánál el is tűnik. Ezzel egyidejűleg a másik csúcs alatti terület növekszik és az eloszlás itt kiszélesedik és alacsonyabb energiák felé tolódik, ami mögött a szomszédos metil-amin molekulák számának növekedése áll.

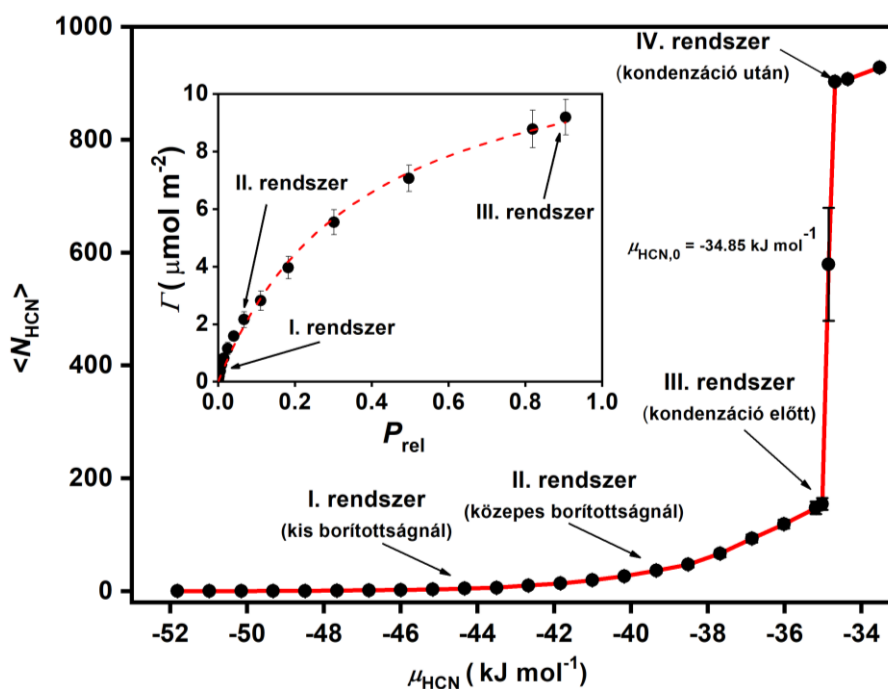
A teljes kölcsönhatási energiaeloszlás (9. ábra, alsó diagramm), minden esetben unimodális volt, viszont módusza az egyre növekvő felületi lefedettséggel alacsonyabb energiákra tolódik (-50 , -55 , -60 és -72 kJ / mol, az I.-től a V. rendszerig), tehát a növekvő laterális kölcsönhatási hozzájárulás, amely az adszorbeált molekulák növekvő számából adódik, egyértelműen túlkompenzálja az adszorbát-jég kölcsönhatás hozzájárulásból származó gyengülést.

Egy további tanulmányban⁷⁵ az izoterma tulajdonságainak változását vizsgáltuk jégfelület érdességének, valamint a hőmérséklet függvényében. Amorf jégfelületen azon túl, hogy a telített adszorpciós monoréteg felületi koncentrációja 20%-kal nagyobb, mint az I_h jégnél ($12,6 \pm 0,4$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), többrétegű adszorpció is megfigyelhető. A hőmérséklet csökkenése jelentősen növelte az adszorpciós képességet, jelentős adszorpció látható 20–50 K-en a csillagközi anyagoknál jellemző alacsony „nyomásoknál” is. További eltérés volt, hogy a metil-amin a molekulák amorf jég tömbfázisában is megtalálhatóak voltak és az ehhez tartozó szolvatációs hő értéke -74 ± 7 kJ/mol-ra becsülhető, amely közel van a felület adszorpciós hőjéhez (-69 ± 5 kJ/mol).

Összefoglalva a számításokkal igazolható, hogy a metil-amin képes erősen adszorbeálódni a jég felületén, amely a csillagközi szemcséket és az üstökösöket borítja.⁷⁷ Az adszorbeálódott metil-amin kémiai vagy fotokémiai reakciókon keresztül a legegyszerűbb aminosavvá, glicinné alakulhat CO_2 jelenlétében,⁷⁸ vagyis részt vehet a prebiotikus kémiában. Ezt támasztja alá az is, hogy glicin és metil-amin korreláltan jelenik meg a 67P/Churyumov–Gerasimenko üstökös kómájában.⁷⁹

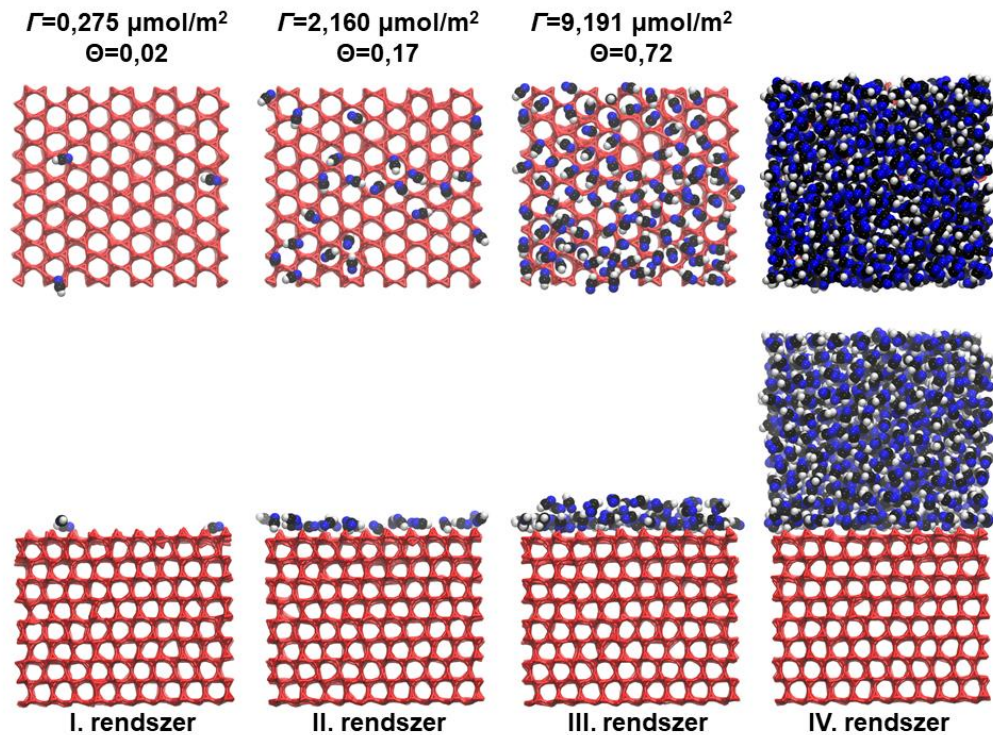
4.2.3 HCN molekulák adszorpciója jégfelületen

Hasonlóképpen a metil-aminhoz, a HCN molekulák adszorpciójának jellemzését is a kondenzációhoz tartozó kémiai potenciál meghatározásával kezdtük ($\mu_0 = -34,85$ kJ/mol).⁸⁰ Ezalatt a kémiai potenciálérték alatt valódi adszorpciós réteg alakul ki a jég felületén. A rácshibákat nem tartalmazó I_h jég esetében a szimulációs dobozban lévő HCN molekulák adszorbeáltnak tekinthetők, mivel sem a gőztérben, sem a jég rácsában nincs számottevő HCN. Az így kapott izoterma nem rendelkezik telítési szakasszal, ahogy azt **10. ábra** is mutatja, s a kémiai potenciál növelésével (μ_{HCN}) az adszorbeált HCN molekulák átlagos száma is szigorúan monoton nő ($\langle N_{\text{HCN}} \rangle$).

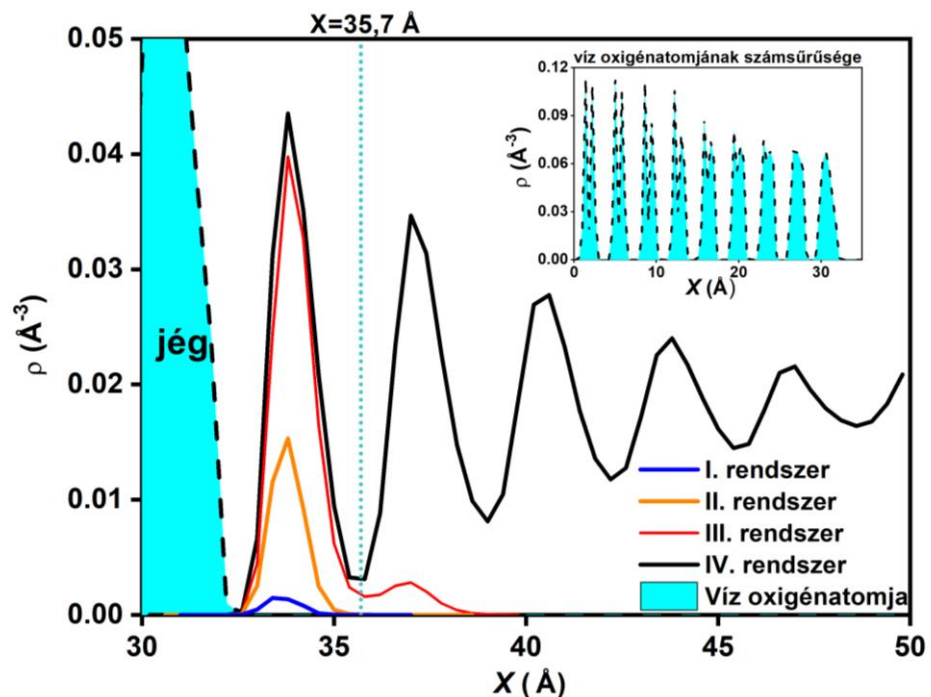


10. ábra. A HCN szimulált adszorpciós izotermája jégfelületen ($\langle N_{\text{HCN}} \rangle(\mu_{\text{HCN}})$). A kisebb ábrán a felületi koncentráció (Γ)-relatív gőznyomás (p_{rel}) áttárszformált izoterma látható. A piros szaggatott vonal az illesztett Langmuir izotermát jelzi.

A szimulációból közvetlenül meghatározható $\langle N_{\text{HCN}}(\mu_{\text{HCN}}) \rangle$ izoterma transzformációjával előállítható a hagyományos, kísérletekből is ismert forma ($\Gamma(p_{\text{rel}})$), melyre a $0 < p_{\text{rel}} < 0,75$ tartományon Langmuir izotermát illesztettünk ($\Gamma_{\text{max}} = 12,7 \pm 0,4$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ $K = 2,7 \pm 0,2$). A további szerkezeti és energetikai analíziseket az izoterma jellemző pontjaira is elegendő elvégezni úgy, mint a kis (I. rendszer), és közepes (II. rendszer) borítottságnál (Θ), illetve a közvetlen kondenzáció előtt (III. rendszer) és után (IV. rendszer). Egy-egy egyensúlyi konfigurációt a **11. ábra** mutat.



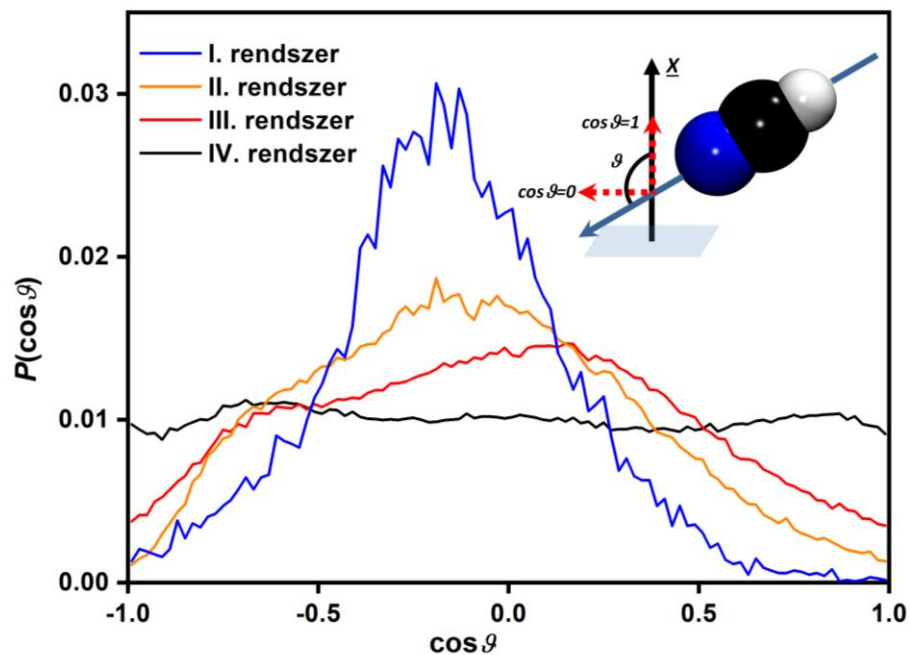
11. ábra. A részletesen bemutatott rendszerek egy-egy egyensúlyi konfigurációja, valamint a rendszert jellemző felületi koncentráció (Γ) és Langmuir izoterma illesztéssel meghatározható borítottság (Θ).



12. ábra. A vízmolekulák oxigénjeinek, valamint a HCN szenének számsűrűségprofiljai különböző kémiai potenciálokban. A belső diagrammon a kristályos jégnek megfelelő oxigénatom számsűrűség profil található. A $X = 0 \text{ \AA}$ a jégréteg tömegközéppontjához tartozik. ($0,01 \text{ \AA}^{-3} = 16,6 \text{ mol/dm}^3$)

A HCN szénének számsűrűségprofiljai (**12. ábra**) alapján könnyen látható, hogy a monoréteg kiépülése bekövetkezik az I. és a II. rendszerhez tartozó gőznyomásokon és csak közvetlenül a kondenzáció előtt (III. rendszer) kezdődik meg a második réteg kialakulása.

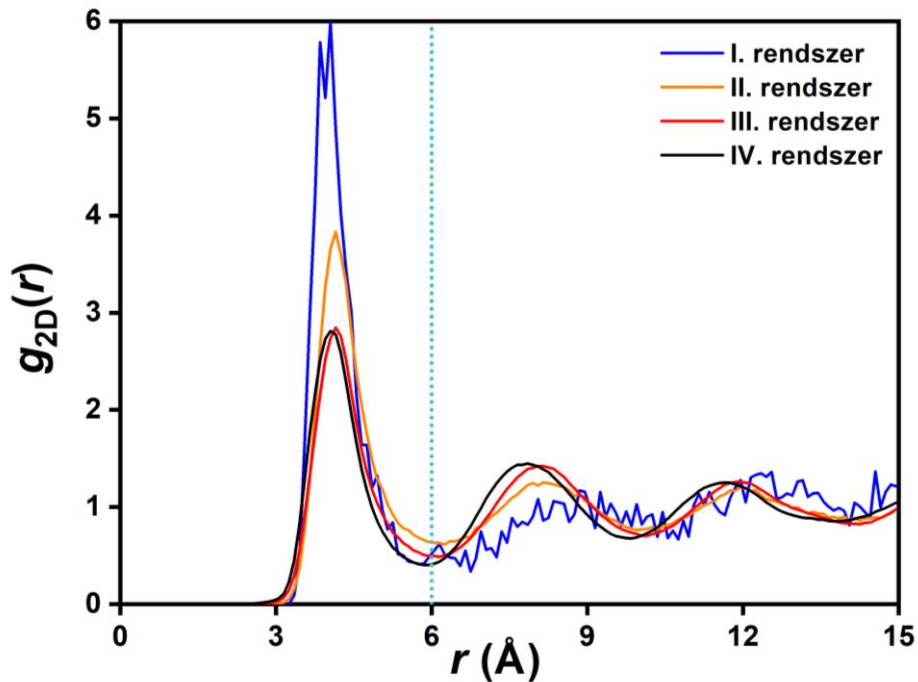
Ez alapján kijelenthető, hogy gyakorlatilag monomolekulás adszorpcióról van szó a teljes kondenzáció előtti gőznyomástartományon. A kondenzáció után, viszont a felülettől eltávolodva egyre inkább rendezetlen HCN rétegeket jelez a csillapodó oszcillációt mutató számsűrűség profil. Az adszorpciós monoréteget alkotó HCN molekulák a tömegközéppontjuk koordinátái alapján könnyen azonosíthatóak ($X \leq 35,7 \text{ \AA}$). Ezen molekulák kedvezményezett beállításait vizsgálva megállapítható, hogy kis borítottságnál a jégfelület normálisával (χ) 100° körüli szöget ($\cos\theta = -0,2$) bezáró dipólussal bíró HCN molekulák populációja szignifikánsan nagyobb (**13. ábra**).



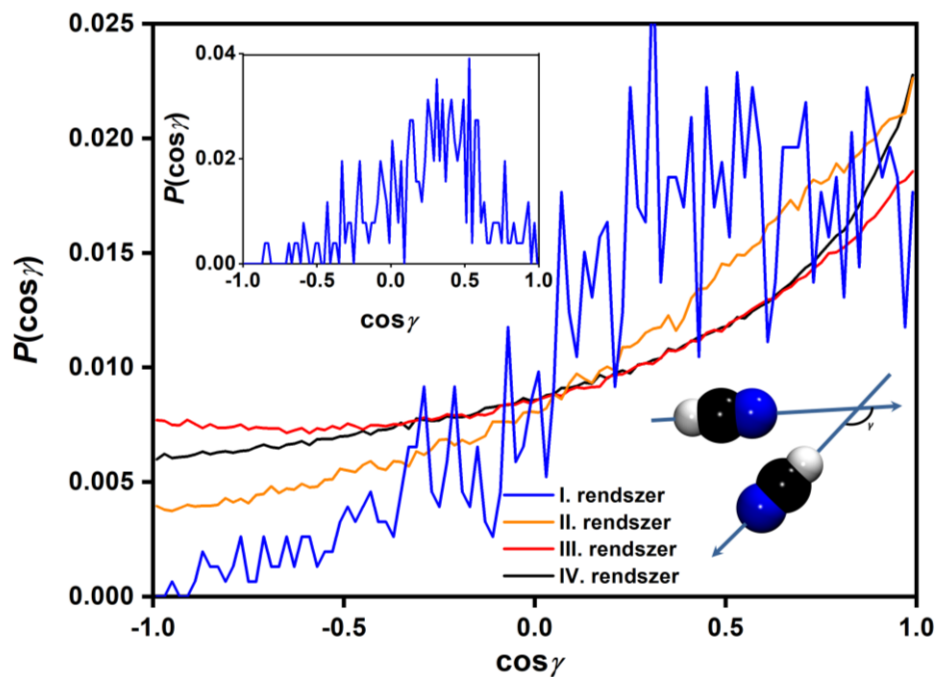
13. ábra. A HCN molekulák orientációs preferenciája a monomolekulás adszorpciós rétegben különböző borítottságok esetén. A θ szög definícióját az ábrabetét mutatja.

Ebben az elrendezésben a HCN molekula nitrogénje hidrogénkötésben van a jégfelszín hidrogénkötésben hiányos vízmolekuláival, míg a botlakú molekula maradék két atomja a jégfelülettől elfelé, kisszögben a gőzfázis felé mutat. Ez a kitüntetett beállítás a relatív gőznyomás növekedésével fokozatosan átalakul és megjelenik a 80° körüli beállítás, majd a kondenzációhoz közel a kedvezményzettség megszűnik.

Ahhoz, hogy a HCN molekulák a felületen egymással kémiai reakcióba léphessenek, az adszorbeált HCN molekulák egymáshoz képesti távolsága és elhelyezkedése fontos. A HCN-ek szénatomjainak YZ síkbeli távolságához (r) tartozó gyakoriságot adja meg a radiális eloszlásfüggvény (**14. ábra**).



14. ábra. A HCN molekulák radiális eloszlása különböző relatív gőznyomású rendszerek esetében.

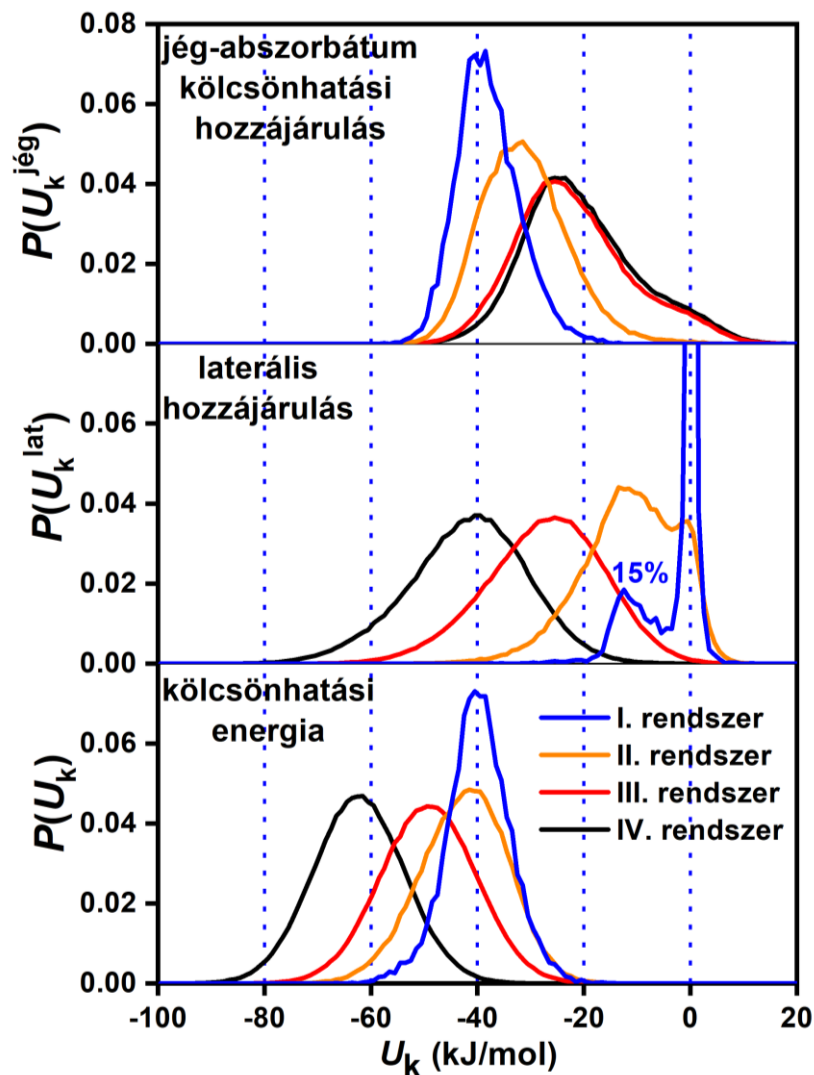


15. ábra. A szomszédos HCN molekulák dipólusvektorai által bezárt szög (γ) koszinuszának eloszlása ($P(\cos \gamma)$) különböző gőznyomású rendszerek esetében. A szög definícióját ábrázolja az ábrabetét.

Ez alapján látszik, hogy már kis borítottság esetében is (I. rendszer) egy szignifikáns csúcs található 3,75 Å-nél, amely 6 Å-nél minimumban végződik. Ez a csúcs jelzi, hogy a HCN molekulák számára energetikailag kedvező egymás közelsége, ezáltal várható, hogy egymás orientációjára is hatással lesznek. A tágabb értelemben vett szomszédos adszorbeált HCN-ek ($r < 6$ Å) dipólusai

által bezárt szög (γ) eloszlása egyértelműen $\cos\gamma=1$ -nél ($\gamma=0^\circ$ -nál) csúcsosodik ki (15. ábra) magasabb borítottságoknál (II-IV. rendszerek).

Ez egyértelműen az erős dipólusok ($\mu_{\text{HCN,exp}}=2,98 \text{ D}$) közötti fej-láb kapcsolathoz rendelhető orientáció, ahol a HCN molekulák egy egyenesre esnek. A helyzet nem ennyire egyértelmű a vizsgált legalacsonyabb borítottság esetén (I. rendszer, $\Theta = 0,02$), mivel itt az eloszlásfüggvény eléggé zajos, bár ez csökkenthető a szigorúbb szomszédság definíció segítségével ($r < 3,75 \text{ \AA}$). Az ábrabetétként bemutatott eloszláson már látszik, hogy az energetikailag kedvezményezett HCN dipólusok által bezárt szög 55° és 75° közötti. Ebben az esetben az egyik HCN nitrogénje hidrogénkötésben van a jégfelület hidrogénjével, míg ugyanezen HCN molekula hidrogénje egy másik HCN molekula nitrogénjéhez kapcsolódik hidrogénhíd kötéssel. A második HCN H-jét akceptálja a jégfelület oxigénatomja, így módon a HCN dimerek "kis hurkokat" képeznek a felületen. Az előbbi orientációs és szerkezeti elrendeződések utalnak a rendszer energetikai viszonyaira, de a nagykanonikus számításokból közvetlen kölcsönhatás eloszlásokat is meghatározhatunk (16. ábra), mivel az alkalmazott erőter alkalmas kölcsönhatáspárok részletes leírására is.



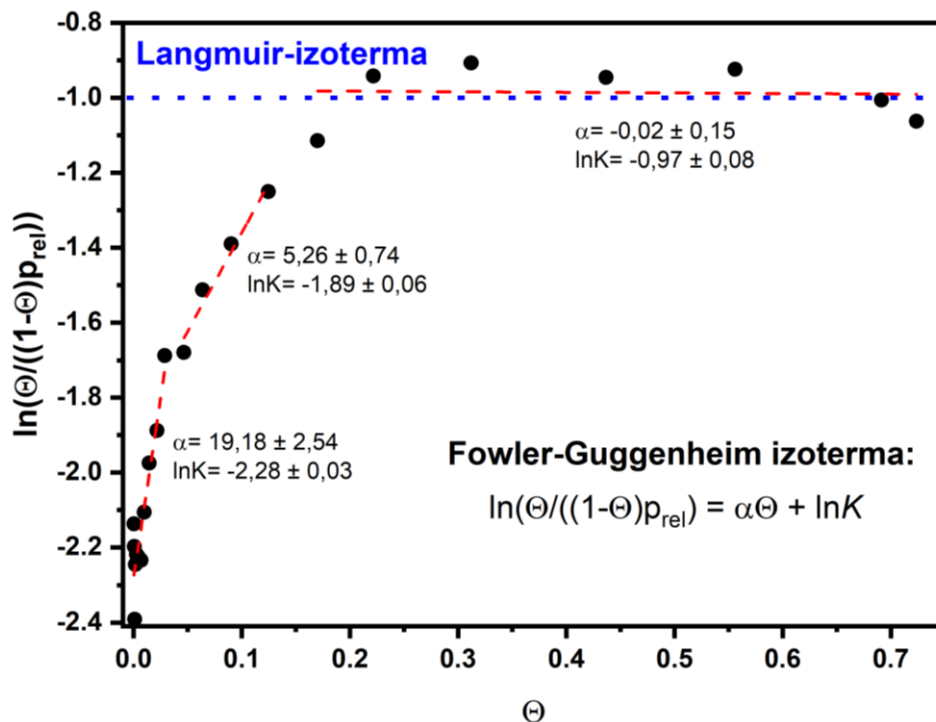
16. ábra. A jégfelület és a HCN adszorbátum, laterális és a teljes kölcsönhatási energia-eloszlások különböző relatív gőznyomásoknál.

Ahogy azt a legfelső ábra is mutatja, a borítottság növelésével az egy adszorbeálódott HCN molekulára jutó átlagos jég-HCN kölcsönhatási energia is csökken egészen a kondenzáció bekövetkeztéig, amit az egyre több laterális kölcsönhatás túl is kompenzál, ílymódon az átlagos teljes kölcsönhatási energia csökken. Az kölcsönhatási energia-eloszlások a legtöbb esetben unimodálisak és közel normál eloszlást mutatnak. Jelentős eltérés ettől a laterális kölcsönhatás eloszlásnál mutatkozik alacsony borítottságnál, ahol amellet, hogy vannak olyan HCN molekulák melyeknek nincsen szomszédja, azaz az ebből származó kölcsönhatásuk közel nulla, jelentős populációjú (kb. 15%) HCN szomszédal bíró HCN is található! Az ehhez tartozó csúcs maximuma -13 kJ/mol-nál található. Ez már egyértelmű jele a jelentős jégthatárfelületen bekövetkező HCN önaggregációnak.

A fentiek alapján világos, hogy a Langmuir izotermaalak ellenére jelentős szerepet játszanak az adszorbeált molekulák közötti laterális kölcsönhatások. A Langmuir izoterma viszont olyan fizikai modell, amely nem tartalmazza a laterális kölcsönhatást. Ezen ellentmondás feloldható, ha a jég-abszorbátum és a laterális kölcsönhatások közel azonosak. Párkölcsönhatásokat vizsgálva kijelenthető, hogy a HCN-HCN és a HCN-H₂O MP2/6-311++G(3df,2p) szinten számított kölcsönhatási energiája közel azonos (-19,2 kJ/mol vs. -20,3 kJ/mol).⁸¹ Az olyan monomolekulás adszorpció, amelyben a laterális kölcsönhatások nem elhanyagolhatóak, leírhatóak a Fowler-Guggenheim izoterma segítségével⁸²:

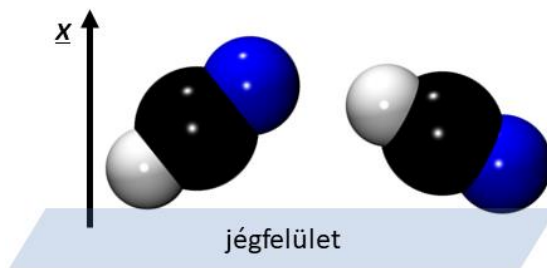
$$\ln \frac{\Theta}{(1-\Theta)p_{rel}} = \alpha\Theta + \ln K$$

ahol a Θ Langmuir illesztésből származó borítottság ($\Theta = \Gamma/\Gamma_{max}$), az α az adszorbeált részecskék közötti kölcsönhatást leíró paraméter (Langmuir izotermát kapjuk vissza $\alpha = 0$ esetben) és a K , amely hasonlóan a Langmuir modellhez az adszorpció egyensúlyi állandójaként értelmezhető.



17. ábra. Fowler-Guggenheim izoterma egyenlet illesztései a borítottság különböző régióiban.

Tehát a Fowler-Guggenheim izoterma tekinthető a Langmuir izoterma kiterjesztésének. A **17. ábra** alapján látható, hogy a Langmuir izotermával való megfeleltethetőség eléggé széles borítottság tartományban fennáll (α közel nulla), viszont a $\theta < 0,17$ intervallum nagy vonzó kölcsönhatási paramétereket eredményez. Tehát a számításaink szerint a HCN adszorpciós izotermája Langmuir-típusú egy széles nyomástartományon annak ellenére, hogy a molekulák nem véletlenszerűen adszorbeálódnak egymáshoz képest, hanem az egymáshoz közeli kötőhelyeket (jégfelszíni vízmolekulákat) preferálják, már alacsony felületi borítottság esetén is. A Langmuir-típusú adszorpciós viselkedés azzal magyarázható, hogy nincs számottevő kölcsönhatási energia-különbség HCN-HCN kölcsönhatás és a HCN-H₂O kölcsönhatás között. Ezeket az adszorbeálódott szerkezeteket úgy képzelhetjük el (**18. ábra**), hogy a HCN dimerek „kis hurkokat” képeznek a felületen, amelyben a HCN molekulák kissé a felülettől elfelé irányba állnak, és nem teljesen párhuzamosan helyezkednek el a jégalkotó vízmolekulák által kijelölt felületre. Az ehhez hasonló szerkezetek már kis HCN parciális nyomás esetén kialakulnak, azaz a HCN molekulák összeállnak dimerekké.

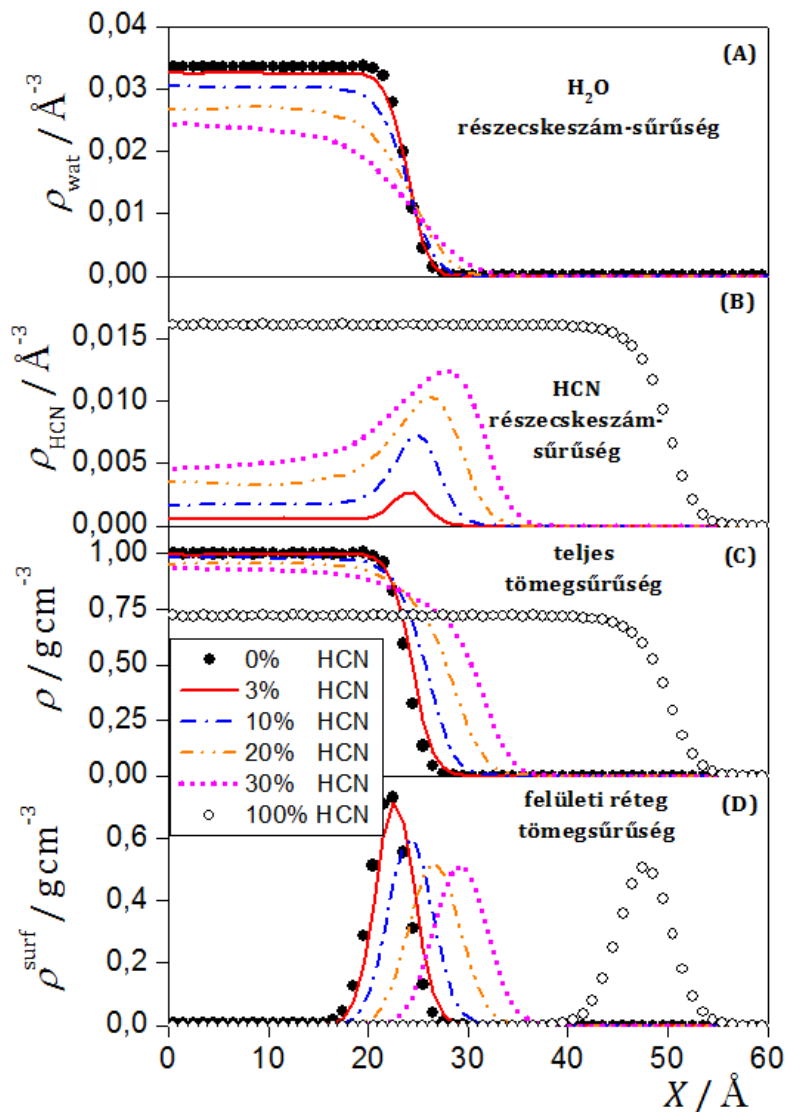


18. ábra. HCN „hurk” a jégfelületen.

4.2.4 HCN vizes oldatainak határfelületi vizsgálata a kémiai evolúció szempontjából

A HCN lokális feldúsulása nemcsak szilárd jégfelületen, hanem vizes oldatának felszínén, például a prebiotikus Föld óceánjaiban, is lejátszódhat(ott). A fagyás megolvadás ciklusok segítségével szintén dúsulhat a HCN.⁸³ A HCN-víz rendszerek határfelületéről a szakirodalomban nem található kísérleti munka (valószínűleg a HCN erősen mérgező hatása sem hatott motíválóan a kísérletek elvégzésére), így az alább bemutatásra kerülő szimulációs eredmények⁸⁴ hiánypótlónak bizonyultak.^{85–88}

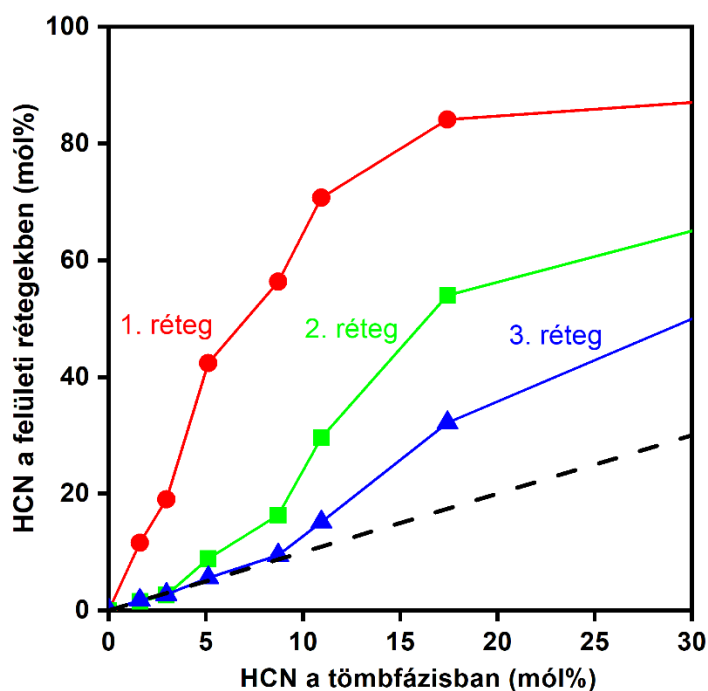
A levegő/HCN-oldat határfelület viszonyainak megértéséhez a szimulált rendszerek határfelületének makroszkopikus normálisa mentén (X) számított tömeg- és részecskeszám-sűrűség profilok vizsgálata segíthet hozzá (19. ábra).



19. ábra. A levegő/HCN-víz rendszerek részecskeszám- és tömegsűrűségprofiljai a makroszkopikus felület normálisa mentén (X).

Az összes vizsgált összetétel esetén a víz sűrűségprofilja szigmoidszerűen csökken a tömbfázistól, míg a gőzfázishoz érve értéke gyakorlatilag nullává válik (A, 19. ábra). A HCN-oldatok esetében viszont egy maximum figyelhető meg a felület határrétegében (B, 19. ábra),

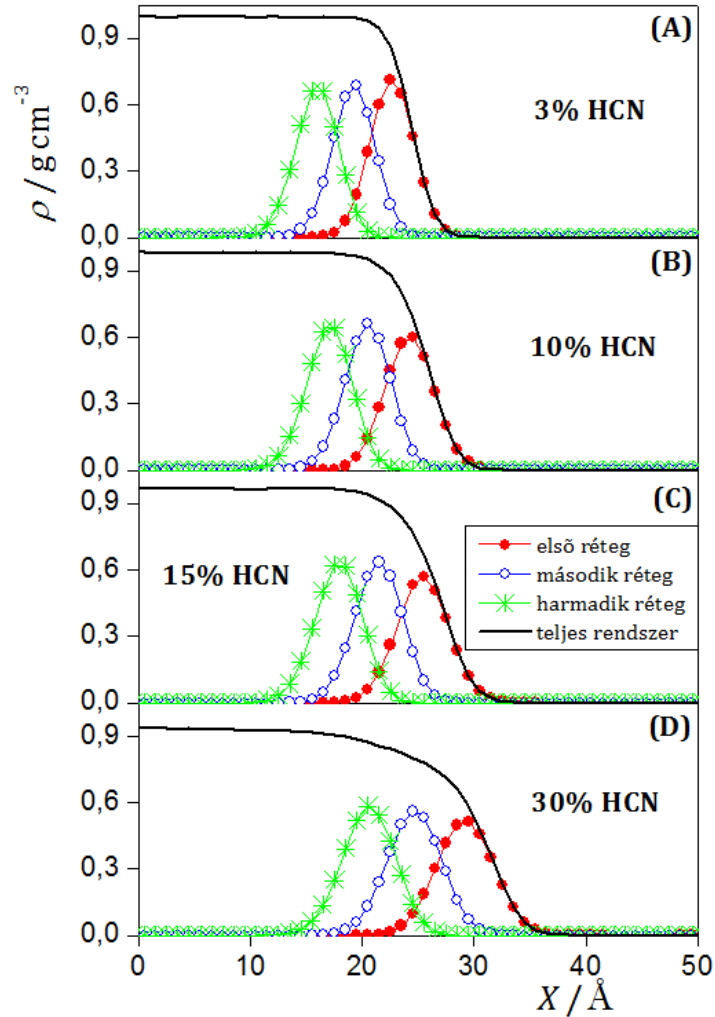
ami a HCN erős adszorpciójára utal. Az ilyen kapilláris hullámokkal bíró határreteg szerkezetének megismerésére az ITIM (Identification of the Truly Interfacial Molecules) módszer⁸⁹ kiválóan alkalmas. Jelen esetben az ITIM eljárásban az adszorbens méretéhez igazodó sugarú ($r=1,25 \text{ \AA}$) testgömböket a gőztér felől a kondenzált fázis felé mozdítva a makroszkopikus felületre merőleges tesztvonalak mentén elérjük a kondenzált fázis egy molekuláját, amit határfelületinek tekinthetünk. Ezt kellően sűrűn elhelyezkedő tesztvonalak mentén elvégezve meghatározható a felületi molekulák teljes listája. A határreteg azonosítása után azok atomjai virtuálisan eltávolíthatóak és a következő réteg molekulái is azonosításra kerülhetnek. A HCN-víz rendszer esetében meghatározott legfelső három réteget elemezve (**20. ábra**), azt találjuk, hogy a legkülső réteg HCN molaránya, több mint hétszerese a tömbfázisbeli értéknek (ami emiatt nem azonos a kiindulási mól%-kal), azaz a HCN feldúsul ebben a rétegben. Hasonló jelenség figyelhető meg a második és a harmadik réteg esetén is, de ott ez csak a nagyobb HCN koncentrációknál szignifikáns. Például a legtöményebb vizsgált HCN vizes oldat esetén a második réteg mól%-os értéke háromszorosa (50 mól%), míg a harmadik rétegé majdnem kétszerese volt a tömbfázishoz tartozó értéknek (33 mól%). A tömbfázis HCN koncentrációjának növelésével az adszorpció egyre több, közvetlenül a felület alatt található rétegre terjed ki.



20. ábra. A határfelületi rétegek összetétele a tömbfázis koncentrációjának függvényében.

Megvizsgálva a **19. ábra** teljes (C) és a legkülső réteg (D, 1. ITIM réteg) tömegsűrűség profiljait megállapítható, hogy a felületi réteget reprezentáló tömegeloszlások tömbfázis felőli (baloldali) szárnya jelentős átfedést mutat a teljes tömegsűrűség tömbfázishoz tartozó szakaszával. Ez azt is jelenti, hogy a sűrűségprofil átmeneti tartománya nem jól definiálná a felületi réteghez tartozó részecskéket (jónéhányat közülük tévesen a tömbfázis elemeként azonosítana a felület érdekessége miatt), ezt sikerült elkerülni az ITIM használatával.

A **21. ábra** alapján még a harmadik ITIM rétegnek is számottevő átfedése van a teljes rendszer határréteghez tartozó sűrűségű szakaszával, így a hagyományos határréteg amellett, hogy jelentős mennyiségű határfelületi molekulát figyelmen kívül hagy, számos tömbfázishoz tartozó részecskét tévesen határfelületiként azonosít.



21. ábra. Az ITIM módszerrel meghatározott felületi rétegek tömegsűrűség-profiljai a határfelület normálisa (X) mentén.

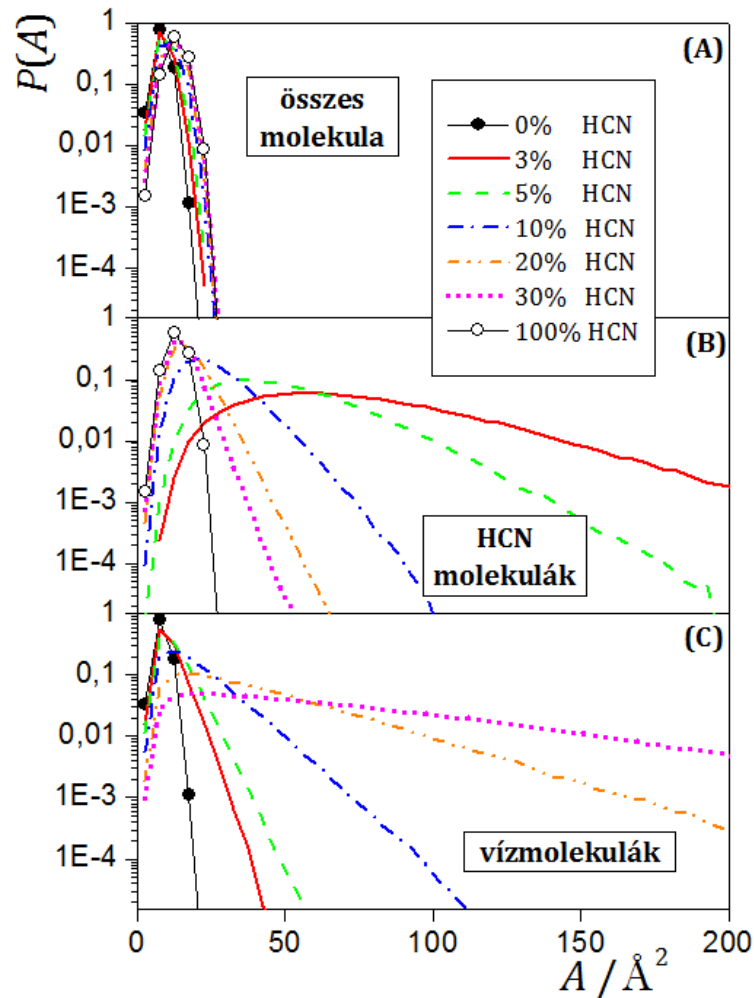
Továbbá a **21. ábra** szintén jól érzékelteti, hogy az egyes rétegekben található molekulák tömegeloszlása normál eloszlást mutat, s mint ilyet a csúcs pozíciója (X_c) és a félértékszélesség (δ) segítségével egyértelműen jellemezhetünk. Mivel három réteget kívánunk jellemezni, így számításra kerültek az egymást követő rétegek csúcstávolságai is (ΔX_c), s ezeket más jellemzőkkel együtt a következő összefoglaló **6. Táblázat** mutatja.

6. Táblázat. Számított (γ) és kísérleti (γ_{exp}) felületi feszültség, valamint a határreteg különböző ITIM rétegeit jellemző mennyiségek. Az adott ITIM réteg félérték-szélessége (δ), szimulációs dobozbeli pozíciója (X_c), a réteg érdességi paraméterei (ξ, a) valamint a víz- és HCN-molekulák átlagos tartózkodási ideje az adott ITIM rétegben ($\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ és τ_{HCN}).

Kiindulási összetétel	γ (mN/m)	γ_{exp} (mN/m)	Határreteg	δ (Å)	X_c (Å)	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ (ps)	τ_{HCN} (ps)
0 mól% (tiszta víz)	57,8	72,3 (296K) ⁹⁰	1. ITIM réteg	3,66	22,08	29,40	
3 mól%	52,8			3,91	22,66	26,20	200,1
5 mól%	51,3			4,03	23,11	21,24	167,2
10 mól%	44,2			4,41	24,23	13,86	77,67
15 mól%	41,8			4,65	25,41	10,88	55,80
20 mól%	37,9			5,09	26,64	9,23	39,26
30 mól%	35,9			5,16	29,20	8,78	28,81
100 mól% (tiszta HCN)	31,0	16,51 (293K) ⁹¹		5,33	47,69	22,55	
0 mól% (tiszta víz)			2. ITIM réteg	3,65	18,71	2,21	
3 mól%				3,80	19,24	2,10	7,86
5 mól%				3,86	19,63	2,00	6,88
10 mól%				4,09	20,50	2,16	4,33
15 mól%				4,29	21,47	2,62	3,52
20 mól%				4,69	22,42	3,45	4,14
30 mól%				4,86	24,67	3,26	3,86
100 mól% (tiszta HCN)				5,23	42,78	1,86	
0 mól% (tiszta víz)			3. ITIM réteg	3,73	15,46	2,28	
3 mól%				3,85	15,94	2,28	10,51
5 mól%				3,90	16,29	2,22	8,21
10 mól%				4,09	17,05	2,15	5,76
15 mól%				4,26	17,90	2,12	3,56
20 mól%				4,59	18,68	2,24	3,74
30 mól%				4,73	20,58	2,78	3,48
100 mól% (tiszta HCN)				5,21	37,97	1,82	

A HCN mól%-ának növekedésével mindhárom réteg szélesebbé válik, amint az a félérték szélesség (δ) 7-46%-os növekedéséből is jól látszik. Hasonló módon nemcsak az első és második réteg egymástól való ΔX_c távolsága nagyobb, mint a második és harmadik réteg esetében, de a rétegek közötti távolságok értéke, azaz X_c maga is növekszik a HCN tartalom emelkedésével. Mindezen eredmények arra utalnak, hogy a folyadék felületén lévő részecskék kevésbé szorosan illeszkednek egymáshoz, mint a tömbfázisban lévő társaik. A hatás a HCN molekulák esetében hangsúlyosabb, mint a vízmolekuláknál. A jelenség oka valószínűleg az, hogy a határfelület közelsége által kiváltott orientációs preferenciák nem egyeztethetőek össze kellően a tömbfázis szoros illeszkedést biztosító elrendezésével. Amennyiben ez a feltevés helyes, a határfelületi és a tömbfázis különböző orientációs sajátosságai kedvezően befolyásolhatják a bioaktív részecskék képződését.

A lokális HCN dúsulás további növelésének lehetséges módja a hasonló részecskék laterális asszociációja, amelyről azonban kísérleti információt szerezni nehézkes. Kétkomponensű rendszerek önasszociációjának szimulációs tanulmányozásához viszont kézenfekvő eljárás a Voronoi analízis.⁹² Az itt alkalmazott eljárásban Voronoi sokszögek oly módon alakíthatóak ki, hogy a kijelölt ponthalmazhoz meghúzzuk a szomszédos pontok közötti felezőket, amelyeket Voronoi sokszögek éléinek tekintünk. Egyenletes eloszlású ponthalmaz esetén a Voronoi sokszögek területe normál eloszlást mutat, míg aggregátumok esetén a kiürült területek miatt az eloszlás exponenciálisan csökkenő farokkal rendelkezik (**22. ábra**).



22. ábra. Az első ITIM réteg molekuláinak középső atomjaihoz rendelt Voronoi sokszögek területeinek eloszlása.

A HCN laterális önasszociációs viselkedését kétdimenziós ponthalmazon történő Voronoi analízissel lehet megvizsgálni, amelyhez szükséges az első ITIM réteg molekuláinak középső atomjainak (HCN esetén C, vízmolekula esetén O) az XY síkra történő levetítése. A részecskék egyenletes eloszlásának igazolásához a molekulák típusától függetlenül a teljes réteg terület-eloszlásáról kellett megmutatni, hogy az normál eloszlású (**A**, **22. ábra**). Az eredmény valóban normál eloszlás lett (az ábra skálája logaritmikus az exponenciális farok könnyebb detektálása miatt). Az önasszociációs viselkedés megállapíthatóságához a molekulaszpecifikus eloszlások meghatározására volt szükség (**B** és **C**, **22. ábra**). Önasszociáció esetén a mellőzött komponens miatt megnő az asszociátumok szélén lévő részecskékhez tartozó terület, így az eloszlás görbék

exponenciálisan csökkenő farkat mutatnak, ami az ábra logaritmikus skálája miatt egyenesként jelentkezik. Kisebbségi HCN koncentráció esetén ez az eltérés a normál eloszlástól egyre jelentősebb, azaz a felületi rétegben található HCN molekulák csökkenő koncentráció mellett egyre erősebben önasszociálnak. Az egy HCN molekulára jutó elfoglalt átlagos terület alapján megbecsülhető az átlagos klaszterszám is a felületi HCN molekulák esetén, ami már a 3 mól%-os kiindulási rendszer esetén is elérte a 8-t, ez a HCN klaszter hozzájárulhat a HCN polimerizációjához és adenin képződéséhez.

Ezt a statikus képet érdemes kiegészíteni a klaszter dinamikus sajátosságainak meghatározásával, megbecsülve egy-egy ilyen klaszter átlagos élettartalmát. Ezt közelíthetjük meg az adott ITIM réteg és a tömbfázis közötti kicserélődés dinamikai leírására alkalmas mennyiség, a molekulák határfelületen való túlélésének valószínűségével, $L(t)$, amely megadja azt a valószínűséget, hogy egy t_0 időpillanatban a határfelületen tartózkodó részecske $t_0 + \Delta t$ idő múlva is a felületen marad ($\Delta t = 2$ ps). A molekulák határfelületen való túlélését leíró $L(t)$ -t görbe jól jellemezhető $e^{-t/\tau}$ alakú exponenciális függvény segítségével, ahol az egyedüli illesztett paraméter a molekulák határfelületen való átlagos tartózkodási ideje (τ). A különböző molekulákra és ITIM rétegekre kapott tartózkodási idő-értékeket mutatja a **6. Táblázat**. A τ értékek a második és harmadik ITIM réteg esetén összemérhetőek az analízishez használt Δt értékkel, tehát dinamikailag már a tömbfázishoz tartoznak. Az első ITIM réteg molekuláinak tartózkodási ideje viszont jelentősen nagyobbak, különösen igaz ez a HCN molekulák esetében, amelyek átlagosan sokkal hosszabb ideig tartózkodnak a határfelületen, mint a víz és ez a hatás még hangsúlyosabb a hígabb oldatok esetén. Például a 3%-os HCN rendszer esetén a HCN majdnem nyolcszor annyi ideig marad a felületen ($\tau_{\text{HCN}} = 200,1$ ps), mint a víz, míg a 30% HCN esetében már csak háromszor ($\tau_{\text{HCN}} = 28,81$ ps). Mint látható a HCN koncentráció növekedése katalizálja a molekulák rétegek közötti kicserélődését.

A HCN-víz rendszerek határfelületét jellemző makroszkopikus sajátosságok közül egyedül a tiszta komponensek felületi feszültségét sikerült kísérleti adatokkal összevetni (**6. Táblázat**). A víz kísérleti (γ_{exp}) értéke 14,5 mN/m nagyobb, mint a számított érték, míg a tiszta HCN esetében a szimulált érték bizonyult ennyivel magasabb értéknek. A kis felületi feszültség nagy felületi affinitásra utal, így ez azt jelenti, hogy a modellrendszer nagyobb számított γ_{HCN} értékei miatt a HCN molekulák a kísérleti elrendezéshez képest kevésbé preferálják határfelületet és az alulbecsült $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ viszont felületi víztöbbletet eredményez. Ebből arra következtethetünk, hogy egy még jobb erőter esetén a felületi HCN feldúsulás még nagyobb is lehet.

Különböző töménységű HCN oldatok határfelületét szimulálva megállapítható, hogy a HCN erős felületi adszorpciója mellett a felületi HCN molekulák erős laterális önasszociációt is mutatnak; a HCN klaszterek dinamikus stabil úszó foltokat képeznek oldataik felületén. Ez a jelenség kis HCN molarány esetén kifejezetten számottevő. Az úszó HCN foltok pedig megfelelő körülményeket biztosítanak a HCN polimerizációjához. Ily módon lehetőség van a biológiai aktivitással is rendelkező HCN polimernek képződésére, ami alternatívát nyújt arra, hogy miként volt lehetséges a kis töménységű HCN oldatokban az aminosavak és nukleobázisok prebiotikus szintézise, s végül is - a többi képződésmélett mellett – „HCN világ” is lehetséges alternatívává vált.

„As a Humanist, I love science. I hate superstition, which could never have given us A-bombs.”
(Kurt Vonnegut)

4.3 Racionális anyagtervezés

2018-ban a világ teljes becsült energia végfelhasználása meghaladta a 9,9 Gtoe-t (toe= tonna olaj ekvivalens), melyhez a közlekedés és az ipar egyaránt 29% százalékkal járult hozzá.⁹³ Ez a nagymennyiségű energia számos forrásból származik. A modern társadalmakban élők egyre inkább szeretnék figyelembe venni a környezeti szempontokat az ország energiamixének kialakításában. Abban egyetértés van, hogy a kevesebb fogyasztás kisebb volumenű termelést és energiafelhasználást indukál és egyúttal kisebb pazarlást és károsanyag-kibocsátást is hoz magával, azonban erre a jelenlegi piaczgazdaságnak nincs fenntartható modellje.⁹⁴ Hiszen a kevesebb fogyasztás gazdasági válságként jelentkezik a bővülésre alapozott gazdaságban.

A másik lehetőség, hogy az energia- és alapanyagszükségletet környezeti szempontból kevésbé problémás forrásokból fedezik. Ebben gyökerezik a zöldkémia koncepciója,⁹⁵ amely nyersanyagként tekint az energiára is. A termelés tényleges zöldítése nem egyszerű és sok esetben az elért eredményeket tekintve csak környezetszennyezés-exportot⁹⁶ vagy esetleg más típusú környezetkárosítást eredményez (üvegházhatású gázok helyett nehézfém emisszió).⁹⁷ Másrészt a különböző szektorok energia és alapanyag hatékonysága jelentősen eltér. Ha a vegyipari termelés során keletkező termékek és képződött hulladékok nagyságrendjét és arányukat jellemző E-faktort (environmental factor) (7. Táblázat) szemügyre véve, látható, hogy az E-faktor a gyógyszeripar és a finomvegyipar esetén a legnagyobb, bár fontos megemlíteni, hogy az olajipar nagy termelésvolumene miatt abszolút értékben több hulladékot állít elő. Az ipari hulladékok feldolgozására további ipari tevékenységek épülnek.

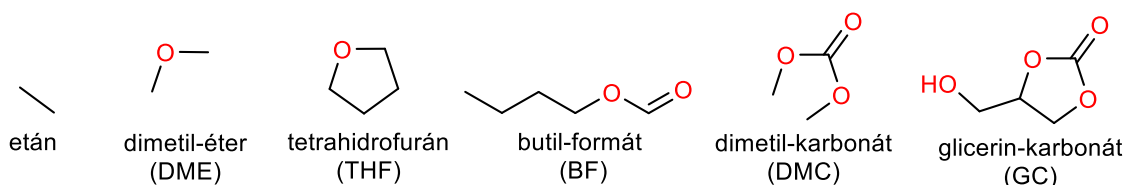
7. Táblázat. Éves termelés és képződött hulladékok becsült volumene vegyipari szektoronként (Roger A. Sheldon szerint⁹⁸)

Vegyipari szektor	Éves termelés (t)	Képződött hulladék (t)	E-faktor (kg hulladék/kg termék)
Olajfinomítás	10^6 - 10^8	10^5 - 10^7	0,1
Nyersanyag	10^4 - 10^6	10^4 - $5 \cdot 10^6$	1-5
Finomvegyipar	10^2 - 10^4	$5 \cdot 10^2$ - $5 \cdot 10^5$	5-50
Gyógyszeripar	10 - 10^3	$2,5 \cdot 10^2$ - 10^5	25-100

A fosszilis energiahordozók a lassú szénkör részeként évmilliók alatt képződtek és a nagyvolumenű felhasználásukkal a képződésük nem képes versenyt tartani, ami miatt bizonyos molekulák felhalmozódnak a légkörben megváltoztatva a klímaviszonyokat („hitelként” vagy „hitelspirálként” működve). Ezzel szemben a gyors szénkör a fotoszintézis segítségével állít elő nagy energiasűrűségű biomasszát (melynek becsült tömegárama 10^9 - 10^{11} tC/év⁹⁹), egyszerre oldva meg az energiatárolást és a kémiai alapanyaggyártást. Tehát az egyik lehetséges módja a nagyobb fenntarthatóság biztosításának az, ha a modern vegyipari gyártási technológiákat biomassza alapra helyezve az energiagazdálkodás integrált részeként kezeljük. Ha vegyipari

termékek és a közttermékek többszörös funkciót töltenek be, akkor tekinthetünk rájuk energiapufferként, (zöld) oldószereként vagy gyártási alapanyagként is egyaránt. A pillanatnyi kereslet szabályozza csak milyen funkciót töltenek éppen be (valorizáció). Visszaforgatásukkal az atomhatékonyság sem csökken, illetve a bennük tárolt energia eltartható és átváltható („konvertibilis készpénzként funkcionál”).

Létezik természeti analógiája is. Valószínűsíthetően a cukrok is a kémiai evolúció prebiotikus szakaszában keletkeztek,¹⁰⁰ képződésük módja ugyan nem tisztázott, viszont megállapítható, hogy biológiai tevékenység nélkül is létrejöhetnek, hiszen ribózt és egyéb esszenciális cukrokat azonosítottak meteoritokban is.¹⁰¹ Az evolúció során, az élőlények gyorsan mobilizálható energiaforrásként ilyen magas oxigéntartalmú, közepes energiasűrűségű (17 MJ/kg vagy 26,2 MJ/l) molekulákat hasznosítanak, míg energiátárolásra alacsony oxigéntartalmú magas energiasűrűségű zsírsavakkal végzik (37 MJ/kg). Az oxigénatom energiasűrűsége ugyan jelentősen alacsonyabb, mint a hasonló szerkezetű oxigénmentes szénhidrogéneké viszont az oxidáló ágens kémiaiilag már beépítve áll készen a további oxidációs lépésekhez. Többmilliárd évnvi evolúció során ez az energiátárolási stratégia fenntartható módon stabilizálódott. Ezt analógiának véve, a mobilitáshoz elsősorban az alacsony oxigéntartalmú, magas energiasűrűségű (44-46 MJ/kg dízel), fosszilis forrású üzemanyagokat használjuk szemben az oxigénatomokkal. A hagyományos fosszilis üzemanyagok a biomassa-alapúra történő lecseréléséhez komoly motivációként a 1970-es évek olajválsága szolgált.¹⁰² Környezetvédelmi szempontok csak később fordították a figyelmet a növényi olajokból megújuló, oxigéntartalmú biomassa-tüzelőanyagok felhasználásának irányába. Az ezirányú fejlesztéseknek erős konkurenciája az elektromos meghajtás, amelynek energiaigényét jelenleg a 1 MJ/kg (3 MJ/l) körüli energiasűrűséggel bíró akkumulátorok (LIB) fedezik. A könnyebb motor ellenére ez nagymennyiségű extra tömeg hordozását követeli meg a közlekedési eszköztől. Másik technológiai probléma, hogy az akkumulátorok másodlagos energiaforrásként tekinthetőek, az elsődleges energia forrása – amelyből a villamos energia származik – jelentősen befolyásolja az elektromos meghajtás környezeti lábnyomának méretét. A szükséges fémek kitermelése nagymértékű nehézfém-emissziót eredményez nem beszélve az előállítás energiaigényéről, az akkumulátorok újrahasznosítása során is zömében égetéses eljárásokat (pirometallurgia) használnak.¹⁰³ Nem meglepő módon, 2040-re vonatkozó becslések szerint is az emberiség 85%-ban oxigénmentes fosszilis forrásból fogja még kiszolgálni a mobilitáshoz szükséges üzemanyag igényét.¹⁰⁴ Az energiatermelés portfóliójának kialakítása politikai és társadalmi döntés. A felelős döntéshez pedig a különböző technológiákról szükséges ismereteket a kutatási eredmények szolgáltatják.



23. ábra. A dolgozatban vizsgált oxigénatomok szerkezeti képletei és rövidítései.

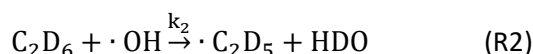
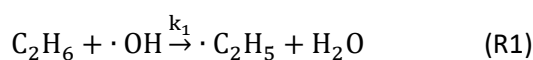
Az oxigénatomok égéskémiajáról, és kinetikai tulajdonságairól szóló fejezetben az etán hidroxilgyökös reakcióján keresztül bemutatom a modern kvantumkémiai eljárások és a ráépülő elméleti kinetikai számítások teljesítőképességét, majd az etil-jodid példáján keresztül rávilágítok, hogy hogyan nyerhetők virtuális mérésekből a jelenlegi technológiai fejlettségnél kísérletesen nehezen vagy egyáltalán nem elérhető információk. Az ezeket követő alfejezetekben több különböző molekula elméleti vizsgálatát mutatom be (23. ábra). A

molekulák a közös funkciós csoportokon túl abban is hasonlóak, hogy léteznek biomassza alapú előállítási módjaik, energiatároláson kívüli ipari felhasználásuk is ismert, tehát platform molekulaként is használhatók.

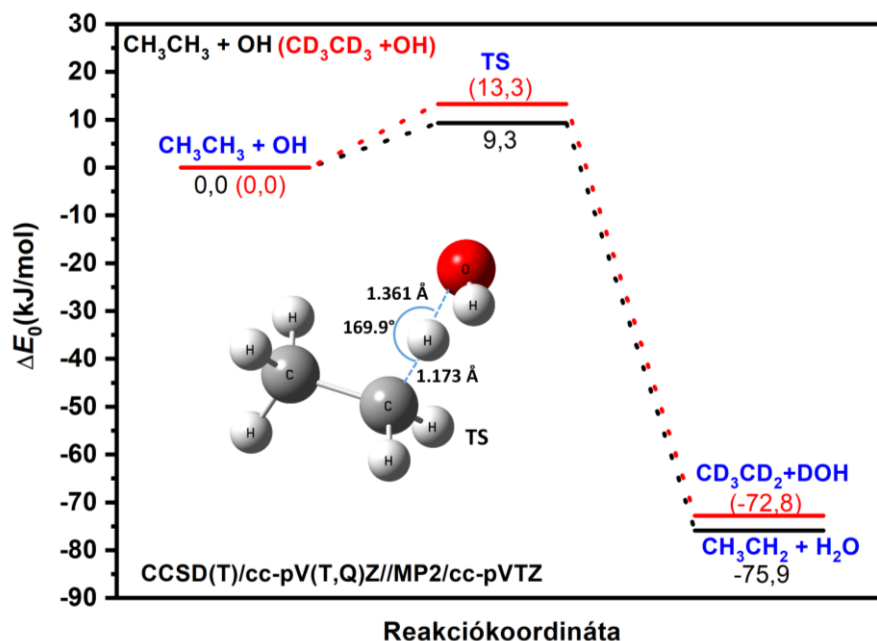
4.3.1 Etán + OH reakciórendszer kinetikus izotópeffektus vizsgálata

Míg a rövid szénláncú alkánok (<C₅) alkotják a cseppfolyósított földgázt (LPG), addig a nagyobb normál vagy elágazó szénláncú alkánok (≥C₅) a benzin, a dízel és a repülőgépjárműanyagok elsődleges alkotóelemei.¹⁰⁵⁻¹⁰⁷ Alkánok hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciója (·OH + RH = R· + H₂O) a tüzelőanyagok primer oxidációs folyamata. Az égési kinetikájuk pontos leírása a teljes sebességi együtthatók pontos ismeretét igényli a teljes hőmérséklet- és nyomástartományra (k_i(T,P)) A nagyszámú molekula miatt ezt molekulák atomtípusokra bontásával és atomtípusonkénti reakciók tipizálásával elérhető el. Tehát az adott atomtípus egyedi hozzájárulását a teljes reakciósebességhez helyspecifikus sebességi állandókkal érhetjük el. A pontos helyspecifikus sebességi együtthatókat kis molekulákon határozzuk meg, majd csoportadditivitást feltételezve becsülhetővé válnak hosszú szénláncú molekulák sebességi együtthatói is. Ilyen eljárás az úgynevezett következő legközelebbi szomszéd módszer (NNN),¹⁰⁸ és a szerkezet-aktivitás összefüggés is (SAR).¹⁰⁹ Deuterálással meghatározható a kinetikus izotóp hatás (DKIE), így a hidrogénelvonásokra helyspecifikus sebesség határozható meg. Hosszabb láncú alkánok, alkének és alkinek sebességi állandójának becsléséhez szükséges számos kismolekula úgy, mint az etán, az etilén és az acetilén DKIE értékeinek ismerete.

Ebben a fejezetben az etán és a hidroxilgyök, valamint a perdeuterált etán és a hidroxilgyök reakciókra kapott elméleti és kinetikai eredményeinket mutatom be.¹¹⁰



Érdekes módon a C₂H₆ + OH reakcióról kevés közlemény jelent meg, különösen igaz ez a magasabb hőmérséklettartományra¹¹¹⁻¹¹³. A legtöbb korai tanulmányban, habár az eredmények kitűnő egyezést mutattak (<20%), csak a szobahőmérséklet közeli hőmérséklettartományra szorítkoztak.^{111,112,114-119} Hasonlóképpen gyér az irodalma a rendszer elméleti kinetikájának is, mivel összesen két közlemény jelent meg róla.^{113,120} Melissas és Truhlar a potenciálgátat PMP2//MP2/adj2-cc-pVTZ szinten számították, és az abszolút sebességi állandó számításához kiszögölletű alagúteffektus (SCT) figyelembevételével variációs átmeneti állapot elméletet (VTST) alkalmaztak.¹²⁰ A számított értékek és a rendelkezésre álló kísérleti érték aránya 2,3-nek adódott. Krasnoperov és Michael munkájában 10,2 kJ/mol-lal kellett módosítani a B3LYP/6-31G(d) potenciálgát magasságát, hogy jól illeszkedjen a mérési adatokra a teljes hőmérséklettartományon (140K < T < 1600K).¹¹³ Ezenfelül az egyik torziós rezgés hullámszámát is megváltoztatták a nagyobb egyezés érdekében. A perdeuterált etán hidroxilgyökös reakciójára csak viszonylag alacsony hőmérsékleti tartományon történtek mérések.¹¹⁴ A DKIE-re vonatkozóan elméleti munka nem állt korábban rendelkezésre az irodalomban. Ennek pótlására CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/cc-pVTZ elméleti szinten számítottuk a potenciálfelületet (**24. ábra**). Az extrapolációkat Feller és Helgaker javaslatai alapján végeztük. Az MP2 hullámhosszokat a CCCBDB adatbázisának megfelelően³⁴ 0,95 skálafaktorral korrigáltuk. A sebességi állandókat konvencionális átmeneti állapot elmélettel (CTST) számítottuk. Az állapotösszeg számításánál figyelembe vettük a hidroxilgyök spin-pálya csatolását ($Q_e(T) = 2 + 2 \cdot e^{-139,7 \text{ cm}^{-1} \cdot hc/k_B T}$),¹²¹ valamint az etánnál egy, míg az átmeneti állapot szerkezetnél két alacsony hullámszámú rezgést kezeltünk gátolt rotorként Pitzer-Gwinn közelítésben.



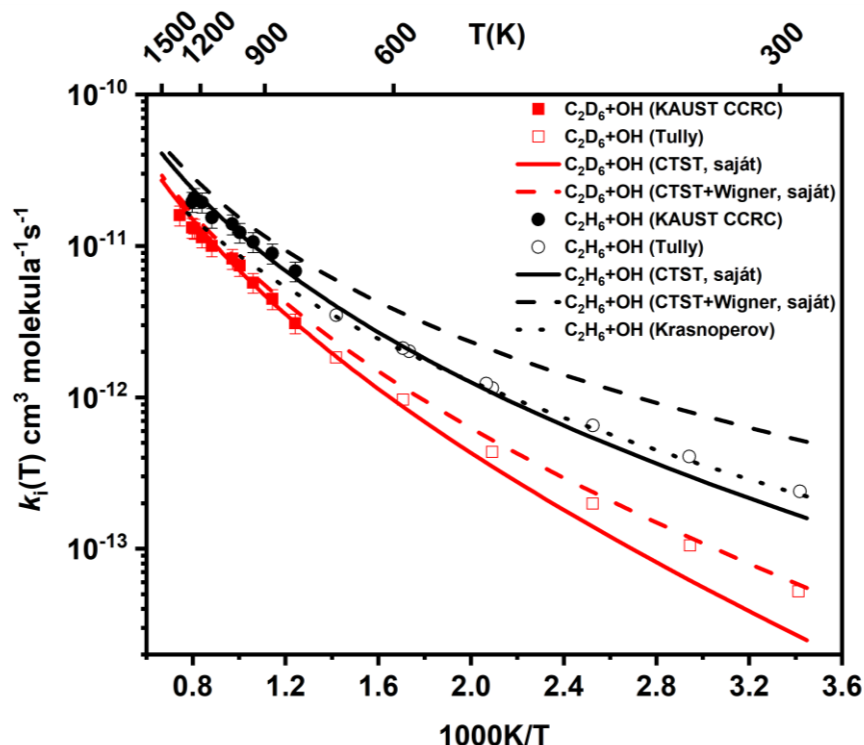
24. ábra. Az etán hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciójának zérus ponti energiával korrigált potenciálfelülete.

A reakció exoterm, a reakció energiaváltozása $-75,9$ kJ/mol, amely a CCCBDB³⁴ nagy pontosságú adataiból számított értéktől csak $1,7$ kJ/mol-lal tér el. A számított gátmagasság ($9,3$ kJ/mol) közel esik a Melissas és Truhlar által számított PMP2//MP2/adj2-cc-pVTZ szintű értékhez ($9,75$ kJ/mol). A perdeuterált izotópológ reakciója esetén a gátmagasság $13,3$ kJ/mol-ra nő, míg a reakció exoergicitása kissé csökkent az izotópcserére ($\Delta_r E_0 = -72,8$ kJ/mol).

A magas elméleti szint ellenére, a CTST önmagában a mért sebességi állandókat mindkét izotópológ esetében kissé alulbecsli. Alagúteffektus korrekciót figyelembe véve kiváló egyezést kapunk a nehezebb izotópológ esetében (25. ábra, piros szaggatott vonal). KAUST CCRC (King Abdullah University of Science and Technology, Clean Combustion Research Center) laboratóriumában mért magas hőmérsékletű sebességi állandókat a könnyű izotóp esetében alulbecsli a Krasnoperov által alacsony hőmérsékletre kapott sebességi állandó kifejezés kiterjesztése a magasabb hőmérséklet tartományra. Hasonlóan Melissas és Truhlar eredményeihez,¹²⁰ az alagúteffektus korrigált könnyebb izotópológ esetében viszont körülbelül kétszer akkora sebességi állandót becsül alacsony hőmérsékleten, mint ami a mérésből származik. Érdekes módon a könnyű izotópra a Wigner korrekció nélküli CTST eredmények jobban megközelítik a kísérleti reakciósebesség-értékeket (25. ábra, kék folytonos vonal), valószínűleg a Wigner formula túlzottan felnagyítja az effektus mértékét. A számított abszolút sebességi állandók módosított Arrhenius (Arrhenius-Kooij) egyenlete a következőképpen adható meg:

$$k_{C_2H_6+OH}(T) = 2,190 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,643} \cdot e^{-432K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{C_2D_6+OH}(T) = 4,410 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,545} \cdot e^{-8411K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$



25. ábra. Az etán + OH reakció hőmérsékletfüggése. Kék színnel az $C_2H_6 + OH$, míg a piros színnel az C_2D_6 reakciók sebességi állandóit jelöltem. A nyitott szimbólumok Tully és munkatársai¹¹⁴ által végzett mérési eredmények, a teli szimbólumok a KAUST CCRC lökéshullámcső kísérletekből¹¹⁰ származó sebességi állandókat mutatják. A folytonos vonal az alagúteffektus korrekció nélküli a CTST sebességi állandó hőmérsékletfüggését mutatja, míg a szaggatott vonal az alagúteffektus korrigált CTST eredményekhez tartozik. A pontozott vonal a Krasnoperov eredményeire¹¹³ illesztett Arrhenius összefüggés.

Ebből kiszámítható a helyspecifikus sebességi állandó, amely egy metilcsoportban lévő C-H illetve C-D kötéshez rendelünk:

$$k_{C-H,metil}(T) = 3,65 \cdot 10^{-20} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,643} \cdot e^{-432K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

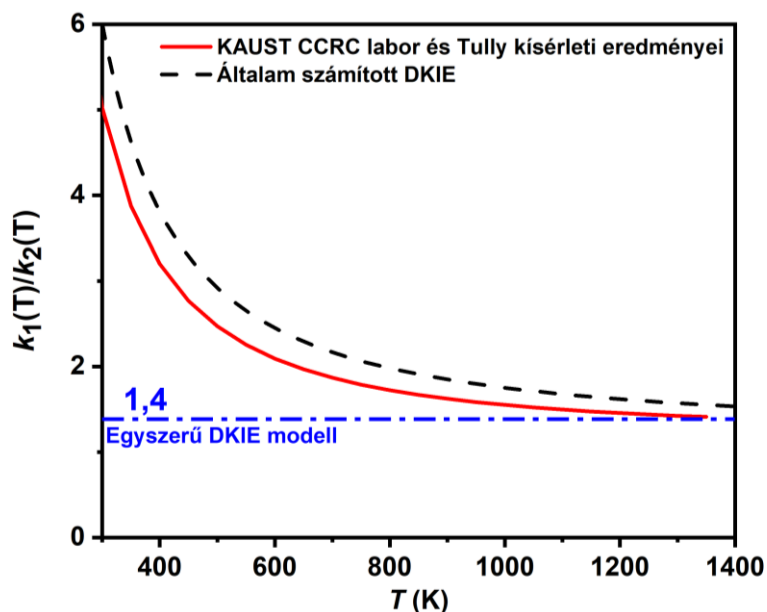
$$k_{C-D,metil}(T) = 7,35 \cdot 10^{-20} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,545} \cdot e^{-8411K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

A könnyebb izotóp a nehezebb izotópra vonatkoztatott relatív reakciósebességét deutérium kinetikus izotópeffektusnak (DKIE) nevezzük, és hasonlóan a reakciósebességhez hőmérsékletfüggést mutat. Magas hőmérsékleten a normál DKIE értéke a két izotóp tömegarányának gyökéhez tart (egyszerű modell):

$$DKIE = \sqrt[2]{m_H/m_D} = \sqrt[2]{2} \approx 1,4$$

Ahogy azt a **26. ábra** érzékelteti a számított DKIE (szaggatott vonal) kissé felülbecsli a mérésekből származó DKIE értékeket (piros folytonos vonal), bár az eltérés nem jelentős. A 290-1400 K közötti számított DKIE értékekre a következő kifejezés illeszthető:

$$DKIE_{CTST} = \frac{k_{C_2H_6+OH}(T)}{k_{C_2D_6+OH}(T)} = (0,38 \pm 0,10) \cdot e^{(-3046 \pm 70)K/T} + (1,02 \pm 0,05) \cdot e^{(527,5 \pm 0,2)K/T}$$



26. ábra. Az etán + OH reakció deutérium kinetikus izotópeffektus (DKIE) hőmérsékletfüggése. A folytonos vonal a mérési eredményekből (KAUST CCRC¹¹⁰ és Tully¹¹⁴) származtatott DKIE értékek, az elméleti eredményekből számított DKIE-t szaggatott vonal mutatja. Az izotóptömegarányokból számított klasszikus érték (1,4) is jelölésre került.

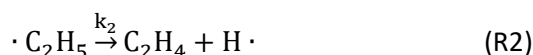
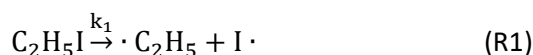
A teljes egyezések elérése nehéznek tűnik még akár olyan egyszerű rendszerek esetében is mint az etán + OH. Ha egy kicsit alaposabban megvizsgáljuk, hogy a számított sebességi állandó mennyire érzékeny a különböző molekuláris sajátságokra, mindjárt érthetővé válik, az előbb bemutatott egyezés milyen pontosságtól várható el (**8. Táblázat**). Egy 1,2 kJ/mol-os gátmagasságváltozás (100 cm⁻¹, kb. spektroszkópai pontosság), alacsony hőmérsékleten akár 33%-os eltérést is eredményezhet, ez a nagy érzékenység 10%-ra csökken 1500K-re. Ha az egyik 300 cm⁻¹ hullámszámú rezgést módosítjuk 100 cm⁻¹-rel, akkor az egész 500-1500 K-es hőmérséklettartományon jelentős 17-28%-os változást tapasztalhatunk, míg ugyanez a változás 1500 cm⁻¹ hullámszámú rezgésnél kevésbé számottevő (<6%). Az univerzális skálafaktor használata nagyjából hőmérséklet-független 17-21%-os sebességnövekedést jelent (f értéke függ az elméleti szinttől, de majdnem kizárólag kisebb mint 1). Ennek fényében az egyezés mindenképpen figyelemreméltó, különösen, hogy semmilyen kísérlethez kapcsolódó illesztés nem történt a számított sebességi állandók vonatkozásában.

8. Táblázat. A CTST sebességi állandó érzékenysége az aktiválási energiára, illetve a rezgési hullámszámokra és skálázásukra az etán+OH reakció esetén.

T / K	k(T)	$\delta k(T)/k(T)$							
		$\Delta^\ddagger E_0$		$\nu \approx 300 \text{cm}^{-1}$		$\nu \approx 1500 \text{cm}^{-1}$		ν	
		+100 cm ⁻¹	-100 cm ⁻¹	+100 cm ⁻¹	-100 cm ⁻¹	+100 cm ⁻¹	-100 cm ⁻¹	f=0,95	
500	1,00	0,75	1,33	1,17	0,77	1,02	0,98	1,17	
1000	1,00	0,87	1,15	1,24	0,72	1,04	0,95	1,21	
1500	1,00	0,91	1,10	1,27	0,71	1,06	0,94	1,21	

4.3.2 Etil-jodid (Etl) bomlási mechanizmusa

Az etil-jodidot széles körben használják hidrogénatom termális prekursoraként lökéshullámcsöves kísérletekben, pirolízis körülmények vizsgálatához.^{122–129} Általában feltételezik, hogy a C₂H₅I magas hőmérsékleten már mikroszekundumos időskálán teljesen elbomlik és ily módon szolgál hidrogénatom forrásként. A reakciómechanizmus első lépése a C-I homolitikus kötéshasadása, amit az etilgyök gyors bomlása követ, így pedig az atomos jód mellett etilén és hidrogénatom keletkezik:



A kinetikai modellezés során a fenti két reakciólépés általában összevonható ($k_1 \ll k_2$). A C-I kötéshasadási lépéssel az egy elemi lépésű 1,2-HI-elimináció verseng:

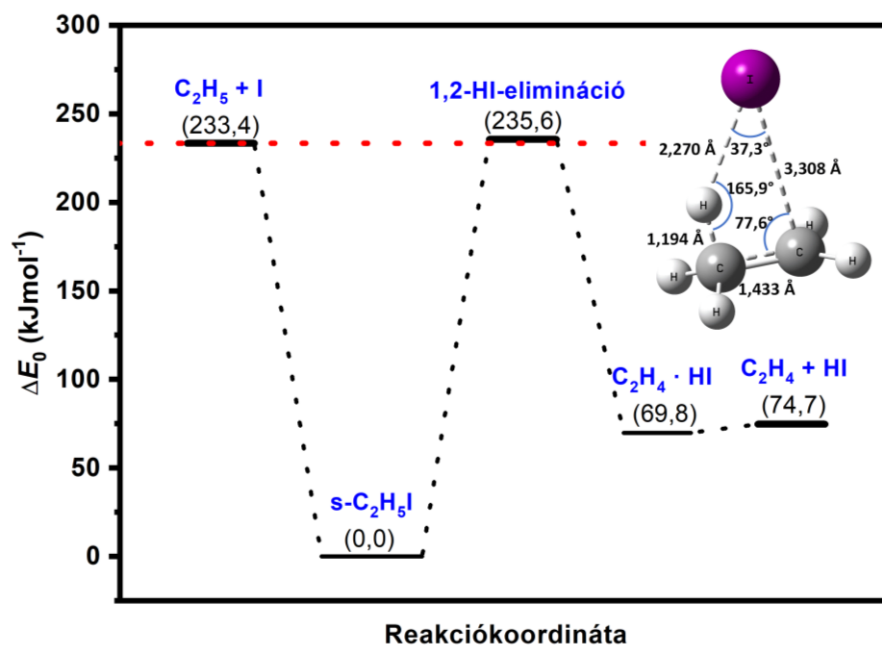


A két versengő mechanizmus kinetikai szerepének jellemzésére az elágazási arányt használjuk:

$$\Phi_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_3}$$

Az első munka, amelyben a két versengő reakció kinetikáját vizsgálták Kumaran és munkatársaitól származik.¹²⁴ A H- és I-atom rezonancia abszorpciós (ARAS) méréseivel rögzítették a két atom koncentrációjának időbeli változását, és meghatározták a sebességi állandókat széles hőmérséklet és nyomástartományra ($T = 946\text{K} - 2046\text{K}$, $P = 0,1\text{-}1\text{ bar}$). A termékarányt (pontosabban elágazási arányt) a kísérleti bizonytalanságon belül függetlennek találták a nyomástól és a hőmérséklettől ($\Phi_1 = 0,87 \pm 0,11$). Miyoshi és munkatársai¹³⁰ ezt az elágazási arányt Kumaran és munkatársai által meghatározott bizonytalansági határon belül felfelé módosították ($\Phi_1 = 0,92 \pm 0,06$) a hullámcsöves etil-jodid pirolízis kísérleti eredményeik alapján. Mindkét független kísérletes tanulmány a C-I kötéshasadási reakció sebességi állandóját kicsinek találta, viszont a $\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$ reakció modellezésénél¹²⁶ szükség volt a hőmérsékletfüggő termékarányt bevezetni ($\Phi_1(1000\text{K}) = 0,83$ és $\Phi_1(1200\text{K}) = 0,68$). A C₂H₅I bomlásának egy másik anomáliája, hogy a képződő hidrogénatom koncentrációjának időbeli változása 600 μs reakcióidőnél maximumot ad ($T = 973\text{ K}$ és $P = 1,7\text{ bar}$) és nem éri el a termékaránynak megfelelő koncentrációt magas kiindulási etil-jodid koncentrációk esetén ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0 \geq 2 \times 10^{13}$ molekula/cm³), ami eddig nem ismert versengő reakcióra utal.¹³¹ Pirolízis kinetikai vizsgálatokhoz viszont a kiindulási gyök (hidrogénatom) képződésének pontos mechanizmusa elengedhetetlen. A reakciósebességek pontosabb meghatározásához, illetve a hiányzó elemi lépés felderítésére munkatársaim a Karlsruhe Institute of Technology (KIT) lökéshullámcsöves laboratóriumában végeztek kísérleteket H- és I-atom rezonancia abszorpciós spektrometriás (H-ARAS és I-ARAS) detektálással, amelyeket nagy pontosságú *ab initio* számításokkal és a belőlük származtatott nagynyomású sebességi állandókkal egészítettem ki.¹³¹

A reakciók felderítésére CCSD(T,full)/6-311G(d,p)//CCSD(full)/6-311G(d,p) elméleti szinten végeztem számításokat. Az alábbi ábra a C₂H₅I reaktív felületét mutatja (**27. ábra**).



27. ábra. Etil-jodid bomlásának zéruspointi energiával korrigált potenciális energiadiagrammja. A relatív energiák számítása CCSD(T,full)/6-311G(d,p)//CCSD(full)/6-311G(d,p) elméleti szinten történt.

A C-I kötődisszociációs energiája ($BDE_0=233,4$ kJ/mol) közel azonos az eliminációs átmeneti állapot energiájával ($\Delta E_0=235,6$ kJ/mol). Az utóbbi szerkezet egy négycentrumos átmeneti állapot, így ennek az entrópiatartalma sokkal kisebb, mint a kötődisszociációhoz rendelhető kritikus konfigurációé. A C-I reakció sebességi állandója a jódatomok koncentrációjának időprofilja segítségével kísérletesen nagy pontossággal meghatározható. Fontos megjegyezni, a kötés-hasadási reakciók sebességi állandója nagyon érzékeny a reakcióenergiára, például a BDE_0 értékében a kémiai pontosságnak megfelelő (4,184 kJ/mol) hiba akár nagyságrendi eltérés okozhat a számított sebességi állandó meghatározásakor, holott az energiaszámítás relatív hibája nem éri el a 1,8 %-ot sem! Emellett az elérhető elméleti kinetikai kezelésmód (pl. a statisztikus adiabatikus reakciócsatornamodell, SACM) tartalmaz illeszthető empirikus paramétert (pl. α/β) is, így a disszociációs reakció (R1) esetén nem végeztünk reakciósebességi állandó számítást.

A HI-eliminációs lépéshez (R3) tartozó nagynyomású sebességi állandót konvencionális átmeneti állapot elmélet (CTST) segítségével meghatározható:

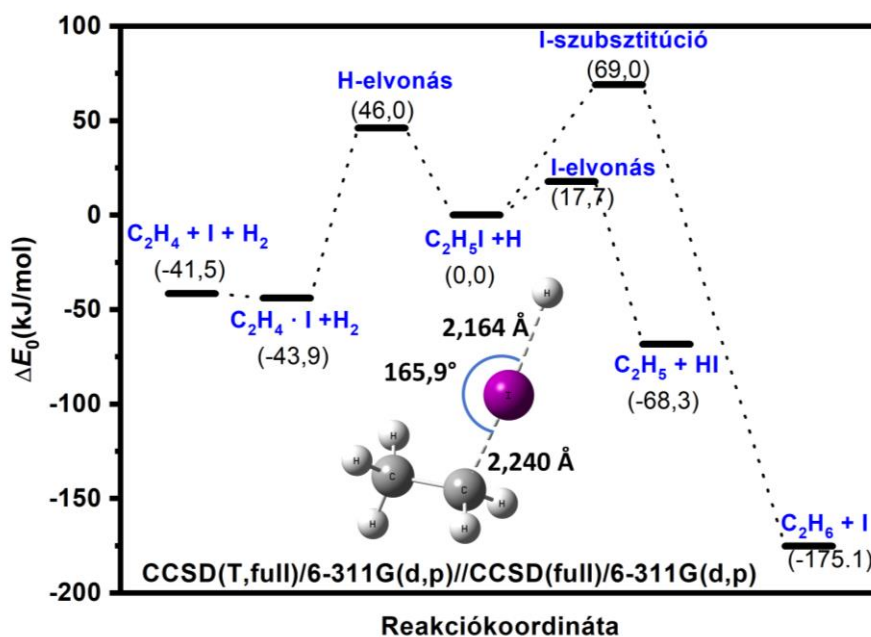
$$k_3^\infty(T) = 3,9 \cdot 10^{14} \cdot e^{-29910K/T_S - 1}$$

Az így kapott sebességi állandók alacsony hőmérsékleten (900K) 25%-kal kisebbek a kísérletek kinetikai modellezéséből kapott $k_3(T)$ értékeknél, míg magasabb hőmérsékleten (1400K) kétszer akkora reakciósebességeket kapunk. A meredekebb hőmérsékletfüggés főként az aktiválási energia pontatlanságából származik, amelyre nagy aktiválási energiák esetén különösen érzékeny a CTST. Megjegyzendő, hogy a kísérleti sebességi állandók hibája jellemzően 30 % körüli és az R3 reakció direkt kinetikai mérése nem volt lehetséges, mivel egyik képződő molekula detektálására sem volt lehetőség. A kinetikai modell létrehozásánál a $k_3(T)$ értékeit a szimulált hidrogénatom koncentráció-idő függvénynek a mért értékekhez való illesztésével nyertük, viszont a tisztán *ab initio* alapú $k_3^\infty(T)$ értékekkel való konzisztencia utal az R3 reakció

helyes mértékű hozzájárulására. Mivel a cél a kísérleti eredmények legpontosabb kinetikai leírása volt, az R3 esetén a következő kifejezést használtuk:

$$k_3(T) = 1,7 \cdot 10^{13} \cdot e^{-26680K/T} \text{ s}^{-1}$$

Megvizsgálva a lehetséges keresztreakciókat a reaktáns és a termékek között, a $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ (R4) reakción túl, mérhetőség hiányában a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{H}$ reakciórendszer kvantumkémiai feltérképezése bizonyult célravezetőnek, melynek potenciális energia felületét a **28. ábra** mutatja.



28. ábra. Etil-jodid és hidrogénatom közötti reakciók elemi reakciólépéseinek energiadiagrammja. A zérusponthoz viszonyított energiával korrigált potenciális energiák számítása a CCSD(T,full)/6-311G(d,p)//CCSD(full)/6-311G(d,p) elméleti szinten történt.

Számítva az összes lehetséges reakciót, beleértve a hidrogén- és jódelvonási, valamint a jódszubsztitúciós reakciócsatornákat, a jódelvonási reakció gátmagassága kellően alacsonynak (17,7 kJ/mol) bizonyult ahhoz, hogy az etil-jodid hőbontásához tartozó hidrogénatom koncentráció időbeli változását számottevően befolyásolja.



A CTST-vel számított abszolút reakciósebességi állandó hőmérsékletfüggését a következő kifejezés írja le:

$$k_5(T) = 7,0 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-3940K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

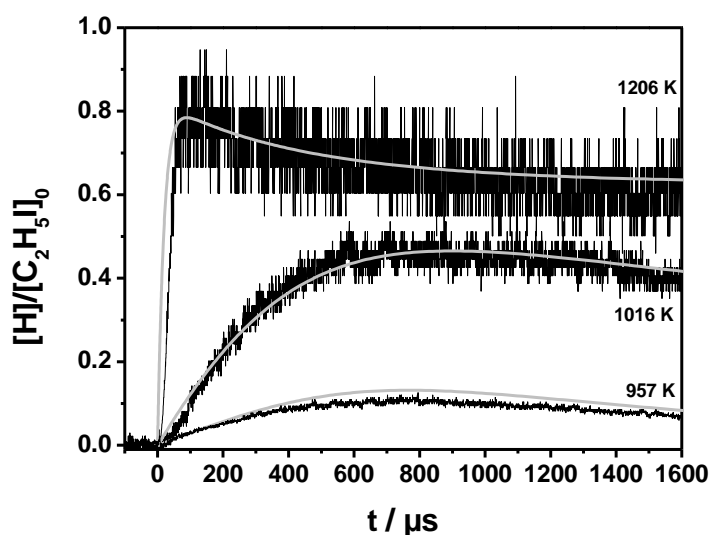
Az jódelvonási reakcióval kiegészített reakciómechanizmus és a hozzátartozó kinetikai modell (9. Táblázat) már képes reprodukálni a hidrogénatomok koncentráció-idő profilját (29. ábra).

Fontos megjegyezni, hogy az R5 abszolút sebességi állandójának elméleti kinetikai származtatása - a rendszerfüggetlen rezgési frekvenciák skálázásán kívül - nem tartalmaz empirikus paramétert. Az eljárás további előnye, hogy a R5 reakció reakciósebességét

kísérletileg meghatározni nehéz, mivel minden komponense a reakciómechanizmus másik reakcióiban is szerepel.

9. Táblázat. Az etil-jodid hőbomlását leíró mechanizmus és a hozzá tartozó Arrhenius paraméterek (A , E_a), amelyek a legjobban leírják a kísérleti eredményeket a 950K és 1200K közötti hőmérséklettartományban. Zárójelben a Turányi és munkatársai¹³² által optimált Arrhenius paraméterek találhatók.

	Reakció	A	$E_a/R(K)$	Referencia
R1	$C_2H_5I \rightarrow \cdot C_2H_5 + \cdot I$	$9,9 \times 10^{12} s^{-1}$ ($3,39 \times 10^{13} s^{-1}$)	23200 (24472)	(ARAS) ¹³¹ (opt) ¹³²
R2	$\cdot C_2H_5 + M \rightarrow \cdot C_2H_4 + \cdot H + M$	$1,7 \times 10^{-6} cm^3 s^{-1}$ ($1,7 \times 10^{-6} cm^3 s^{-1}$)	16800 (16800)	¹³³ (opt) ¹³²
R3	$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	$1,7 \times 10^{13} s^{-1}$ ($4,68 \times 10^{13} cm^3 s^{-1}$)	26680 (27168)	(fit) ¹³¹ (opt) ¹³²
R4	$\cdot H + HI \rightarrow H_2 + \cdot I$	$7,9 \times 10^{-11} cm^3 s^{-1}$ ($1,10 \times 10^{-10} cm^3 s^{-1}$)	330 (491)	¹³⁴ (opt) ¹³²
R5	$C_2H_5I + \cdot H \rightarrow \cdot C_2H_5 + HI$	$7,0 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$ ($1,66 \times 10^{-9} cm^3 s^{-1}$)	3940 (2593)	(CTST) ¹³¹ (opt) ¹³²



29. ábra. Etil-jodid hőbomlása során mért (fekete) és szimulált (szürke) relatív H-atom koncentráció-idő profil különböző hőmérsékleteken. ($[C_2H_5I]_0 = 6,6 \times 10^{13}$, $2,6 \times 10^{13}$ és $4,9 \times 10^{13} cm^{-3}$ és $P = 1,7$, $1,3$ és $1,6$ bar ($T = 957$, 1016 és 1206 K)).¹³¹

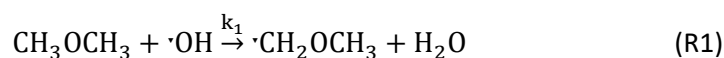
2013-ban Turányi és munkatársai¹³² az általunk javasolt Arrhenius paramétereket optimálták,¹³¹ hogy a legpontosabban reprodukálják az etil-jodid pirolíziséről rendelkezésre álló lökéshullámcsöves kísérleti adatokat a vizsgálatok szempontjából fontos tartományra ($T = 950$ K-1400 K és $P = 1-2$ bar). A finomított paramétereket szintén összegyűjtöttem a **9. Táblázatban**. Az optimált k_3 sebességi állandóhoz képes a CTST-vel számított k_3^∞ nagynyomású sebességi állandó 20% relatív hibán belülnek bizonyult a 1200 K - 1400 K hőmérséklettartományon. 950 K-en volt a legnagyobb eltérés, ahol az $k_{3,opt}$ optimált sebességi állandó 47%-ának felelt meg a CTST-ből származó k_3^∞ érték. A H-ARAS mérések szimulációja 1000 K körül bizonyult a legérzékenyebbnek az R5 sebességi állandójára. Ezen körülmények között a CTST-ből számított k_5 érték mindössze 10%-ban tér el az optimált értéktől ($k_{5,opt}$). A további hőmérsékleti

tartományon viszont a $k_{5,opt}$ bizonytalansága jóval nagyobb, mint a k_5 értékeinek $k_{5,opt}$ -étől való eltérése.

4.3.3 Dimetil-éter (DME) hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmusvizsgálata

Az éterek széles körben használt ipari és laboratóriumi oldószerek, köszönhetően a kiváló oldási tulajdonságaiknak és relatíve nagy inertségüknek. A dimetil-étert (CH_3OCH_3 , DME) napjainkban elterjedten használják, mint hűtőközeg (R-E170), gyakran propánnal vagy butánnal keverve. Népszerűségét annak köszönheti, hogy a tiszta DME nem toxikus, ózontató potenciálja (ODP) közel nulla.¹³⁵ Gyakorlati alkalmazási köre tovább bővíthető, mivel 55-ös cetánszámával (DCN) és a megfelelő C/O aránya miatt kiváló üzemanyaga lehet a gázturbinás, benzin és kisebb átalakításokkal dízel meghajtású járműveknek egyaránt. Az étereket már most is használják, mint üzemanyagadalékok, alsó fűtőértéke (LHV) 19,0 MJ/l (28,4 MJ/kg). Mivel a DME lignocellulóz biomasszából előállítható, s így kénmentes, aminek köszönhetően az ígéretes ún. második generációs bioüzemanyagok (BioDME) közé sorolható. Így a DME különösen jó bioalternatívaként szolgálhat, azonban ehhez szükséges a DME égéskémiájának részletes ismerete, s a hozzátartozó gyulladási és oxidációs folyamatok kinetikájának megbízható paraméterezése.

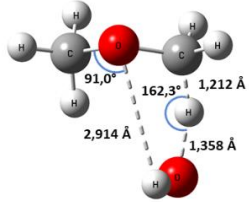
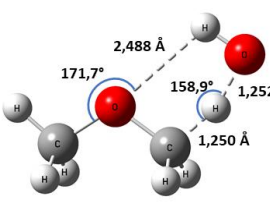
A DME oxidációjának egyik kulcsfolyamata a hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakció (R1), amelyről viszonylag nagyszámú kísérleti^{136–145} és elméleti munka^{146–153} áll már rendelkezésre, köztük közvetlen reakciósebesség meghatározásra alkalmas lézerindukált fluoreszcencia (LIF) és rezonancia abszorpciós mérések, valamint relatív sebességi állandó méréseken alapuló reakciósebesség meghatározások. A mérési eredmények a 230 K–1500 K hőmérséklettartományt és a 0,03–3 bar nyomástartományt ölelik fel, és ezen eredmények alapján nyomásfüggés nem várható.



Az elméleti munkák a reakció során bekövetkező hidroxilgyök koncentrációcsökkenését hidrogénelvonási reakciócsatornákkal magyarázzák. A C_{2v} szimmetriájú DME-ről, a C–O–C atomjainak síkjában lévő H-atomok elvonási reakciója leírható egy C_s szimmetriájú, síkcentrumos, átmeneti állapottal (TS(ip)), az átmeneti állapot-szerkezet a **10. Táblázat** fejlécében található). A síkból kiálló hidrogének reakciójához alacsony szimmetriájú (C_1) átmeneti állapotszerkezet tartozik (TS(op)), amelyben a hidroxilgyök hidrogénje az éteroxigén irányába orientálódik. A mechanizmus további részleteit tekintve a publikált elméleti eredmények inkonzisztensek voltak (**10. Táblázat**): a legtöbb esetben a TS(op) energiáját találták alacsonyabbnak és a hozzátartozó mechanizmust tekintik indirektnek (reakció előtti komplexen keresztül lejátszódó folyamatnak), míg a magasabb energiájú TS(ip)-hez tartozó mechanizmust direkt hidrogénelvonásnak találták. A korábbi elméleti munkák alapján kijelenthető, hogy a HF, BHandHLYP, M05-2X és az MP2 módszerek két típusú átmeneti állapot szerkezet meglétét jelezték. Az elméleti eredmények kvalitatív eltéréseiért elsősorban a különböző empirikus sűrűségfunkcionálok alapuló geometriai optimálások tehetők felelőssé. Zhou és munkatársai MP2/6-311G(d,p)¹⁵¹ alapú geometrián végeztek vezéregyenlet mikrokanonikus variációs RRKM kinetikai számításokat (ME-RRKM), amelyből származó reakciósebességi állandó jó egyezést mutatott a kísérleti eredményekkel. Az általuk javasolt kinetikai modell alapján a sebességi állandó nyomásfüggését várnánk, ellentétben a kísérleti munkákban tapasztaltakkal. Ennek ellenőrzésére vállalkoztunk¹⁵⁴ és a munkánk elméleti részében MP2/6-311G(d,p), illetve CCSD/cc-pVDZ geometriákra végeztünk - Feller és Helgaker extrapolációs sémáinak kombinálásával – becslést a CCSD(T) energialimitre (CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z). Összehasonlításképpen B3LYP geometrián alapuló CBS-QB3 számításokat is felhasználtunk

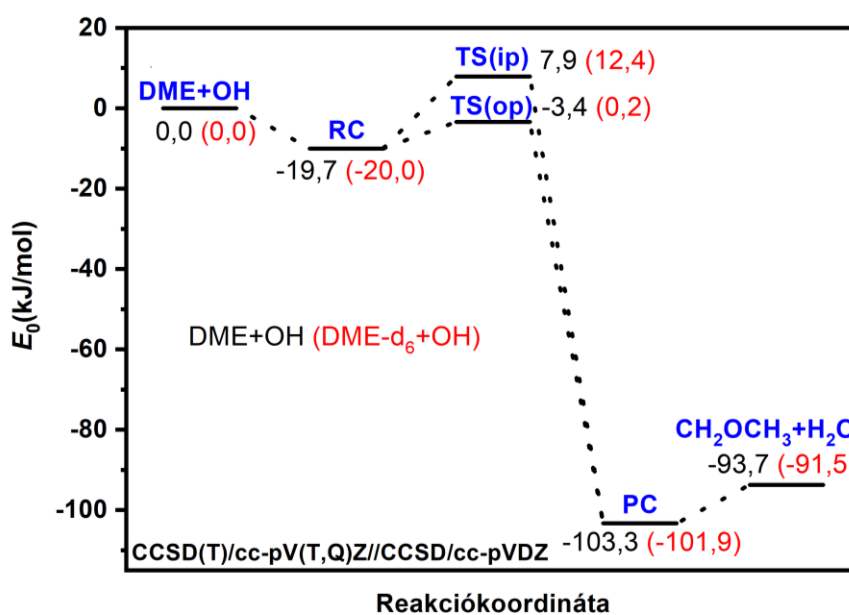
kinetikai paraméterek számításához. A legmagasabb szintű számítási eredményeinket a **30. ábra** mutatja.

10. Táblázat. DME+OH reakciót vizsgáló elméleti munkák főbb megállapításai a kétféle típusú átmeneti állapotról.

Szerzők	Geometriai optimalizálás módszere			Megjegyzés
		Megtalálható TS(op)?	Megtalálható TS(ip)?	
Good ¹⁴⁷	G2&G2(MP2)	Igen	Igen (nem preferált)	$\Delta^\ddagger E_{op} \approx 0$
Bottoni ¹⁴⁸	B3LYP	Igen	Nem	$\Delta^\ddagger E_{op} < 0$
	B3PW91& BLYP	Nem	Nem	-
	HF & MP2	Igen	Igen	$\Delta^\ddagger E_{ip} > \Delta^\ddagger E_{op} > 0$
El-Nahas ¹⁴⁹	B3LYP	Nem	Nem	-
	BHandHLYP	Igen	Igen	$\Delta^\ddagger E_{ip} > \Delta^\ddagger E_{op} > 0$
Zavala-Oseguera ¹⁵⁰	M05-2X	Igen	Igen	$\Delta^\ddagger E_{ip} > 0 > \Delta^\ddagger E_{op}$
Zhou ¹⁵¹	B3LYP	Igen	Nem	
	BHandHLYP	Igen	Igen	G3 G3MP2BH&H
	MP2	Igen	Igen	$\Delta^\ddagger E_{ip} > 0 > \Delta^\ddagger E_{op}$ CCSD(T)/6-311++G(d,p)
Bänsch ¹⁵⁴	MP2	Igen	Igen	$\Delta^\ddagger E_{ip} > 0 > \Delta^\ddagger E_{op}$ CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z
	CCSD	Igen	Igen	$\Delta^\ddagger E_{ip} > 0 > \Delta^\ddagger E_{op}$ CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z
	CBS-QB3	Igen	Nem	$0 > \Delta^\ddagger E_{op}$

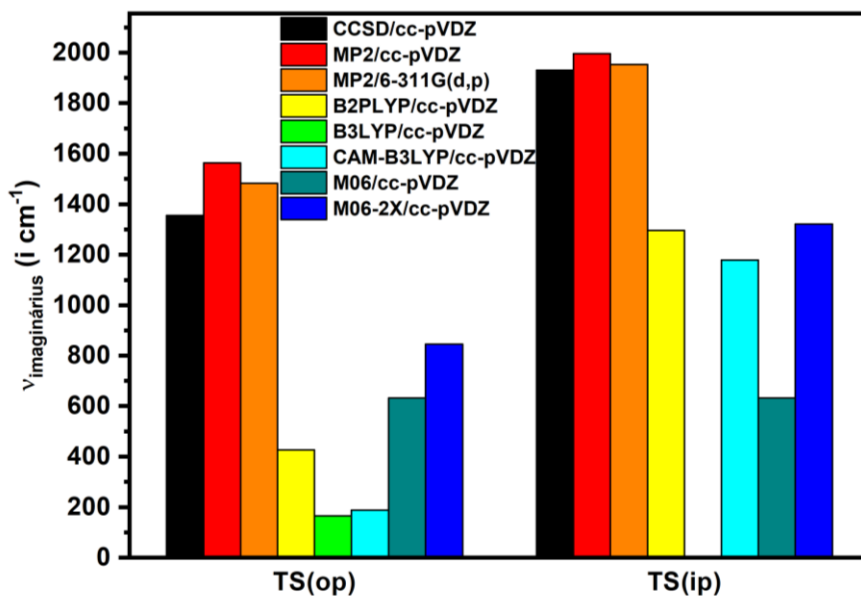
A MP2 és CCSD geometriák jó egyezést mutattak egymással (A CCSD/cc-pVDZ szinten kapott kritikus geometriai paraméterek feltüntetésre kerültek a **10. Táblázat** fejlécében),

melynek eredményeként sikerült mindkét típusú átmeneti állapotot (TS(ip) és TS(op)) lokalizálni. A két potenciális energiafelület (CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/6-311G(d,p), illetve CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ) kevesebb mint 3,1 kJ/mol-lal tér el egymástól, ami viszont nem mondható el a B3LYP geometrián alapuló CBS-QB3-ról. A CBS-QB3 protokoll nem alkalmas a TS(ip) meghatározására. A MP2 és CCSD geometrián nyugvó eredményeink jó egyezést mutatnak a korábban publikált CCSD(T)/6-311++G(d,p)//MP2/6-311G(d,p), G3 és G3MP2BH&H számítási eredményekkel.¹⁵¹ A korábbi számítások viszont a TS(ip)-t magába foglaló mechanizmus ítélték meg tévesen, hiszen azt direkt absztrakciónak tételezték fel. Az átmeneti állapot-szerkezetben a hidroxilgyök hidrogénjének az éter oxigén irányába történő orientációja utal a két csoport kölcsönhatására, amit a minimális energiájú reakcióút (MEP) felderítésére végzett MP2 szintű IRC számítási eredményeink egyértelműen igazoltak (a CCSD szintű MEP felderítése gépidő-igénye miatt nem volt kivitelezhető). Hasonló állítás fogalmazható meg a nem síkcentrumú átmeneti állapot szerkezetéről (TS(op)) is.



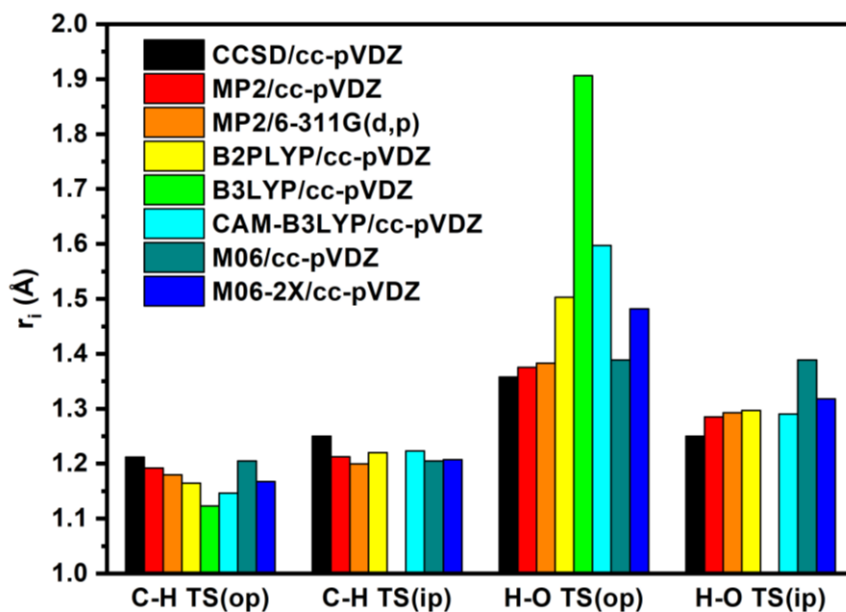
30. ábra. Dimetil-éter (DME) és perdeuterált dimetil-éter (DME-d₆) hidroxilgyökös reakcióinak energiadiagramja. A zérus ponti energiával korrigált potenciális energiák számítása CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ elméleti szinten történt.

Érdeemes összehasonlítani a különböző elméleti szinten számított TS(op) reakciókoordinátához tartozó mozgását és hullámszám-értékeket ($\nu_{\text{imaginárius}}$, **31. ábra**). Az MP2 és a CCSD eredményeink a hidrogén koordináták jelentős változására utalnak, míg a B3LYP reakciókoordinátához tartozó mozgások inkább egyfajta belső rotációhoz tartoznak, amit a kis abszolútértékű hullámszám is jelez ($158i \text{ cm}^{-1}$). Mindkét TS szerkezetet meghatározva további népszerű funkcionálokkal (B2PLYP, B3LYP, CAM-B3LYP, M06, M06-2X és TPSSh, cc-pVDZ bázis mellett), az imaginárius frekvencia erős módszerfüggését tapasztaltuk (**31. ábra**). A TPSSh funkcionál nem volt alkalmas egyik átmeneti állapot meghatározására sem, így TPSSh számítások a továbbiakban nem lesznek említve. Megállapítható, hogy a CCSD és az MP2 kétféle bázis készlettel közel azonos eredményeket szolgáltattak. A B3LYP funkcionál valamely komponensének jelenléte viszont jelentősen kisebb hullámszámokat eredményeztek (B3LYP < CAM-B3LYP < B2PLYP) a TS(op) esetében. B3LYP/cc-pVDZ elméleti szinten TS(ip) szerkezet nem meghatározható.



31. ábra. A reakciókoordináta-hoz tartozó hullámszám módszerfüggése a H-elvonási reakciók átmeneti állapotaiban (TS(op) és TS(ip)). A számításokat cc-pVDZ bázis mellett végeztük el. TS(ip) nem lokalizálható a B3LYP/cc-pVDZ potenciálfelületen.

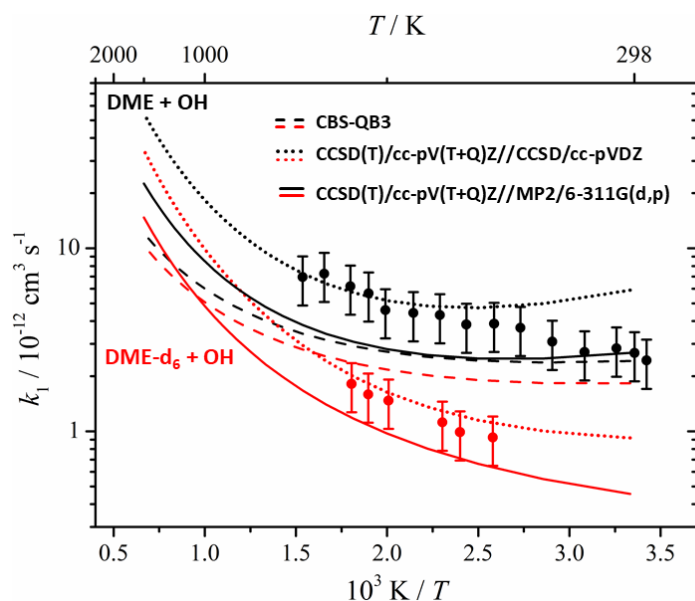
Megvizsgálva a kritikus távolságparaméterek módszerfüggését hasonló megállapítások tehetők (32. ábra): a B3LYP és a CAM-B3LYP funkcionálok markánsan nagyobb O-H távolságot eredményeznek TS(op) esetén. Ez a megnyúlás még a M06-2X és a B2PLYP funkcionálok esetén számottevő, a többi módszerrel számított kritikus távolságparaméter-értékek koherensnek tekinthetők. Az átmeneti állapotbeli C-H távolság nem mutat jelentős módszerfüggést egyik átmeneti állapotnál sem, viszont megállapítható, hogy minden esetben a leghosszabb C-H távolság a CCSD/cc-pVDZ esetén volt tapasztalható.



32. ábra. A két átmeneti állapot-szerkezetben számított kritikus távolság paraméterek módszerfüggése. A számításokat cc-pVDZ bázis mellett végeztük el. TS(ip) nem lokalizálható a B3LYP/cc-pVDZ potenciálfelületen.

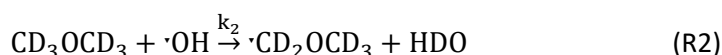
Összefoglalva, a CCSD és az MP2 módszer TS szerkezeti és reakciókoordináta menti rezgést tekintve konzisztensek voltak. Nagyméretű rendszerek esetében a MP2 módszer használatával könnyedén akár CCSD minőségű geometriát kaphatunk a fenti típusú hidrogénelvonási reakciók tanulmányozására. A tesztelt funkcionálok egyike sem volt képes mind a geometriát mind az alagúteffektust jelentősen befolyásoló imaginárius hullámszámnál CCSD minőségű eredményeket szolgáltatni.

A CTST segítségével elvégeztük mindkét reakciócsatorna esetében a nagy nyomású sebességi állandó számítását figyelembe véve az alacsony hőmérsékleten jelentős szerepet játszó alagúteffektust is. A sebességi állandót oly módon modelleztük, hogy dinamikus egyensúlyt feltételeztünk a reaktív komplex (RC) és a reaktánsok között, majd a komplexet tekintettük reaktánsnak a hidrogénelvonáshoz. Ez technikailag megfelel a konvencionális átmeneti állapot elmélet (CTST) sebességi állandóra vonatkozó egyenletének, azaz a komplex helyett a végtelen távolságban lévő reaktánsokhoz tartozó állapotösszeg és energia szerepel a sebességi állandó kifejezésében (lásd **3.3. fejezet**). A teljes reakciósebességet a kétféle reakciócsatorna megfelelő szimmetriákkal (L) súlyozott összegeként számítottuk, az állapotösszeget merev-rotor harmonikus oszcillátor közelítés mellett származtattuk skálázott hullámszám értékek segítségével. Az elektronikus állapotösszeg hozzájárulás megegyezett a részecskék multiplicitásával, azonban az OH-gyök esetében - ahogy az etán + OH reakciónál (**4.3.1 fejezet**) - a spin-pálya csatolást is figyelembe vettük. Az MP2 szintű minimális energiájú reakcióutat az alagúteffektus Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) közelítésű egydimenziós korrekciójához is felhasználtuk. A két reakciócsatornából származó reakciósebességeket additívnak feltételezve, azokat a kísérleti eredményeinkkel együtt ábráztuk Arrhenius szerint (**33. ábra**). A CBS-QB3 paraméterekből számított sebességi állandók az alacsony hőmérsékleti régióban (300K körül) a kísérleti hibahatáron belül visszaadják a kísérleti értékeket, viszont a kísérlethez képest renyhe hőmérsékletfüggést és jelentéktelen kinetikus izotópeffektust tapasztaltunk, így a teljes hőmérséklettartományon a módszer felülbecsli a perdeuterált DME hidroxilgyökkel szembeni reaktivitását. Az MP2 geometrián alapuló számítások visszaadják ugyan a kísérleti kinetikus izotópeffektust ahogy az nemsokára részleteiben is bemutatásra kerül, viszont a hőmérsékletfüggés csak az alsó hőmérséklettartományon marad a kísérleti hibahatáron belül. A modell további finomításával - CCSD/cc-pVDZ geometria alkalmazásával - a 400-700K közötti hőmérséklettartományon a kísérleti hibahatáron belül sikerült reprodukálni a kísérleti reakciósebesség-értékeket. Az alacsonyabb hőmérséklettartományon a könnyebb izotóp esetében a finomított modell nagyjából a kísérleti $k(T)$ érték kétszeresét adja. Fontos azonban azt is megjegyezni, hogy ezen kinetikai számításokhoz semmilyen illesztőparamétert nem vettünk igénybe, így a konzisztens modellrendszer lehetőséget adott a kéttípusú reakciómechanizmus termékarányának meghatározására is. Alacsony hőmérsékleten az alacsonyabb gátmagasságú átmeneti állapot (TS_{op}) hozzájárulása nagyobb (90%), majd magasabb hőmérsékletnél ez nem egyértelműen eldönthető hiszen az eredmények erősen függenek az elméleti szint választásától.



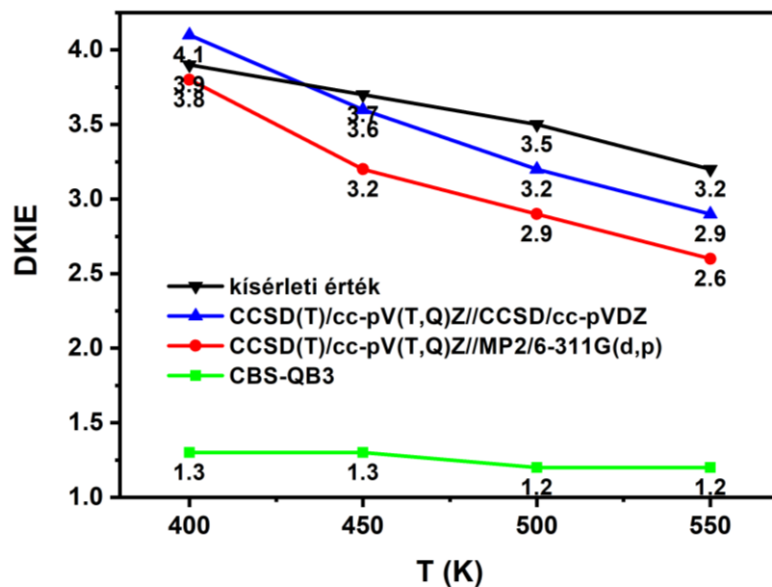
33. ábra. DME + OH (fekete) és DME-d₆ + OH (piros) reakciók sebességének Arrhenius ábrázolása. Az ábra a kísérleti értékeket a becült mérési bizonytalanságukkal együtt mutatja.

A reakciókoordináta-hoz tartozó rezgés hullámszáma szintén nagy módszerérzékenységet mutat, s a megfelelő szerkezet kiválasztását kinetikus izotópeffektus tanulmányozásával is segíthetjük, mivel elvégeztük a számításokat és a kísérleteket a perdeuterált DME-re (CD₃OCD₃, DME-d₆) is.



A 34. ábra alapján jól látható, hogy míg a B3LYP módszer nem eredményez különösebb izotópeffektust (DKIE=1,2-1,3), addig az MP2 és a CCSD eredményeken alapuló DKIE értékek jó egyezésben voltak a kísérleti értékekkel és 3-4-szer nagyobb reakciósebességet tulajdonítanak a könnyebb DME izotópológnak. Egyértelműen megállapítható, hogy mindkét izotópológ esetében a karlsruhei kollégák által mért értékek illeszkednek a korábban közölt kísérleti eredményekhez, a sebességi állandó nem nyomásfüggő, és a számított reakciósebességek mindkét izotópolóra jól egyeznek a kísérleti értékekkel (a CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ esetén a mérési bizonytalanságon belül).

A nagy pontosságú energiaszámítás lehetőséget adott arra is, hogy a reakció termékeinek és reaktánsainak képződési entalpia-értékeit akár az általánosan alkalmazható atomizációs sémán (AS) keresztül is pontosan becsülhessük. Ahogy azt a 11. Táblázat is jól mutatja, a számított entalpia-értékek jó egyezést mutatnak a szakirodalmi értékekkel, különösképpen a Good és munkatársa¹⁵⁵ által közölt eredményekkel. Baulch¹³³ és DeMore¹⁴² szerint a metoximetil (CH₃OCH₂) gyök képződési entalpia-értéke kb. 5 kJ/mol-lal exotermebbnek adódtak az általunk számított értékeknél. CBS-QB3 szintén 5,49-7,32 kJ/mol-lal exotermebb képződési entalpiát prediktált a 11. Táblázat minden részecskéje esetében, így a hibakiejtés miatt a belőlük számított DME + OH és DME-d₆ + OH reakcióentalpiák már jó egyezést mutatnak mind az irodalmi, mind a csatolt klaszter eredményekkel. Egyúttal javaslatot tettünk a perdeuterált izotópológok standard képződési entalpia-értékeire, mivel ez korábban nem állt rendelkezésre.



34. ábra. A kinetikus izotópeffektus (DKIE) hőmérsékletfüggése.

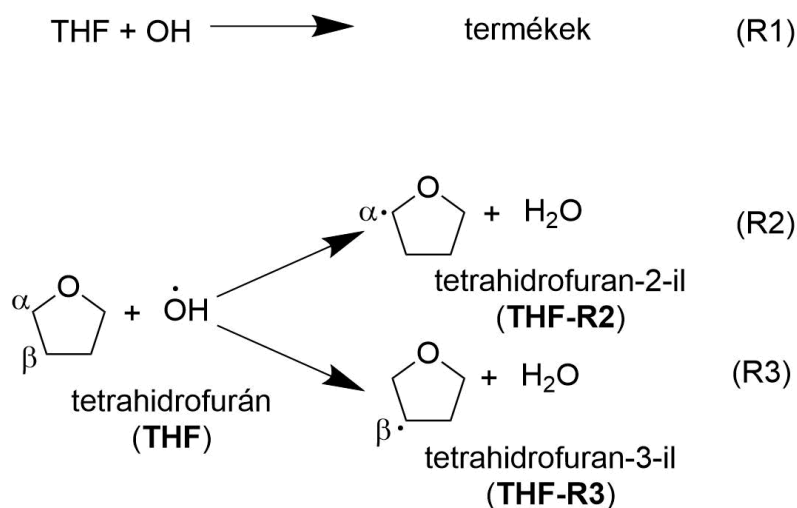
11. Táblázat. Dimetil-éter két izotópológjának és gyökeiknek standard képződési entalpia-értéke. Az entalpia-eltéréseket a CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ eredményekre vonatkoztattuk. A kémiai pontosságon (4,184 kJ/mol = 1 kcal/mol) túli abszolút eltérések pirossal vannak kiemelve.

Részecske	$\Delta_{f,298,15}H^0$ (kJ/mol)	$\delta\Delta_{f,298,15}H^0$ (kJ/mol)	Megjegyzés
CH ₃ OCH ₃	-182,28	0,15	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/6-311G(d,p)
	-182,43		CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ
	-188,68	-6,25	CBS-QB3
	-184	-1,57	Good [155]
	-184,05	-1,62	Baulch [133]
	-184,1 ± 0,5	-1,67	Sander [156]
-184,1 ± 0,44	-1,67	Ruscic ATcT [35]	
CD ₃ OCD ₃	-207,93	1,82	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/6-311G(d,p)
	-209,75		CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ
	-215,24	-5,49	CBS-QB3
CH ₃ OCH ₂ ·	5,47	0,18	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/6-311G(d,p)
	5,29		CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ
	-0,72	-6,01	CBS-QB3
	3,8	-1,49	Good [155]
	-0,1	-5,39	Baulch [133]
	3,8	-1,49	Sander [156], Sumathi [157]
	0,17 ± 0,84	-5,12	DeMore [142]
CD ₃ OCD ₂ ·	-14,52	-0,58	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/6-311G(d,p)
	-13,94		CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ
	-21,26	-7,32	CBS-QB3

4.3.4 Tetrahidrofurán (THF) hidroxilgyökös oxidációjának kinetikai vizsgálata

A bioüzemanyag komponensek közül a tetrahidrofurán (THF) származékok azért tűnnek ki, mert kémiaailag kötött oxigéntartalom mellett LHV értékük (29 MJ/l) közel van az ásványi alapú dízelhez (31,6 MJ/l), míg a bioetanol és a DME LHV értéke jócskán kisebb (21,3 MJ/l illetve 19,0 MJ/l).¹⁵⁸ Ráadásul a THF származékok kevésbé higroszkópos oxigenátok, mint az etanol. Szintén ismert, hogy az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidáció során gyűrűs éterek képződnek hidroperoxil-alkilgyökből ($\cdot\text{QOOH}$)¹⁵⁹ és mennyiségük jelentősen felülmúlja a többi oxigéntartalmú termékét.^{160,161} Tehát a gyűrűs éterek fontos köztitermékei mind a konvencionális, mind bioadalekolt üzemanyagoknak,¹⁶⁰⁻¹⁶² így oxidációs reakcióinak ismerete hozzájárul az égési folyamataik megismeréséhez.

Az előző fejezetben a DME + OH reakción keresztül már bemutatásra került az éter oxidáció egyik legfontosabb reakciója, reakció előtti komplexen keresztül lejátszódó hidrogénelvonás. Ebben a fejezetben ennek kiterjesztését mutatom be öttagú gyűrűs tetrahidrofuránra. A THF pirolízisének első lépéseit számos tanulmányban vizsgálták már,¹⁶³⁻¹⁶⁷ a THF gyulladási és oxidációs viselkedése számos tanulmány^{158,168-172} témája volt, de a munkánkat megelőzően a THF + OH reakciót nem vizsgálták kombinált kísérleti-számításos módszerrel. A reakció két egymással versengő hidrogénelvonási reakciócsatorna együttesével írható le (R1) - ahogy azt a **35. ábra** is mutatja - a R2-vel jelölt α -helyzetű hidrogénelvonási reakció terméke a vízmolekula mellett a tetrahidrofuran-2-il gyök (THF-R2), míg a β -helyzetűé (R3) tetrahidrofuran-3-il gyök (THF-R3). Az α -pozíció hidrogénelvonása mutathat ugyan analógiát a DME+OH reakcióval, viszont a reaktivitás biztosan módosul a szén szekunder jellege, valamint a gyűrűfeszülés miatt.



35. ábra. A tetrahidrofurán hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciói.

Dagaut és munkatársai¹⁶⁸ becslést végeztek a hidrogénelvonási reakciót leíró módosított, háromparaméteres Arrhenius egyenletre ($k(T) = A(T/T_0)^n e^{-E_a/RT}$, ahol T_0 a referenciahőmérséklet (298K), az n pedig egy dimenziómentes kitevő). A kapott kifejezést egy 71 részecskét és 484 reakciót tartalmazó részletes mechanizmusba illesztették, ami visszaadta a lökéshullámcsöves és jólkevert reaktorban végzett kísérleti eredményeket ($T=800-1800\text{K}$, $P=2-10\text{ atm}$, $\phi = 0,5-2,0$). Tran és munkatársai¹⁶⁹ szintén kísérleti munkájukra alapozva kifejlesztettek

egy új, részletes kinetikai modellt a THF égésére. A két típusú hidrogénelvonási reakció sebességi állandóját – publikált adatok hiányában Evans-Polányi összefüggéssel becsülték:

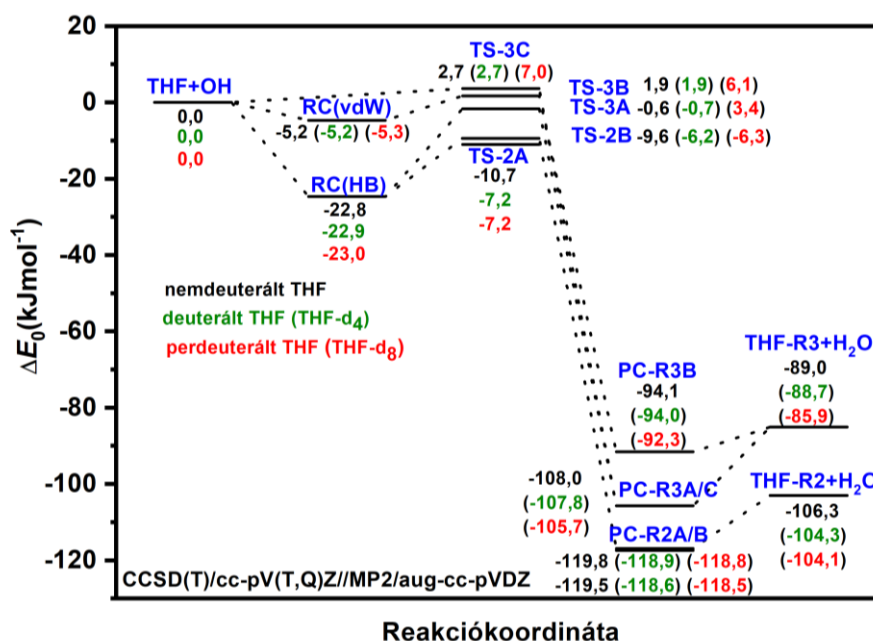
$$k_{R2}(T) = 4,8 \cdot 10^6 \left(\frac{T}{298K} \right)^2 e^{\frac{11,0kJ/mol}{RT}} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

$$k_{R3}(T) = 4,8 \cdot 10^6 \left(\frac{T}{298K} \right)^2 e^{\frac{1,82kJ/mol}{RT}} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$$

Azt találták¹⁶⁹, hogy a reakciómechanizmus nagyérzékenységet mutat a tetrahidrofuran-3-il gyök reakcióira nézve, valamint a THF + OH sebességi állandó körülbelül kétszer nagyobbak adódott, mint amit Dagaut¹⁶⁸ javasolt korábban. Ezért elvégeztük a reakció kinetikájának direkt kísérleti és elméleti vizsgálatát a sebességi állandó pontos meghatározása, valamint a két lehetséges termék (THF-R2 és THF-R3) termékarányára vonatkozóan.

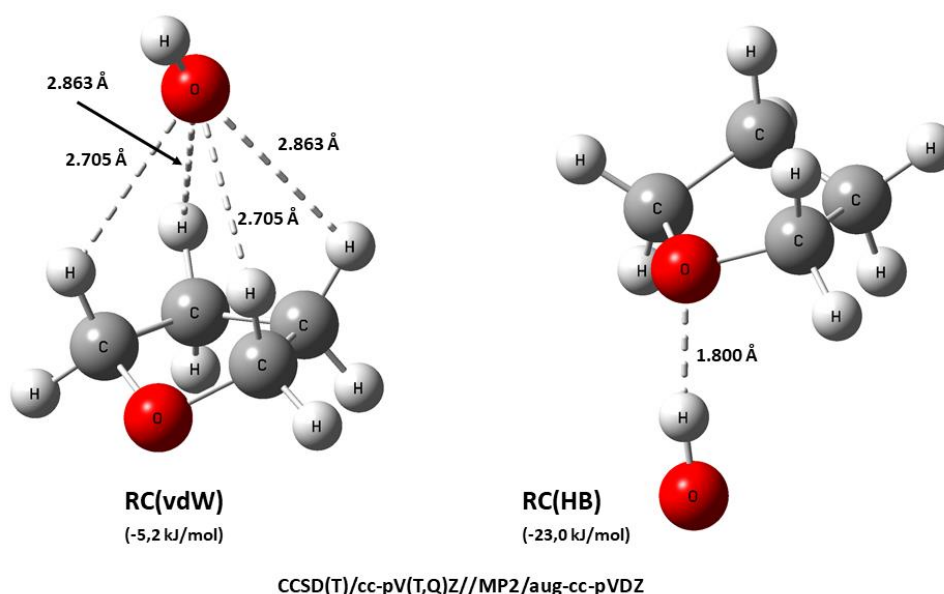
A megnövekedett molekulaméret a CCSD szintű geometriai optimalizációt nem tette már lehetővé, így azt MP2 módszerrel helyettesítettük, elkerülve a kockázatosabb DFT funkcionálok (pl. M06-2X) alkalmazásából adódó bonyodalmakat (pl. a M06-2X/6-311+G(d,p) szinten a hidrogénkötéses komplex nem található meg). Az első közleményünkben¹⁷³ a THF + OH reakciórendszer *ab initio* szintű leírására CCSD(T)/cc-pV(D,T)Z//MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten végeztünk számításokat, a magas hőmérsékletű kinetikai paraméterek számítását ezen PES alapján végeztük. Azóta erősen számításintenzív CCSD(T)/cc-pVQZ, valamint W1U szintű energiák is rendelkezésünkre állnak, amelyek alátámasztják, hogy a korábbi *relatív* energiaértékek (ΔE_0) már módszerfüggetlennek tekinthetők.¹⁷⁴ Az alacsony hőmérsékletű kinetikai számításokban – ha már leszámoltuk – a CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/aug-cc-pVDZ eredményeket használtuk fel és itt most ezeket mutatom be. Az energiaextrapolációhoz mindkét esetben a Feller- és a Helgaker-sémákkal dolgoztunk. A reakciómechanizmust MP2 szintű IRC számításokkal támasztottuk alá, meghatározva mind a reakciót megelőző (RC), mind a hidrogénelvonás utáni komplexet (PC).

A **36. ábra** potenciálfelülete jól mutatja, hogy a THF + OH esetén két eltérő stabilitású reaktív komplex is lokalizálható: a van der Waals kölcsönhatásokkal stabilizált RC(vdW)-vel jelölt szerkezet, illetve a OH és a THF oxigénje közötti erős hidrogénhidás kölcsönhatás révén létrejövő molekulakomplex (RC(HB)). Ezen szerkezetekhez tartozó fontosabb geometriai paramétereket a **37. ábra** mutatja be. A vdW komplexben a THF megőrizte kiindulási szimmetrikus konformációját így maga a komplex is C_s szimmetriával rendelkezik az OH oxigénje nagy távolságra ($> 2,7 \text{ \AA}$) van a THF hidrogénjeihez, amely elsősorban dipól-dipól kölcsönhatások dominanciájára enged következtetni. A hidrogénhidás komplexben a THF elveszítette szimmetriáját, amelyet rövid O-H hidrogénkötés távolságú kölcsönhatás kompenzálni képes, sőt az RC(HB) komplex 17,8 kJ/mol-lal alacsonyabb energiájú, mint az RC(vdW).



Reakciókoordináta

36. ábra. THF izotópológok hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakcióinak potenciális energiafelülete. Az CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/aug-cc-pVDZ energiaértékek zérus ponti energiával korrigáltak.



37. ábra. A THF+OH hidrogénelvonási reakciókhoz tartozó reakció előtti komplexek szerkezete.

A legalacsonyabb energianívójú átmeneti állapot is a hidrogénhidas komplexből indul ki (TS-2A), amely strukturálisan nagyon hasonló a DME + OH TS(op) átmeneti állapotával (lásd **10. Táblázat**). Ettől csak a gyűrűkonformációban tér el a TS-2B jelzésű átmeneti állapot, amely szintén az RC(HB) komplexszel korrelál. Mindkét reakciócsatorna α -helyzetű hidrogénelvonáshoz tartozik. Az RC(HB) komplex azonban kiindulópontja lehet β -helyzetű hidrogénelvonási reakciónak is, amely hidrogénhíd stabilizált TS-3A átmeneti állapoton keresztül

megy végbe. Az említett három TS rendelkezik pszeudonegatív gátmagassággal (**36. ábra**). A további két β -helyzetű elvonási reakciócsatorna közül az egyik a van der Waals komplexszel korrelál (TS-3B), míg a másik esetén reaktív komplexhez IRC számításokkal nem jutottunk el, így ezt tekinthetjük direkt mechanizmusúnak (TS-3C). Habár az IRC segítségével az erősen exoterm reakció utáni kialakuló komplexeket is meghatároztuk (PC-R2A/B, PC-R3A/C, PC-R3B), viszont azok kinetikai relevanciával nem bírva a további tárgyalásuktól eltekintünk. A két képződött gyök eltérő energiájú (lásd a fejezet végén), az α -helyzetű hidrogénelvonás exotermebb.

A hidrogénhíd stabilizált komplexből kiinduló reakciók esetében a magashőmérsékletű sebességi állandó számításához az egyszerűsített statisztikus adiabatikus (sSACM) modellt használtuk a komplex bomlási sebességének számításához. Az RC(HB) komplexképződés egyensúlyi állandójának ismeretében a bimolekulás sebességi állandó számítható. Az indirekt β -helyzetű elvonási reakciócsatorna esetén a TS-3B állapotban való átjutás a sebességmeghatározó, így a hozzátartozó sebességi állandót a komplex stabilitási állandója és a komplexből induló H-elvonási reakció unimolekulás sebességi állandójának kombinációjával állítottuk elő. A direkt reakciócsatornánál a konvencionális átmeneti állapot-elméletből (CTST) származtattuk a sebességi állandókat. Érdekességként megjegyzendő, hogy mindegyik átmeneti állapotra CTST-t alkalmazva is hasonlóan jó egyezés volt elérhető a kísérleti sebességi állandókkal (lásd a DME + OH esetét a **4.3.3. fejezetben**).

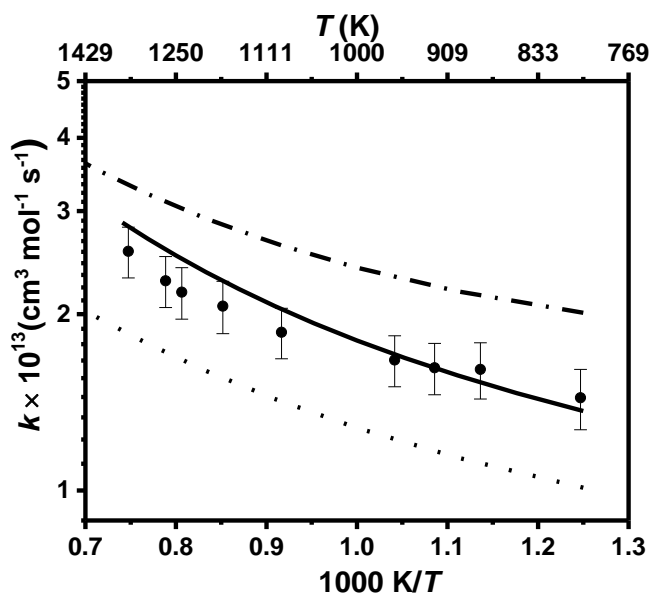
A számított sebességi állandók ($k_2(T)$ és $k_3(T)$) egyúttal lehetőséget adnak az α - és a β -helyzetű hidrogénelvonások termékarányának ($\phi_2(T)$) meghatározására különböző hőmérsékleteken (**12. Táblázat**):

$$\Phi_2(T) = \frac{k_2(T)}{k_2(T) + k_3(T)}$$

Alacsonyabb hőmérséklettartományon az α -helyzetből történő hidrogénelvonás a domináns, míg el nem érjük a 1200K-t, ahol a két reakciócsatornának azonos a hozzájárulása. Ezen hőmérséklet felett a β -helyzetű hidrogénelvonás sebessége a nagyobb.

12. Táblázat. A α - és a β -helyzetű reakciócsatornák számított reakciósebességi állandói (k_2 és k_3) és az α -helyzetű hidrogénelvonások termékaránya ($\phi_2(T)$). A reakciócsatorna-váltást pirossal kiemeltem.

T (K)	k_2	k_3	$k_1=k_2+k_3$	ϕ_2 (%)
	α -helyzetű hidrogénelvonás	β -helyzetű hidrogénelvonás		
	$10^{13} \text{ (cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$			
800	0,94	0,43	1,37	68,8
900	1,00	0,57	1,57	63,7
1000	1,06	0,75	1,80	58,7
1100	1,11	0,95	2,06	53,8
1200	1,16	1,20	2,36	49,2
1300	1,21	1,48	2,69	44,9
1350	1,23	1,64	2,87	42,8



38. ábra. THF + OH reakció sebességének hőmérsékletfüggése: KAUST kísérleti értékek (•); ab initio eredményekből számított értékek (—); Dagaut¹⁶⁸ és munkatársai által becsült értékek (---); Tran és munkatársai¹⁶⁹ által becsült értékek (—·—).

A lökeshullámcsöves kísérletből származó és a számított sebességi állandók kitűnő egyezést mutatnak a vizsgált hőmérséklettartományon (800K < T < 1350K), amit a kétféle becslés eredménye közrefog (38. ábra). Dagauttól¹⁶⁸ származó értékek átlagosan 29%-kal kisebbek, míg a Tran¹⁶⁹ által közölt értékek 33%-kal magasabbnak adódtak a kísérleti értékeinknél. Egyúttal fontos megjegyezni, hogy a tetrahidrofuran-3-il növekvő termékaránya magasabb hőmérsékleteken egybecseng a Tran és munkatársai¹⁶⁹ által tapasztaltakkal. A sebességi állandók az alábbi módosított Arrhenius kifejezésekkel írhatók le a 800-1350K hőmérséklettartományban:

$$k_1(T) = 4,11 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,69} \cdot e^{1316,8K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

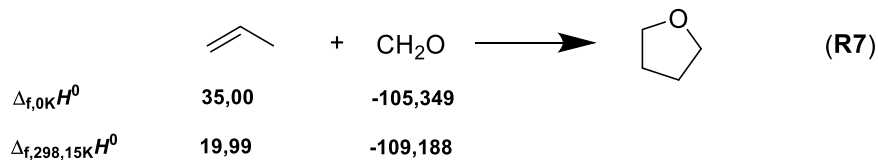
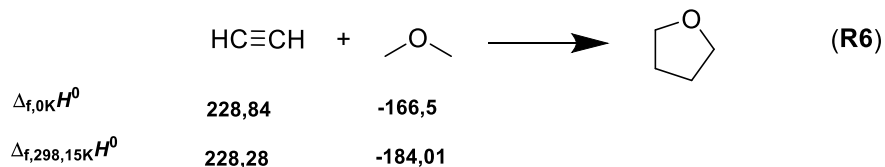
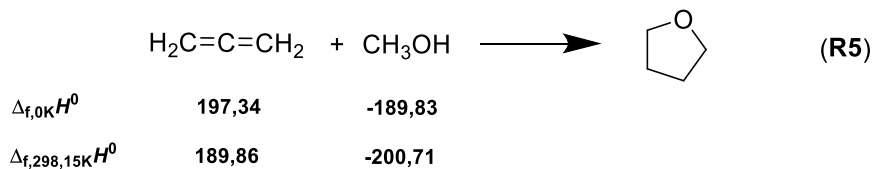
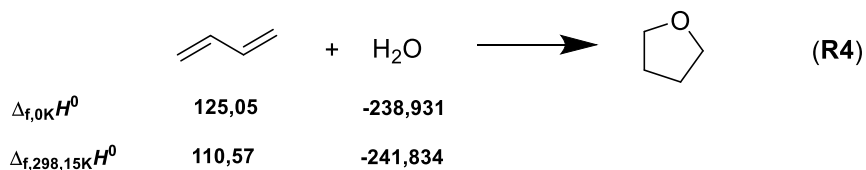
$$k_2(T) = 6,93 \cdot 10^{11} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{0,41} \cdot e^{-106,8K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3(T) = 4,12 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{3,02} \cdot e^{456,9K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

A rezgési analízist a deutero THF-re (THF-d₄), valamint a perdeutero THF-re (THF-d₈) is elvégeztük, a kapott molekuláris paraméterekre CTST kinetikai számításokat végeztünk alacsony hőmérsékleti régióra (260–360K) a különböző izotópológok hidroxilgyökös reakcióira. A deuterált THF + OH esetén az egyezés mérési hibahatáron belülnek adódott.¹⁷⁴

A számított zérusponti energiával korrigált energiaérték egyúttal felhasználható standard képződési entalpia becslésére is. A THF-re az irodalomban rendelkezésre álló gázfázisú standard képződési entalpia-értékek nagy része kompozit eljárással becsült érték, az egyedüli üdítő kivétel Pell és munkatársai által¹⁷⁵ közölt kalorimetriás eredmény. Az általunk elvégzett CBS-APNO, G4, W1U//MP2/aug-cc-pVDZ szintű számításokat is felhasználtuk egyrészt atomizációs séma (AS), valamint izodezmikus reakció (IR) alapú standard képződési entalpia-becslések elvégzésére. Ez utóbbihoz a következő négy hipotetikus reakciót választottam,

amelyekhez a kJ/mol-ban megadott nagy pontosságú képződéshőket Ruscic-féle ATcT adatbázisból^{35,176} gyűjtöttem:



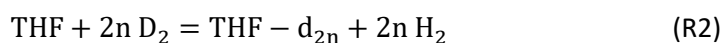
A fenti reakciók *ab initio*-val számított reakció-entalpiaváltozásaiból és a reaktánsok ATcT képződéshőiből származtatott THF képződési entalpia-értékeket átlagoltam, illetve belőlük szórás számoltam, majd az AS eredményekkel és az irodalmi értékekkel együtt a **13. Táblázat**ba gyűjtöttem őket össze. A legmagasabbnak gondolt elméleti szintnek az MP2/aug-cc-pVDZ geometrián elvégzett Weizmann-1 energiaszámítási eredmények tekinthetők (W1U//MP2/aug-cc-pVDZ), s az ettől való eltérés szintén a következő táblázatban szerepel (**13. Táblázat**). Az IR módszerrel kapott eredmények közel estek egymáshoz, a legnagyobb szórás a CBS-APNO eredményeknél tapasztaltam (2,5 kJ/mol), a különböző elméleti szinteken kapott IR eredmények között a legnagyobb eltérés 4,4 kJ/mol-nak adódott (W1U//MP2/aug-cc-pVDZ és G4 között). Hasonlóan megállapíthatjuk, hogy az IR módszerrel kapott eredmények konzisztensek az irodalmi értékekkel is.

Viszont ugyanazon elméleti szint esetén is, az AS és az IR módszerrel származtatott standard képződési entalpia jobban eltér (akár -6,9 kJ/mol is lehet az eltérés!), még az (univerzális) empirikus korrekciót is magába foglaló W1U//MP2/aug-cc-pVDZ és tiszta *ab initio* CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/aug-cc-pVDZ esetében is. Ennek háttérében az atomizációs séma azon tulajdonsága áll, hogy az egyes atomokra elvégzett számolásból származó kis hibák a molekula sztöchiometriájának megfelelően felszorzódnak és nem ejtődnek ki. Tehát az energiaszámítás ezen két magasnak gondolt szintje sem kellően magas ahhoz, hogy az atomizációs séma ne okozzon módszerfüggést az eredményekben. Tovább gondolva célszerű lehet olyan kompozitmodell kialakítása, amely oly módon tehető alkalmassá általánosan használható atomizációs séma számítására, hogy az elméleti szinthez paraméterezett atomizációs entalpia tartozik. Ehhez hasonló eljárást már Tasi és munkatársai javasoltak.¹⁷⁹ Ez azért is fontos, mert a kompozit modellek empirikus tagja(i) jellemzően kismolekulák nagy pontosságú termokémiai eredményeihez illesztettek, így a pontosság méretfüggése rosszul reprezentált ezen modellkonstrukciókban.

13. Táblázat. THF + OH reakcióban résztvevő néhány részecske standard képződési entalpiaértéke.

Jelölés	$\Delta_{f,0K}H^0$ (kJ/mol)	$\Delta_{f,298,15K}H^0$ (kJ/mol)	$\delta\Delta_{f,298,15K}H^0$ (kJ/mol)	Megjegyzés
THF	-156,36	-184,22 ± 0,7	+0,3	Pell ¹⁷⁵
	-155,5 ± 8	-182,5 ± 8	+2,0	Goos ⁵⁰
	-157,3	-184,1	+0,4	Feller ¹⁷⁷
		-185,4	-0,9	CBS-QB3 ¹⁷⁸
		-182,5	+2,0	G3MP2B3 ¹⁷⁸
	-153,6 ± 2,1	-180,1 ± 2,1	+4,4	G4(IR)
	-153,2	-178,1	+6,4	G4(AS)
	-161,9 ± 2,5	-188,4 ± 2,5	-3,9	CBS-APNO (IR)
	-164,9	-190,1	-5,6	CBS-APNO (AS)
	-159,4 ± 0,8	-186,3 ± 0,5	-1,8	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z// MP2/aug-cc-pVDZ (IR)
-153,9	-178,6	+5,9	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z// MP2/aug-cc-pVDZ (AS)	
-157,7 ± 0,4	-184,5 ± 0,4	referencia	W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (IR)	
-166,7	-191,4	-6,9	W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (AS)	
THF-d ₄	-191,8	-217,5		W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (IR)
THF-d ₈	-225,4	-250,0		W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (IR)
THF-R2	21,3 ± 4,2	-2,1 ± 4,2	+11,1	Feller ¹⁷⁷
		-11,3 ± 1,5	+1,9	Simmie ¹⁶³
		-8,4	+4,8	Bozzelli (CBS-QB3) ¹⁷⁸
		-8,5	+4,7	Bozzelli (G3MP2B3) ¹⁷⁸
	12,0 ± 2,7	-10,7 ± 2,4	+2,5	G4 (IR)
	6,9 ± 4,1	-16,0 ± 3,6	-2,8	CBS-APNO (IR)
	8,4 ± 1,1	-14,3 ± 1,2	-1,1	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z// MP2/aug-cc-pVDZ (IR)
	9,5 ± 1,9	-13,2 ± 2,0	referencia	W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (IR)
THF-R3	37,2 ± 4,2	15,1 ± 4,2	+9,4	Feller ¹⁷⁷
		7,9 ± 1,5	+2,2	Simmie ¹⁶³
		10,3	+4,6	CBS-QB3 ¹⁷⁸
		10,7	+5,0	G3MP2B3 ¹⁷⁸
	30,0 ± 2,7	8,0 ± 2,4	+2,3	G4 (IR)
	26,3 ± 4,1	4,2 ± 3,6	-1,5	CBS-APNO (IR)
	25,7 ± 1,1	4,2 ± 1,2	-1,5	CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z// MP2/aug-cc-pVDZ (IR)
	27,3 ± 1,9	5,7 ± 2,0	referencia	W1U//MP2/aug-cc-pVDZ (IR)

Mivel mind a H₂, mind a D₂ molekula képződési entalpiája nulla (viszont a HD molekuláé nem!), így a THF molekula képződési entalpiáinak ismeretében a vizsgált THF izotópologokra is származtathatunk entalpiaértékeket, az alábbi hipotetikus reakció alapján (n=1,2):



A 13. Táblázatban feltüntetett értékek alapján látható, hogy 2n D₂-szubsztitúciónként 34,0 kJ/mol-lal csökkennek a IR alapján számított képződési entalpiaértékek.

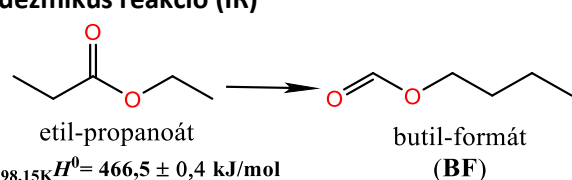
4.3.5 Butil-formát (BF) termikus bomlásának és oxidációjának vizsgálata

A jelenleg használt dízel üzemanyagokba a gyors szénkőrből származó zsírsav metil-észtereket (FAME) kevernek a károsanyag-kibocsátás csökkentés céljából. Kismolekulatömegű homológjaik, mint a metil- és etil-formát kinetikai tulajdonságait már tanulmányozták áramlásos reaktorban, lökéshullámcsőben.^{180–182}

Hasonlóképpen Vranckx és munkatársai¹⁸³ vizsgálták a n-butil-formát (BF) oxidációját, meghatározva különböző összetételű BF-levegő keverékek gyulladási holtidejét és lamináris égés sebességét különböző kísérleti kondíciók mellett. Egyúttal felállítottak becsléseken alapuló részletes kinetikai modellt is a vizsgált rendszerekhez, ehhez a hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciókra helyspecifikus sebességi állandókat használtak, amelyeket az n-butanol + OH és az etil-formát + OH reakciók alapján helyspecifikus sebességi együtthatók segítségével határoztak meg. A BF + OH kísérleti reakcióreakciósebességi állandója csak alacsony hőmérsékleten (253–371K) áll rendelkezésre, egyszerű extrapolációja nem lehetséges az égési modellek alkalmazási tartományára, ezért kiegészítettük a BF oxidációs modellt *ab initio* alapú reakciósebességi állandókkal, valamint magashőmérsékleten (500–1300K) végzett kísérleti eredményekkel.¹⁸⁴

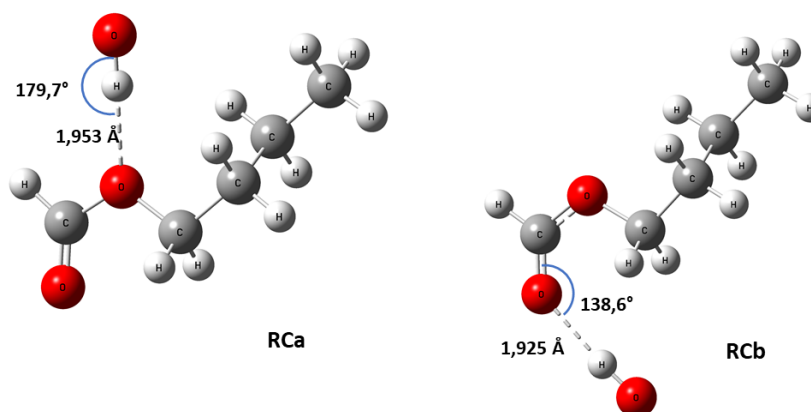
A tanulmányunk előtt, az n-butil-formát standard képződési entalpia-értékére csak nagy bizonytalansággal becsült irodalmi adat¹⁸⁵ állt rendelkezésre (DPPIR 801, **14. Táblázat**), s ezt az információ hiányt mindenképpen pótolni kívántuk. Ahogy azt az **4.3.4 fejezet**ben részletesen be is mutattam, nagyméretű molekulák esetén az atomizációs séma jelentős (szisztematikus) hibával terhelt képződési entalpiákat képes csak szolgáltatni. Ennek elkerülésére három különböző kvantumkémiai modellt vizsgáltunk atomizációs módszerrel: G3B3, G3//MP2/aug-cc-pVDZ, CBS-QB3. Mindhárom konzisztens eredményt szolgáltatott, tehát megállapítható, hogy az eredmények függetlenek a geometriai optimalás elméleti szintjétől (G3B3 vs. G3//MP2/aug-cc-pVDZ), illetve az energiaszámolás módjától (G3B3 vs. CBS-QB3). Ugyanezen elméleti szinteken elvégeztük a képződéshő-számításokat a butil-formát etil-propanoátból történő hipotetikus reakciója alapján is (izodezmikus reakció), melyhez az etil-propanoát standard képződési entalpiáját Wiberg és munkatársai szolgáltatatták.¹⁸⁶ Ahogy azt a **14. Táblázat** is mutatja, a két eredménytípus a kémiai pontosságon belül megegyezik és így javaslatot tettünk a n-butil-formát standard képződési entalpiaértékére ($-436,1 \pm 2,9$ kJ/mol). A további, elméleti kinetikai vizsgálatunk alapjául a G3//MP2/aug-cc-pVDZ szintű potenciál szolgált.

14. Táblázat. A butil-formát különböző módszerekkel számított standard képződési entalpiája.

Módszer	Elméleti szint	$\Delta_{f,298,15K}H^0$ (kJ/mol)
DPPIR 801 (El-Nahas és munkatársai munkájából ¹⁸⁵)		$-427,1 \pm 12,8$
Atomizációs séma (AS)	G3B3	-438,6
	G3//MP2/aug-cc-pVDZ	-438,0
	CBS-QB3	-436,6
Izodezmikus reakció (IR)  etil-propanoát $\Delta_{f,298,15K}H^0 = 466,5 \pm 0,4$ kJ/mol butil-formát (BF)	G3B3	-434,4
	G3//MP2/aug-cc-pVDZ	-434,7
	CBS-QB3	-434,2
	Javasolt érték	

Az n-butil-formát unimolekulás bomlási reakciói közül a legkedvezőbbnek a négy- illetve hatcentrumos átmeneti állapoton (TS_{4C} és TS_{6C} **40. ábra**) keresztül végbemenő formilsav-elimináció adódott, amely során a formilsav mellett 1-butén képződik. A négycentrumos átmeneti állapot gátmagassága (268,9 kJ/mol) jóval meghaladja a hatcentrumos átmeneti állapotét (209,3 kJ/mol), így a kinetika szempontjából egyértelmű a hatcentrumos átmeneti állapothoz tartozó reakciócsatorna dominanciája (>95% T=1300K-en) a vizsgált teljes hőmérséklettartományon (500-1300K). Ezen az átmeneti állapotszerkezetek kissé eltérő entrópia-tartalma sem változtat. A bomlás sebességi állandó hőmérsékletfüggése így leírható a hatcentrumú átmeneti állapotra meghatározott módosított Arrhenius kifejezéssel, amelyet CTST-vel kaptunk:

$$k_{6C}(T) = 2,43 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{0,95} \cdot e^{25192K/T} S^{-1}$$



39. ábra. A Butil-formát hidroxilgyökös reakcióinak reaktív komplex szerkezetei.

15. Táblázat. A lehetséges hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciók átmeneti állapotait jellemző relatív energiaértékek (itt beleértendő a zérus ponti rezgésekből származó energiakorrekció is) és standard aktiválási entrópiaértékek.

TS	Típusa	$\Delta^{\ddagger}E_0$ (kJ/mol)	$\Delta^{\ddagger}S_0$ (J/molK)
TS1a	indirekt RCa-ból	6,0	-113,8
TS1b	direkt	6,5	-109,2
TS2a	indirekt RCb-ből	-4,7	-132,2
TS2b	indirekt RCb-ből	-3,7	-131,4
TS3a	indirekt RCa-ból	1,0	-126,4
TS3b	direkt	4,9	-110,9
TS4a	indirekt RCa-ból	-1,8	-128,0
TS4b	indirekt RCb-ből	0,1	-111,7
TS5a	direkt	8,3	-108,8
TS5b	direkt	11,8	-106,3

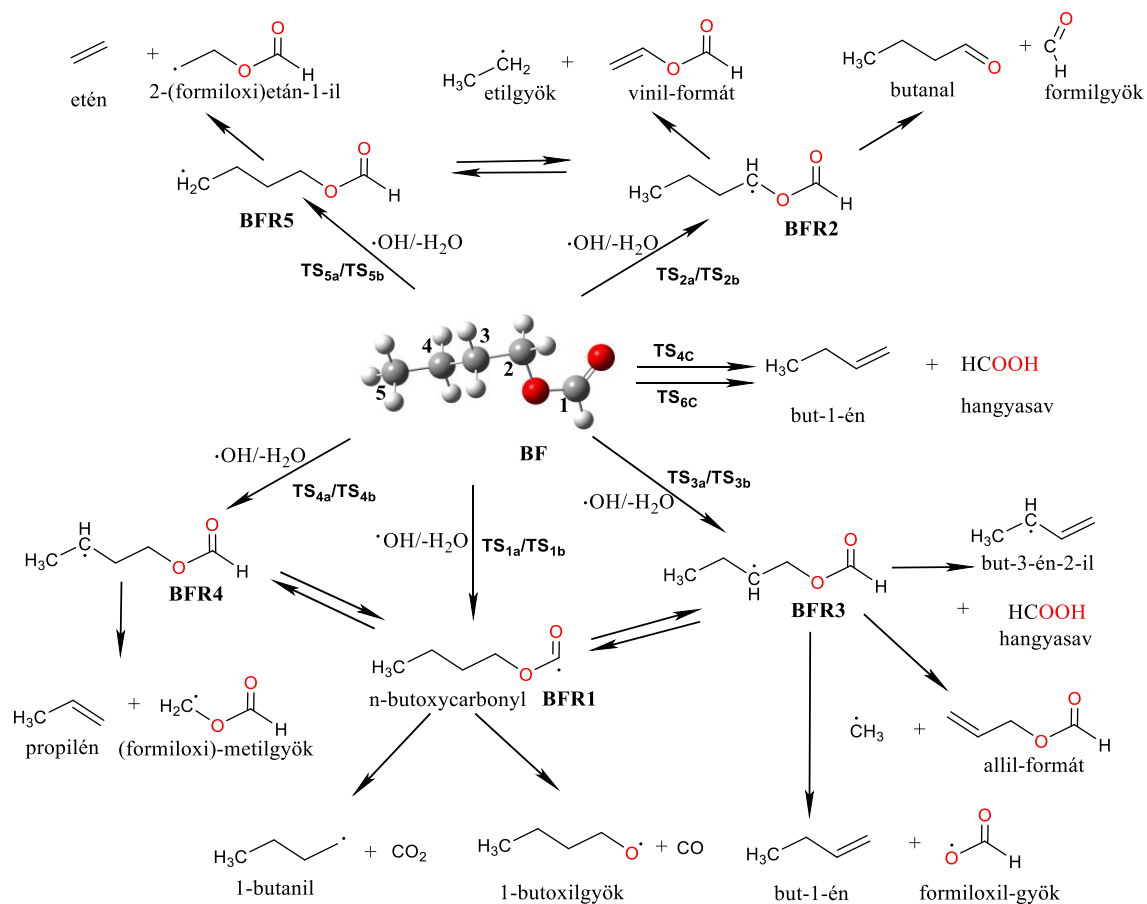
A bomlási reakción túl az oxidációs lépések játszhatnak fontos kinetikai szerepet a butil-formát égéskémiájában. Az n-butil-formát hidroxilgyökös oxidációjához kettő OH orientáció társítható, ezeket a reaktív komplexeket RCa-val és RCb-vel jelöltük (**39. ábra**). Az éter és a karbonil oxigénhez erős hidrogénkötéssel kapcsolódik a hidroxilgyök, mint hidrogén kötés donor. Erről árulkodik a kis oxigén hidrogén távolság is. A **15. Táblázat** foglalja össze, hogy melyik szénről történő hidrogénelvonási reakció melyik komplexszel van kapcsolatban, valamint az IRC

eredmények alapján számos reakcióról megállapítható volt, hogy direkt hidrogénelvonásnak kell tekinteni őket.

Míg az éter típusú oxigénhez viszonyítva α -és γ -helyzetű hidrogénelvonási reakciók (2-sel és 4-sel jelölve) csak indirekt módon mehetnek végbe, addig a butil-formát alkil végén (TS5a és TS5b) csak direkt elvonási reakciókat találtunk a minimum energiájú butil-formát konformáció esetén. A többi esetben van mód mindkét reakciómechanizmusra. Hasonlóan a DME + OH reakcióhoz (4.3.3. fejezet), itt is a teljes reakciósebességi állandót az egyedi csatornák összegeként számítottuk, az egyedi reakciócsatornákon pedig klasszikus átmeneti állapotelméletet (CTST) alkalmaztunk. A teljes sebességi állandó módosított Arrhenius kifejezése:

$$k_{BF+OH, teljes}(T) = 7,61 \cdot 10^0 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{4,00} \cdot e^{1021,6K/T} \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

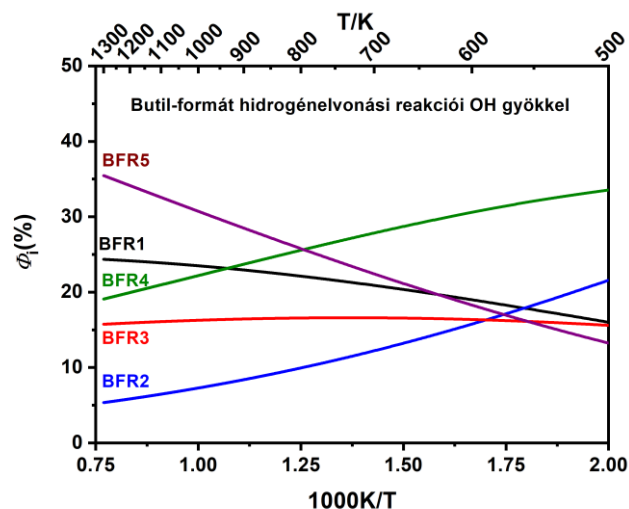
Az így kapott teljes sebességi állandó alacsony hőmérsékleti tartományon (233–372 K) kiváló egyezést ad a Le Calvé és munkatársai¹⁸⁷ által mért értékekkel, viszont Vranckx becslése¹⁸³ alatta van az általunk számított értékeknek (18%-kal 500K-en). Ez az eltérés valószínűleg a helyspecifikus sebességi állandó becslésből adódik. A mechanizmusba foglalt reakciókat a **40. ábra** foglalja össze.



40. ábra. A butil-formát (BF) égéskémiai szempontból fontos reakciói. Az ábrán feltüntetésre került a BF számozása is, ami alapján a hidrogénelvonási reakciók jelölése történt.

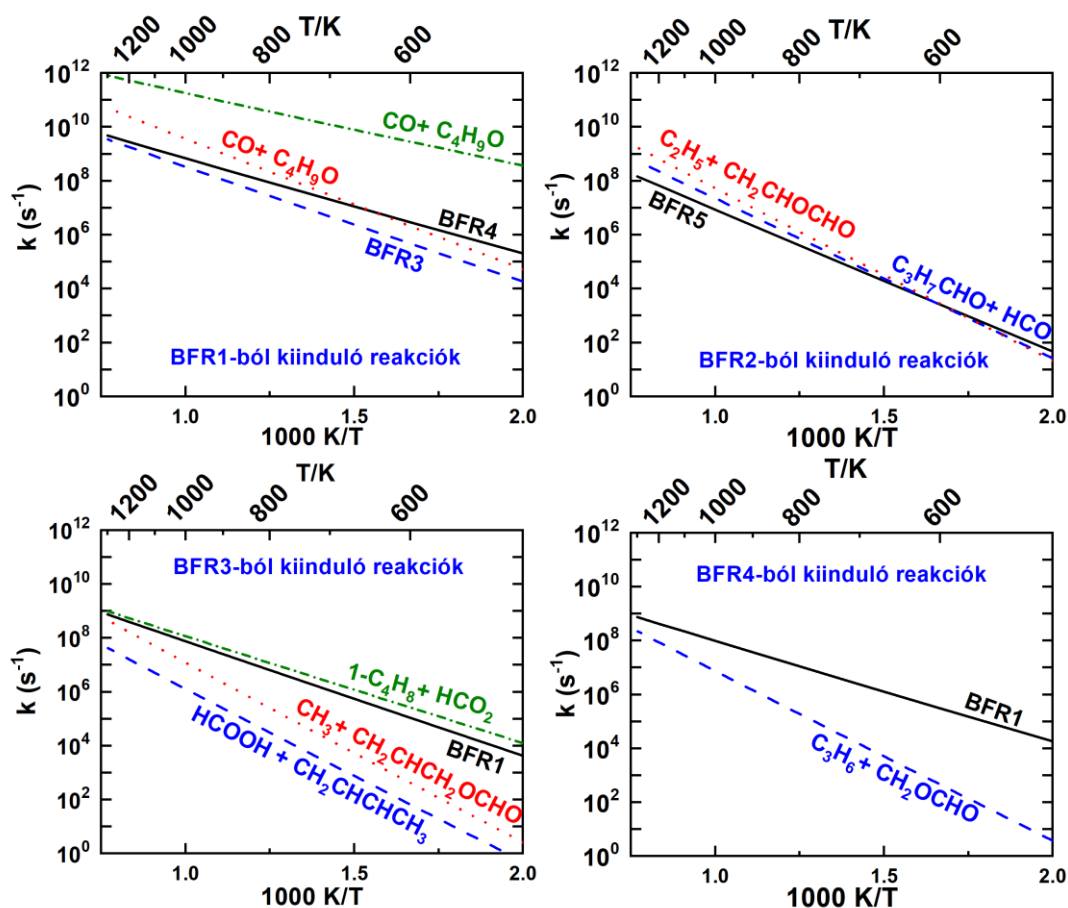
Megvizsgálva a termékarányt (41. ábra), a BFR4 képződése a domináns 850K alatt, míg felette a terminális hidrogénelvonás (BFR5 keletkezésével). 1075K felett számolni kell a BFR1 képződésével is, a másik két gyök képződéséhez tartozó termékarány nem haladja meg a 20%-

ot. A reakciókhoz tartozó Arrhenius paramétereket a **16. Táblázat** tartalmazza. A primer oxidáció exotermicitása BFRn gyökök másodlagos reakcióit eredményezheti. Ezen folyamatok unimolekulás sebességi állandóinak hőmérsékletfüggését mutatja a következő ábra (**42. ábra**).



41. ábra. Butil-formát hidroxilgyökös reakcióinak termékaránya a hőmérséklet függvényében.

Mint az jól látható, a BFR1 gyök bomlásakor a legnagyobb mértékben CO_2 és butilgyök keletkezik. A BFR2 gyök izomerizációja a BFR5 gyökké, illetve a C-C és a C-O kötéshasadási reakciója szintén azonos reakciósebességet és hőmérsékletfüggést mutat. A BFR3 gyök HCO_2 gyökké és 1-buténné bomlása bizonyult dominánsnak az egész hőmérséklettartományon, amit csak a BFR1-be történő átalakulás tud megközelíteni. A BFR4 gyök szintén gyors H-vándorlással képes BFR1-é átalakulni, bomlása propénné és CH_2OCHO gyökké csak a legmagasabb hőmérsékleteken jöhet számításba. A BFR5 viszont BFR2-vé képes alakulni 1,4-helyzetű hidrogénvándorlással, míg az etilénné és $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCHO}$ gyökké való fragmentálódása csak magasabb hőmérsékleteken számottevő. Az idevonatkozó Arrhenius paramétereket az alábbi táblázat tartalmazza, amelyekkel kiegészítve a Vranckx által javasolt mechanizmust képesek voltunk a kísérleti eredményeink modellezésére.



42. ábra. A butil-formát gyökök (BFR_n, n=1-4) továbbalakulási reakcióinak sebességi állandói az 500-1300K hőmérséklettartományon.

16. Táblázat. A butil-formát gyökök (BFR_n) továbbalakulási reakcióinak kinetikai paramétereit (A, n, E_a). A módosított Arrhenius kifejezést a számított sebességi állandókra illesztettük.

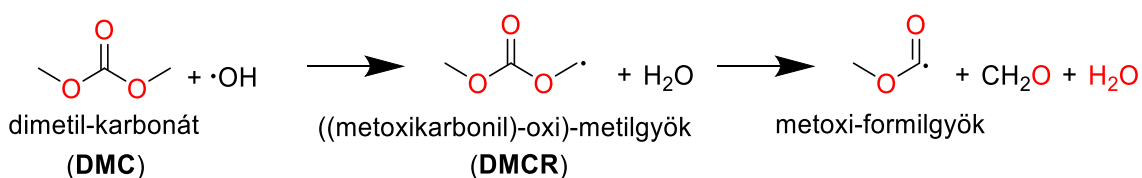
Reakciók	A (s ⁻¹)	n	E _a (kJ mol ⁻¹)
Izomerizációs reakciók			
BFR1 → BFR4	1,79·10 ¹⁰	0,73	78,2
BFR4 → BFR1	1,48·10 ¹⁰	0,47	78,2
BFR1 → BFR3	6,37·10 ¹⁰	0,69	92,0
BFR3 → BFR1	3,66·10 ¹⁰	0,47	89,1
BFR2 → BFR5	5,88·10 ¹⁰	0,57	108,4
BFR5 → BFR2	6,69·10 ¹⁰	0,46	97,5
Bomlási reakciók			
BFR1 → CO + butoxilgyök	2,08·10 ¹³	0,32	100,8
BFR1 → CO ₂ + 1-butilgyök	2,39·10 ¹²	0,48	58,6
BFR2 → butanal + formilgyök	6,46·10 ¹²	0,14	118,0
BFR2 → etilgyök + vinil-formát	2,28·10 ¹²	0,54	129,3
BFR3 → 1-butin + formiloxilgyök	2,57·10 ¹¹	0,19	77,8
BFR3 → HCOOH + but-2-én-1-il gyök	1,48·10 ¹⁰	0,80	134,3
BFR3 → metilgyök + allil-formát	7,75·10 ¹¹	0,57	133,9
BFR4 → propén + (formiloxi)metil gyök	6,89·10 ¹¹	0,40	124,3
BFR5 → etén + 2-(formiloxi)etán-1-il gyök	3,75·10 ¹²	0,37	125,9

Az így kapott sebességi állandók alkalmasak voltak a korábbi helyspecifikus sebességi állandók finomítására és ezáltal egy továbbfejlesztett égésmodell kialakítására. Ily módon a kinetikai számítások szorosan kapcsolódtak francia kollégákkal együttműködés keretében végzett jólkevert reaktoros kísérletekhez, amelyben három merőben eltérő oxidációs körülmény mellett vizsgálták ($\phi = 0,45, 0,9$ és $1,8$) a butil-formát oxidációját. A legkisebb üzemanyag-levegő arány érték ($0,45$) az oxigéndús, a középső a közel szöchiometrikus, míg a nagy ϕ érték az üzemanyagdús körülményekhez tartozik. Az oxidáció lejátszódásának mennyiségi jellemzéséhez FTIR, GC-MS és GC-FID technikákat alkalmaztak, meghatározva ezzel a butil-formát, O_2 , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , metán, propén, 1-butén, 1,3-butadién, acetilén, butanol, akrolein, $HCOOH$, etilén, acetaldehid, butanal, és formaldehid koncentrációját a reaktorban ppm egységekben. A mérés hibáját 15%-ra becsülték. A továbbfejlesztett égésmodell habár még nem tökéletes, de jelentősen jobb leírását adta a kísérleteknek, mint a korábbi Vranckx által javasolt mechanizmus¹⁸³. Ez különösen igaznak bizonyult az etén koncentrációjára a 800-1000 K hőmérséklettartományon. Azonban egy továbbra is fennálló azonosított probléma a butilgyök alacsony hőmérsékletű kémiája nem jól reprezentált az égésmodellben. De mi mondható el a butil-formátról? A közel szöchiometrikus aránynál ($\phi = 0,9$) azt találtuk, hogy 1000 K felett a butil-formát hőbomlása dominál, míg az alacsonyabb hőmérsékleten a hidrogén elvonási reakciók és az azt követő bomlások is szerepet játszanak, s ezek együttes hozzájárulása 40 % volt 850 K-en.

4.3.6 Dimetil-karbonát (DMC) reakciója hidroxilgyökkel

Az üzemanyagok oxigéntartalmának növelését elérhetjük különböző oxigenátok konvencionális üzemanyagokba való keverésével. A magas oxigéntartalmuknak köszönhetően a karbonátok mindenképpen az érdeklődés középpontjában állnak. Ez különös tekintettel igaz a dimetil-karbonát (DMC) esetében, mivel magas forráspontja ($T_b = 90^\circ\text{C}$) miatt csökkenti az üzemanyagkeverékek Reid gőznyomását (RVP). Ahogy azt már korábbi fejezetben bemutattam, a jelenleg is használt biodízel legfőbb komponensei is metil-észterek (FAME), mivel fizikai-kémiai sajátságai hasonlítanak a konvencionális dízel üzemanyagéhoz viszont megújuló forrásból származnak.

Ahhoz, hogy az üzemanyagadalékokat modern alacsony hőmérsékletű belsőégésű motorokban hatékonyan tudjuk felhasználni, kémiai reakcióikról részletes kinetikai információkkal kell rendelkezünk. A DMC hidroxilgyökös reakciók közül a hidrogénelvonási lépés a domináns és a képződött gyök (DMCR) képes tovább alakulni formaldehid molekula kihasadása révén, metoxi-formilgyökké (**43. ábra**).



43. ábra. A dimetil-karbonát (DMC) hidroxilgyökös oxidációs reakciómechanizmusa.

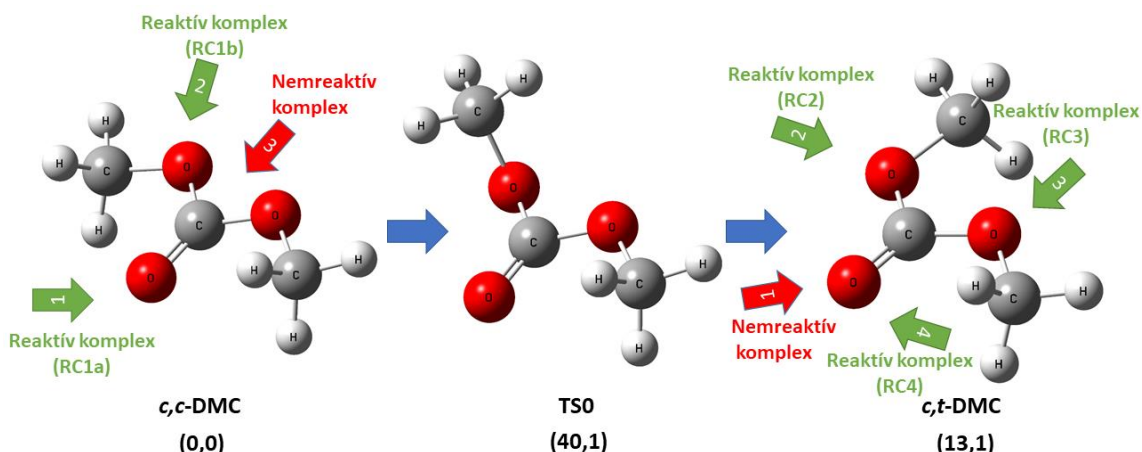
Ahogy azt már láthattuk az **4.3.5.** fejezetben, az alkoxi-formilgyökök különösen fontos szerepet játszanak az oxigenátok kémiájában, mivel unimolekulás bomlási lépésben vagy alkilgyököt és CO_2 -t, vagy alkoxygyököt és CO -t eredményeznek. A CO képződés dominanciája esetén alacsonyabb a koromképződés, mint a CO_2 képződés esetében.

Peukert és munkatársai^{188,189} vizsgálták már a DMC hőbomlását magas hőmérsékleten, valamint a DMC reakcióit hidrogén és oxigén atomokkal. Mindemellett léteznek részletes DMC égési modellek is lángokban lejátszódó folyamatok értelmezésére.¹⁹⁰ Viszont a $\text{DMC} + \text{OH}$ reakció kinetikáját még nem vizsgálták, oly módon, hogy az elmélet és a kísérleti eredmények összhangban legyenek.

Az *ab initio* számításokat CCSD(T)/cc-pV(D,T)Z//MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szint mellett végeztük, s az extrapolációhoz a Truhlar-féle formulát használtuk fel.¹⁹¹ Meghatároztuk mind a négy DMC konformert és a relatív energiák alapján azt találtuk, hogy csak a *c,c*-DMC és a *c,t*-DMC konformerek populációja számottevő az általunk vizsgált hőmérséklettartományban (800-1300K). A *c,c*-DMC konformer tekinthető a globális minimumnak, míg a *c,t*-DMC konformer 13,1 kJ/mol-lal nagyobb relatív energiájú, a konformációs változáshoz tartozó gátmagasságot 40,1 kJ/mol-nak találtuk. Így feltételezhetjük, hogy a két konformer egymással egyensúlyban van és 1000 K-en a *c,t*-DMC populáltságát 20% körülire becsültük. A konformációra vonatkozó eredmények összhangban vannak a korábban közölt MP2/cc-pVQZ eredményekkel.¹⁹²

Hasonlóan a korábban bemutatott hidroxilgyökös reakciókhoz, itt is a reakció előtti komplexen (RC) keresztül történik meg az oxidáló ágens stabilizációja, amelyet az erősen exoterm hidrogénelvonási elemi lépés követ (a karbonilkötésre történő hidroxilgyökös addíció kinetikai relevanciával nem bír, mivel a gátmagasság 51,4 kJ/mol-nak adódott). A DMC magas oxigéntartalma számos lehetőséget kínál hidrogénkötés stabilizált molekula komplexek

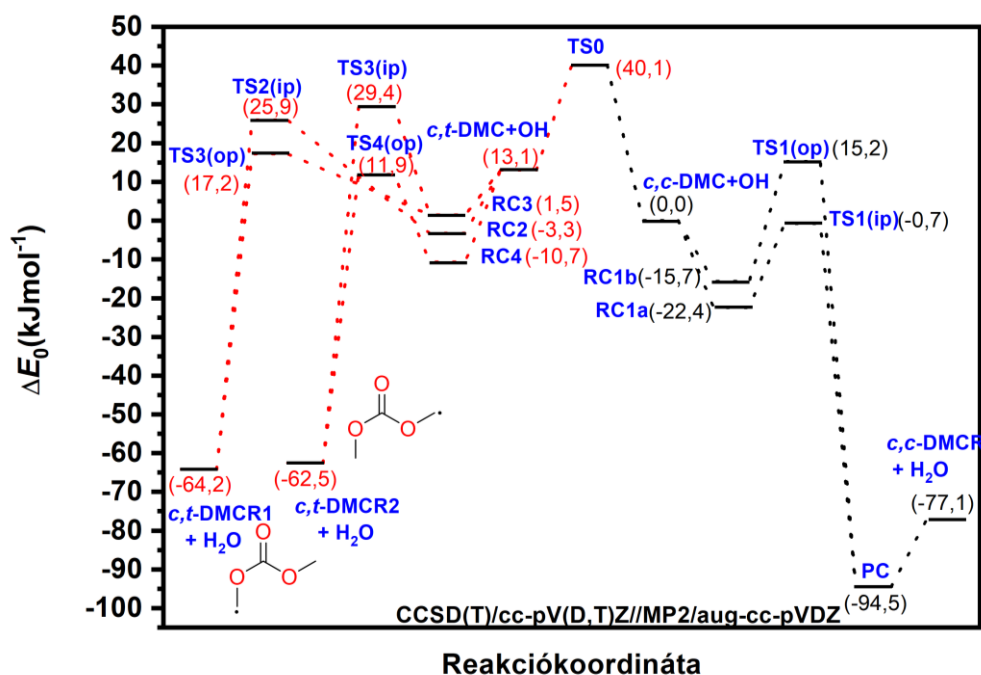
kialakítására, ezért meghatároztuk az összes lehetséges komplexet (**44. ábra**) mindkét vizsgált konformerre.



44. ábra. A DMC kinetikailag releváns konformerei és a konformáció-változáshoz tartozó átmeneti állapot (TS0). A zöld és piros nyilak a OH gyök dipólusmomentumát reprezentálják sematikusan bemutatva a molekulakomplexekben a hidroxilgyök helyét és orientációját. A zöld nyilak hidrogénelvonási reakciók reaktív komplexeihez tartoznak, míg a piros nyilakkal nemreaktív komplexek OH orientációját mutatják. A relatív CCSD(T)/cc-pV(D,T)Z//MP2/aug-cc-pVDZ szintű energiaértékek a konformációváltás energetikai viszonyait tükrözik, zérusponthoz energiával korrigálva.

Ezen struktúrák figyelembevételével állítottuk elő a hidrogénelvonáshoz tartozó átmeneti állapot szerkezeteket. A kapcsolatot belső reakciókoordináta (IRC) számítással ellenőriztük és az alábbi ábrán jelöltük, hogy mely komplexek tartoznak valóban a hidrogénelvonási reakció előtti komplexek (reaktív komplexek) csoportjába. Mindkét konformer esetén volt olyan molekuláris komplex, amelyhez nem vezetett hidrogénelvonási csatorna, ezeket nemreaktív komplexként jelöltük. Ismét fontos megjegyezni, hogy a sűrűségfukcionálok használata komplexek esetén nem célszerű, mivel némely komplexet nem képesek meghatározni, ahogy ezt itt is tapasztaltuk a B3LYP esetében (CBS-QB3 és G4 számítási protokollok keretében).¹⁹¹ A komplexek energiájáról elmondhatjuk, hogy azok a 11,6-23,8 kJ/mol-lal alacsonyabbak a reaktánsok energianívójánál (**45. ábra**).

Hasonlóan a DME+OH rendszerhez (**4.3.3. fejezet**), itt is két hidrogénelvonási átmeneti állapotszerkezetet sikerült meghatározni a *c,c*-DMC konformer reakcióinál: a TS1(ip) esetén a hidroxilgyök nagyjából a DMC molekula síkjában (in-plane), míg a TS1(op) szerkezetben nagyjából a molekulásíkra merőlegesen helyezkedik el (out-of-plane). A hétcentrumú TS1(op) jelentősen (15,9 kJ/mol-lal) nagyobb energiájú, mint az ötcentrumú TS1(ip), amelynek energiája alig tér el a reaktánsokétól (-0,7 kJ/mol). Mindkét TS-ből elindított IRC számításokkal igazoltuk, hogy mindkét reakcióúthoz ugyanaz a reakció utáni komplex tartozik (PC), amely energiáját tekintve jelentősen alacsonyabb (17,4 kJ/mol-lal), mint a végtermékek energianívója, de a folyamat erős exoterm volta (-75,8 kJ/mol) megakadályozza a PC komplex stabilizálódását, így PC-nek nincs kinetikai relevanciája. Ahogy azt korábban említettük, a képződött ((metoxykarbonil)oxi)-metil gyök (*c,c*-DMCR) képes a bomlásra (**43. ábra**), de ennek a folyamatát tovább már nem vizsgáltuk. A lehetséges három molekula-gyök komplex közül kettő is reaktívnek mutatkozott: a TS1(ip) átmeneti állapotot magába foglaló reakciócsatorna kiindulási szerkezete az RC1a komplex, míg az RC1b-n keresztül a TS1(op) szerkezethez juthatunk, ha követjük a minimális energiájú útvonalat.



45. ábra. A dimetil-karbonát hidroxilgyökös reakcióinak potenciális energiafelülete. A pirossal jelölt régió a *c,t*-DMC, míg a fekete a *c,c*-DMC konformer reakcióit mutatja be.

A *c,t*-DMC esetén, a három reakció előtti komplexen kívül (RC2, RC3, RC4) egy nem-reaktív molekuláris komplexet (RC1) is meghatároztunk, a komplexek megnövekedett száma egyértelműen a magasabb energiájú DMC konformer lecsökkent szimmetriájával hozható összefüggésbe: a *c,c*-DMC C_{2v} míg a *c,t*-DMC C_s szimmetriájú. A komplexek közül az RC4 rendelkezik a legkisebb energiával (a *c,c*-DMC+OH szinthez képest -10,7 kJ/mol), amely a karbonil csoport oxigénje és a hidroxilgyök hidrogénje közötti erős hidrogénhidás kölcsönhatásnak köszönhető, a másik két komplexben (RC2 és RC3) a DMC éter oxigénje a kölcsönható partner. Átmeneti állapot kereséssel négy kapcsolódó TS-t sikerült lokalizálnunk. Az RC2-höz egy olyan átmeneti állapot szerkezet tartozik, amelyben a hidroxilgyök a *c,t*-DMC síkjában helyezkedik el (TS2(ip)), míg a RC4-hez tartozó TS a DMC síkjával szöget zár be (TS4(op)). RC3-ból két reakciócsatorna nyílik: az egyik síkcentrumú átmeneti állapot (TS3(ip)), a másik pedig nem (TS3(op)). A síkcentrumú TS-ek nagy energiájúnak tekinthetők (25,9 és 29,4 kJ/mol), s elhanyagolható mértékben járulnak hozzá a kinetikai viselkedéshez. A héttagú, nem síkcentrumú TS3(op) és TS4(op) energiája viszont közel azonos a *c,t*-DMC + OH energianívójával: a TS3(op) 4,1 kJ/mol-lal felette, míg a TS4(op) 1,2 kJ/mol-lal alatta található, ez utóbbi átmeneti állapot a TS1(op) energiaszintje alatt található. Az előbb említett alacsony gátmagasságú hidrogénelvonási reakciók a ((metoxykarbonil)oxi)-metil gyök két különböző konformerét eredményezik (43. ábra). A termékgyökök konformációváltozásához tartozó gátmagasságokat nem vizsgáltuk, viszont mindhárom kinetikailag releváns csatorna exoterm, így valószínűleg az egymásba alakulás kinetikai értelemben nem gátolt, bár valószínűleg verseng az unimolekulás termális bomlásukkal.

Összegezve a DMC+OH potenciális energiafelületről leírtakat, a TS1(ip) átmeneti állapot energiája jelentősen alacsonyabb a többi átmeneti állapothoz képest. Mivel a többi TS sem tér el jelentősen entrópiatartalommal a TS1(ip)-től, így kijelenthető a TS1(ip) dominanciája a teljes

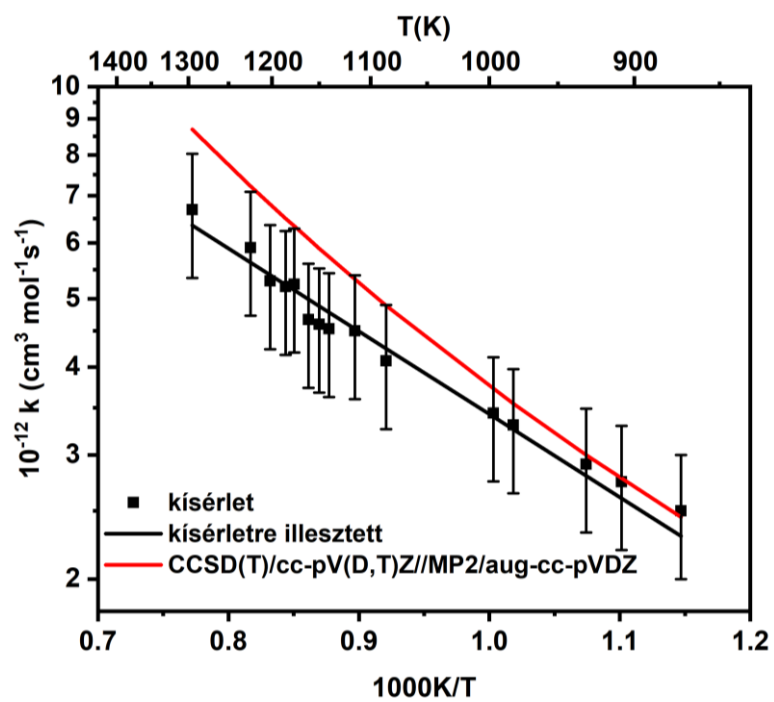
vizsgált hőmérséklettartományon (872–1295 K). A DMC + OH reakció teljes hőmérsékletfüggő sebességi állandójának számításához az előbb bemutatott *ab initio* eredmények szolgáltattak bemenő információként. Az állapotösszegszámításhoz a RRHO közelítést alkalmaztuk mind az átmeneti, mind a minimum szerkezeteknél, kivéve a kishullámszámmal rendelkező rezgési módokat, mint a metil rotor, valamint a C-O kötések mentén való torziós rezgések. Ezen gátolt belső rotorok állapotösszeg-hozzájárulásainak számításához, a belső rotációhoz tartozó torziósszöveget (φ) 10 fokként változtatva felépítettük az egydimenziós MP2/6-31G(d) potenciális energiafelületeket ($V(\varphi)$), amelyekre már megoldható a Schrödinger-egyenlet.¹⁹³ Ezért a kinetikai számítások során a *c,c*-DMC konformert tekintettük reaktánsnak a *c,t* konformer csak implicit módon jelenik meg a $V(\varphi)$ gátolt rotor potenciálon keresztül.

A reakciók hőmérsékletfüggő reakciósebességi állandójának ($k(T)$) számításához inverz Laplace transzformációt (ILT), Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) elméletet és Pauli vezéregyenletet használtunk. Az inverz Laplace transzformációt a reaktív komplex visszairányú bomlására alkalmaztuk, ahol a bemenő információként szolgáló Arrhenius összefüggést 10^{16} s^{-1} preexponenciális faktor, valamint a komplex a reaktánsokhoz képesti relatív stabilitása adta meg. Ily módon előállíthatóvá válik a komplex bomlását leíró energiafüggő sebességi állandó ($k_{-1a}(E)$). Habár a formalizmus megengedné a nyomásfüggés tanulmányozását is,¹⁹⁴ a hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciók nem mutatnak nyomásfüggést. Az RRKM elméletet az adott hidrogénelvonási reakciócsatorna energiaspecifikus sebességi állandójának ($k_i(E)$) meghatározására használjuk, míg a vezéregyenletek sztochasztikus megoldása felel az energia- és időfüggő részecske populáció leírásáért, amihez az ütközéssel bekövetkező energiavesztés sebességét monoexponenciális modellel becsültük ($\langle \Delta E \rangle_{le} = 250 \text{ cm}^{-1}$). Ahogy a 1,5 atm körüli lökéshullámcsöves kísérletekben is történt, a dimetil-karbonát ütközőpartneréül argon szolgált és az ütközések bimolekulás sebességi állandóját Lennard-Jones ütközési paraméterek segítségével ($\sigma_{Ar} = 3,542 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Ar} = 93,3 \text{ K}$, $\sigma_{DMC} = 5,94 \text{ \AA}$, $\epsilon_{GC} = 669,8 \text{ K}$) adtuk meg. A KAUST-on végzett lökéshullámcsöves kísérletekkel összhangban a kinetikai számításokat 872–1295 K közötti hőmérsékletekre végeztük el, amiben a MSMC (Multi-Species Multi-Channels) kód^{195,196} volt segítségünkre. A számított reakciósebességi állandókra a következő módosított Arrhenius-egyenlet volt illeszthető:

$$k_{TS1(ip)}(T) = 3,96 \cdot 10^{-2} \left(\frac{T}{K}\right)^{4,47} e^{\frac{-1316K}{T}} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Ahogy azt a **46. ábra** is jól mutatja, a számított és a kísérleti sebességi állandók¹⁹¹ a teljes vizsgált hőmérséklettartományban konzisztensnek mondhatók, közel 20%-os átlagos abszolút hibán belül megegyeznek (ezt jelöli a hibasáv). Megjegyzendő, hogy a mérési eredmények hibája lökéshullámcsöves kísérletekben hasonló mértékűnek becsülhető. A kísérleti értékek Arrhenius viselkedést mutattak, amit az alábbi kétparaméteres egyenlettel jellemeztünk:

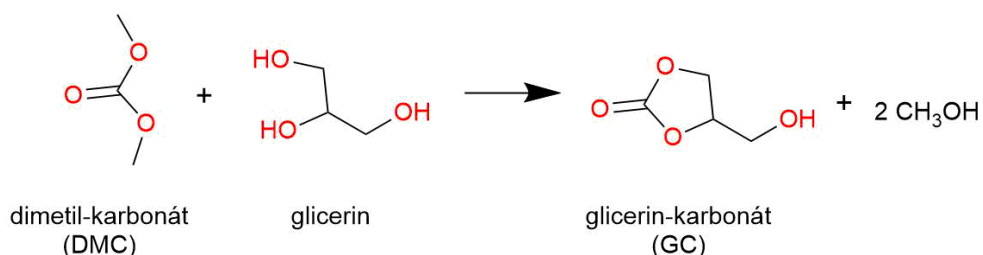
$$k_{kísérlet}(T) = 5,15 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-2710K}{T}} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$



46. ábra. A DMC + OH reakció abszolút reakciósebességi állandójának hőmérsékletfüggése.

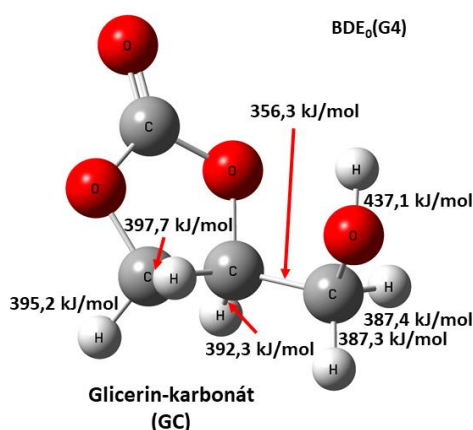
4.3.7 Glicerín-karbonát (GC) magashőmérsékletű termikus bomlása

A bioüzemanyagok előnye az ásványi eredetű megfelelőikkel szemben, hogy biodegradábilisak, kevésbé toxikusak, alacsony a kéntartalmuk, kis CO- és szénhidrogén-kibocsájtásuk van és magas a cetánszámuk.¹⁹⁷ Előállításuk növényi olajok és állati zsírok észterezésén vagy átészterezésén alapul. A biodízel előállítás során melléktermékként így nagyjából 20 V/V%-nak megfelelő mennyiségű glicerín képződik. A biodízel előállítás növekvő volumene nagymennyiségű nyers glicerint juttatott a nyersanyag piacra (az előállításának volumene csak Európát tekintve már 2004-ra elérte a 1,5 Mt/év-et¹⁹⁸), amit a feldolgozó eljárások nem voltak képesek teljesen felhasználni. A nyers glicerín maga üzemanyag-adalékként a nagy viszkozitásának (1412 mPa·s), magas olvadáspontjának ($T_m = 290,9$ K) és magas öngyulladás hőmérsékletének (433 K) köszönhetően kevés helyen használható. A bioüzemanyag felhasználásnak köszönhetően a glicerín árfolyama jelentős mértékben esett, megnyitva az utat olyan új, értékes alapanyagok előállításához, amelyek glicerinen alapulnak. Az egyik legígéretesebb eljárás,¹⁹⁹ amellyel a glicerín glicerín-karbonáttá (GC) konvertálható, a glicerín és dimetil-karbonát (DMC) átészterezése (**47. ábra**).



47. ábra. Glicerín-karbonát előállítása átésztereződéssel.

Az átésztereződéssel 90 perc alatt, 95°C-on nagyjából teljes konverzió és 95%-os kitermést érhető el. Katalizátor hozzáadásával (Li-OPAZ) a reakció számára szükséges optimális hőmérsékletet 70°C-ra csökkenthető.

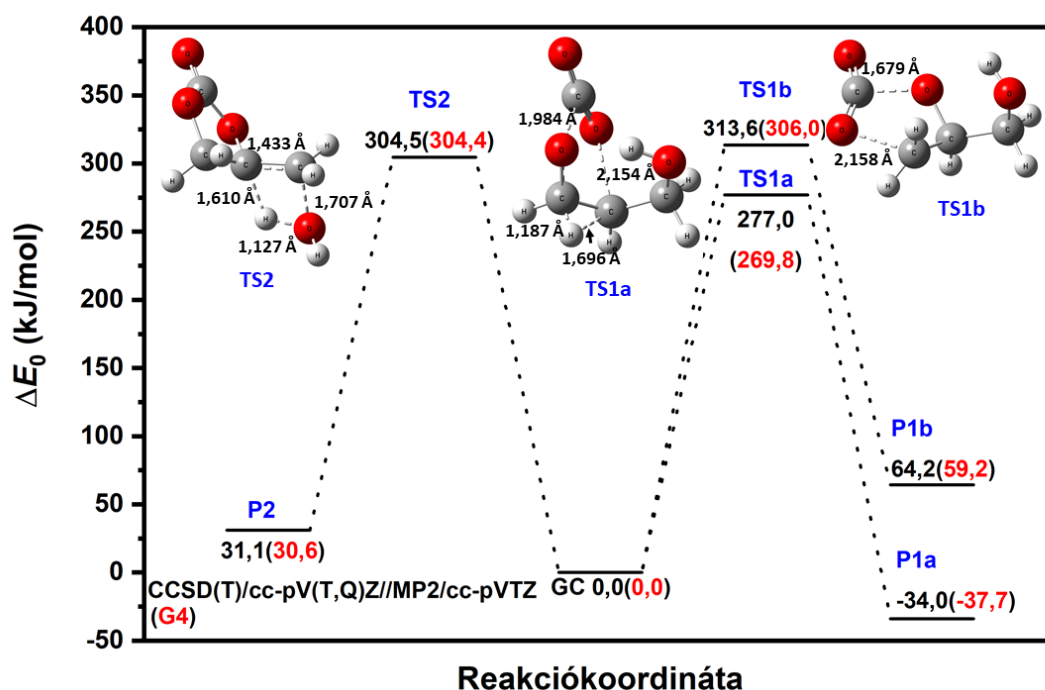


48. ábra. A glicerín-karbonát szerkezete és G4 szinten számított kötődisszociációs energiái (BDE₀)

Glicerín-karbonát (**48. ábra**) vízzel keverhető, nemtoxikus, viszkozus (85,4 mPa·s, 298K-en) folyadék. Dermedéspontja alacsony (-69°C), oxigéntartalma magas (59 m/m%, az O:C arány 1), öngyulladás hőmérséklete 404°C. A glicerín-karbonát hasonlóan a többi oxigenáthoz jelentős

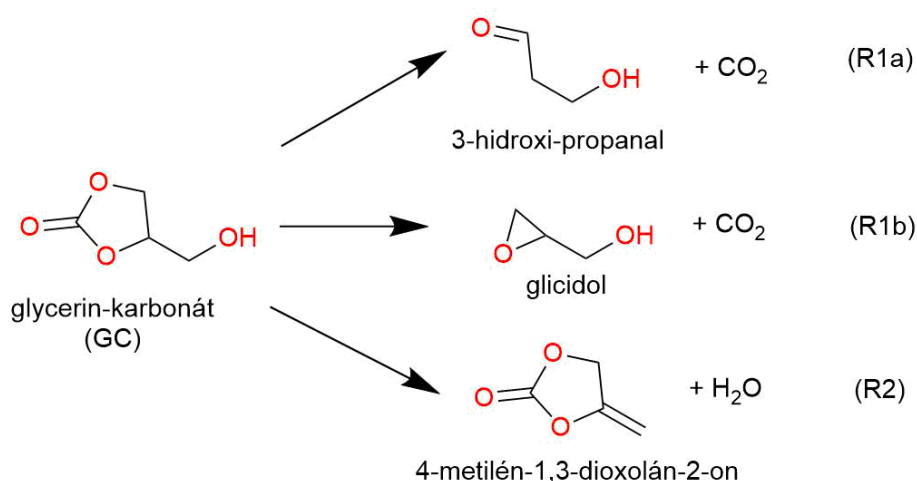
mértékben képes csökkenteni az égéstermék szénhidrogén, CO és szállópor mennyiségét, bár ennek hatékonysága függ az oxigénát szerkezetétől és méretétől is.

Az amerikai energiaügynökség 2004-ben az egyik új potenciális biomassza alapú platformmolekulának nevezte a glicerint és származékjait, közöttük a glicerin-karbonátot.¹⁹⁹ A glicerin-karbonát égési és pirolízis folyamatairól kevés irodalmi adat áll rendelkezésre. A kinetikailag releváns bomlási reakciók kiválasztásához a lehetséges reakciócsatornák mindegyikére G4 számításokat végeztünk,²⁰⁰ felhasználva a **4.1.1. fejezetben** bemutatott kombinatorikus izomgeneráló eljárást (Com2Chem). Az elméleti szint kiválasztásánál a két fő szempont a G4 módszer megbízhatósága és gyors számíthatósága volt. Meghatároztuk az összes lehetséges kötődisszociációs energiát (BDE_0), és a lehetséges triplett állapotú részecske relatív energiáit. A **48. ábra** mutatja a számított BDE_0 értékeket. A C-H kötések közül a CH_2OH csoport metilénjéhez tartozik a legalacsonyabb kötődisszociációs érték (387,3 kJ/mol). Maga a CH_2OH csoport lehasításának energiája kissé alacsonyabbnak, 356,3 kJ/mol-nak adódott, míg 340 kJ/mol-tól kisebb relatív energiájú triplett állapotú részecskét nem találtunk. Ezeket az energiaértékeket összevetve a molekuláris eliminációs utak átmeneti állapot szerkezeteire számított értékekkel (lásd **49. ábra**), a CO_2 és a H_2O eliminációk dominanciája egyértelmű. A vizsgált H_2 és CH_2O eliminációk magas energia-értékeik miatt ($\Delta E_0 \geq 400$ kJ/mol) szintén kinetikailag irrelevánsak.



49. ábra. A glicerín-karbonát energetikailag kedvezményezett hőbomlási reakcióinak (zérus ponti energiával korrigált) potenciális energiadiagrammja.

Két eltérő mechanizmusú CO_2 -eliminációs reakciócsatorna azonosítható, az egyik a 3-hidroxi-propanalt (R1a) míg a másik a glicidolt (R1b) eredményezi (**50. ábra**).



50. ábra. A pirolízis tartományon kinetikailag releváns bomlási reakciók.

A 3-hidroxi-propanal képződéséhez tartozó gátmagasság bizonyult a legalacsonyabbnak, ahol az aktiválási energia 269,8 kJ/mol-nak adódott G4 szinten, amin további nagy pontosságú számítás (CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/cc-pVTZ) alig változtatott. A hozzátartozó átmeneti állapot szerkezetet (TS1a, **49. ábra**), és a reakciókoordinátához tartozó normál rezgéseket megvizsgálva azt találtuk, hogy a C-C és a C-O kötéshasadásokkal szimultán hidrogén vándorlás volt tapasztalható. Mint ilyen nagy hasonlóságot mutat a CH₃ + HO₂ rendszer TS5a szerkezetéhez (lásd **4.1.3. fejezet**). Ez a reakció enyhén exoterm (-28,8 kJ/mol), míg a R1b-vel jelölt másik CO₂-elimináció egyértelműen endoterm (68,1 kJ/mol) és az aktiválási energiája is 36 kJ/mol-lal nagyobbak bizonyult. TS1b átmeneti állapota gyűrűtagszám csökkenésnek megfelelő szerkezetet vesz fel, és erősen termék típusú. A H₂O-eliminációs reakció négycentrumú átmeneti állapotban (TS2) keresztül eredményezi a 4-metilén-1,3-dioxolán-2-on molekula képződését, s gátmagassága már meghaladja a 300 kJ/mol-t (304,5 kJ/mol).

A nagy pontosságú potenciális energiefelület ismerében az unimolekulás reakciók nyomás- és hőmérsékletfüggő reakciósebességi állandója ($k(T,P)$) becsülhető RRKM elmélet és vezéregyenletek segítségével. Az RRKM elméletet az adott reakciócsatorna energiaspecifikus sebességi állandójának ($k_i(E)$) meghatározására használjuk, míg a vezéregyenlet felel az energia- és időfüggő részecskepopuláció leírásáért. A hasonló méretű rendszerek vizsgálata alapján az ütközéssel bekövetkező energiavesztés sebessége monoexponenciális modellel írható le, amelyben a $\langle \Delta E \rangle_{le}$ hőmérsékletfüggő paramétert az alábbi képlet definiálja:

$$\langle \Delta E \rangle_{le} = 0,55 \cdot T K^{-1} cm^{-1}$$

A glicerín-karbonáttal ütköző részecskék modelljéül argon szolgált és az ütközések bimolekulás sebességi állandóját Lennard-Jones ütközési paraméterek segítségével ($\sigma_{Ar} = 3,47 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Ar} = 114 \text{ K}$,²⁰¹ $\sigma_{GC} = 5,425 \text{ \AA}$, $\epsilon_{GC} = 485 \text{ K}$) sikerült meghatározni. Ezen rendszer esetén – a nagyobb pontosság érdekében – az alagúteffektust energiatfüggő korrekcióval ($\kappa(E)$) vettük figyelembe. Ezen eljárásához feltételezzük, hogy a reakciókoordináta mentén felvett minimumenergia profil aszimmetrikus Eckart potenciállal helyettesíthető. Ekkor a $\kappa(E)$ értékei Johnston-Heicklen-féle eljárással²⁰² számíthatók, az előre és a visszairányú reakció aktiválási energiájának (ΔV_1 és ΔV_2), valamint az átmeneti állapot imaginárius erőállandója (F^*) és a rezgésben részt vevő tömeg (m) ismeretében.

17. Táblázat. A glicerín-karbonát hőbomlási reakcióinak módosított Arrhenius paraméterei (A,n,E).

Reakció	P (atm)	log(A) ([A]=1/s)	n	E (kJ/mol)
R1a	0,01	75,73	-18,05	42,19
	0,1	59,46	-13,15	39,10
	1	39,95	-7,4	34,74
	10	23,59	-2,64	30,82
	100	14,75	-0,075	28,63
	∞	14,53	0	28,66
R1b	0,01	88,82	-20,55	46,86
	0,1	69,32	-16,06	44,63
	1	48,53	-9,87	40,27
	10	28,91	-4,14	35,67
	100	17,30	-0,77	32,82
	∞	14,61	0	32,21
R2	0,01	76,93	-18,77	43,94
	0,1	61,03	-13,92	41,19
	1	40,23	-7,77	36,68
	10	21,61	-2,33	32,27
	100	10,94	-0,76	29,64
	∞	13,68	0	30,53

A reakciósebességi állandókat a 800-2000 K hőmérséklettartományra adtuk meg. A nyomásfüggéshez 0,01-100 atm közötti értékekkel végeztünk számításokat. A GC relatív nagy moláris tömegéből adódóan alacsony hőmérsékleten nyomásfüggés nem volt tapasztalható még ilyen széles nyomástartományon sem, 2000 K-en is a nagynyomású sebességi állandó nagyjából az ötszöröse a normál atmoszférán számított értéknek (**17. Táblázat**).

Egyúttal az is kijelenthető, hogy a TS1a-n keresztül lejátszódó CO₂ elimináció a domináns az egész vizsgált hőmérséklettartományban, s a hozzájárulása több mint 85%. Habár az R1b gátmagassága nagyobb, mint az R2 reakcióé, magasabb hőmérsékleten az előbbi CO₂-elimináció, hozzájárulása kezd megnőni. Ez az átmeneti állapot kinetikai szempontból kedvezőbb entrópiájával magyarázható. Így kijelenthető, hogy a vizsgált teljes hőmérséklettartományban a CO₂ felszabadulása prediktálható.

Tehát az alkil- és az aril-karbonátokhoz hasonlóan^{203,204} (lásd **4.3.6. fejezet**), a glicerín-karbonát is egy szén-dioxidot felszabadítva bomlik. Általában az ilyen oxigenátok kevésbé alkalmasak a korom kibocsátás jelentős csökkentésére, mivel az oxigénjüket CO₂ kibocsátás során elveszítik, szénhidrogénné vagy alkohollá alakulva. Ezzel szemben a glicerín-karbonát potenciálisan alkalmas a koromképződés csökkentésére, mivel szinte kizárólagosan 3-hidroxi-propanálra és CO₂-ra bomlik, tehát az oxidálható termék továbbra is jelentős oxigéntartalommal bíró oxigenát marad, javítva a további oxidációhoz szükséges oxigén elérhetőséget.

A glicerín-karbonáthoz képest az alkil- és az aril-karbonátok hőbomlása közel három nagyságrenddel nagyobb reakciósebességgel megy végbe még alacsony hőmérsékletű oxidatív környezetben is, alkohol, telített és telítetlen szénhidrogén és CO₂ képződése közben. Ezért az ilyen tüzelőanyagok gyulladási viselkedését az előbb felsorolt bomlástermékek szabályozzák. Ezzel szemben a glicerín-karbonát kevésbé reaktív és ellenáll a magasabb hőmérsékletnek ($t_{1/2}$

= 1,8 s 1000 K-nál), így az oxidációs folyamatok fontosabbá válhatnak, szemben a molekuláris eliminációs reakciókkal. Ebből adódóan - összehasonlítva más oxigenátokkal - a glicerinkarbonát megfelelő adaléknak tűnik a korom kibocsátás csökkentésére.

A glicerinkarbonát hidroxilgyökös reakcióinak *ab initio* vizsgálatát is elvégeztük, s a kinetikai számítások finomításai vannak még hátra. Az előzetes számítások alapján megállapítható, hogy a kiralitáscentrumhoz kapcsolódó hidrogén elvonási reakciónak 30-50%-os hozzájárulása van a teljes reakciósebességhez a teljes hőmérséklettartományon. De erről már Ravikumar Thangaraj doktori disszertációjának részeként lehet majd olvasni.

"I think I succeeded as a writer because I did not come out of an English department. I used to write in the chemistry department. And I wrote some good stuff. If I had been in the English department, the prof would have looked at my short stories, congratulated me on my talent, and then showed me how Joyce or Hemingway handled the same elements of the short story. The prof would have placed me in competition with the greatest writers of all time, and that would have ended my writing career."

(Kurt Vonnegut)

5 Összefoglalás, tudományos eredmények

A habilitációs tézis először az általam javasolt virtuális mérési eljárásokat mutatja be, mint a kombinatorikus kvantumkémiai (COM2CHEM) és az elméleti gázkinetikai számításokhoz pontos potenciális energiafelületet előállító CHEAT1 protokollt. A COM2CHEM adott sztöchiometriához tartozó összes kötési izomer térszerkezetét állítja elő univerzális erőterparaméterek segítségével gráfelméleti alapon, majd kvantumkémiai számításokkal optimálja a generált szerkezeteket és pontos termodinamikai függvényértékeket rendel hozzájuk. Tulajdonképpen COM2CHEM feltérképezi az adott sztöchiometria kémiai terét. A CHEAT1 protokoll egy olyan csatolt-klaszter eljárás, amely olyan nehezen számítható, erős elektronkorrelációval rendelkező reaktív kémiai rendszerek esetében is használható, ahol ehhez korábban többféle (akár multireferenciás) elméleti szintet kellett választani. A protokoll tartalmaz az elektronikus állapotösszeg hozzájárulás számításához tartozó lépést is. A CHEAT1 protokollt jó alkalmazhatóságát a metilgyök hidroperoxil gyökös reakciójával demonstráltam.

Ismereteink alapján az aminosavak fontos szerepet játszottak a prebiotikus evolúció kezdeti szakaszán, beleértve a legegyszerűbb aminosavat a glicint is. A dolgozatban bemutattam a COM2CHEM protokollal felderített glicin kémiai terét és megvizsgáltam mekkora szerepet játszhatott a kémiai termodinamika ezen biológiai építőegység kiválasztásában. A meghatározott izomerek szabadentalpia szerinti növekvő sorrendbe rendezésével, megállapítottam, hogy a legkisebb szabadentalpiájú szerkezet a metil-amin szén-dioxiddal alkotott molekula komplexe. Tehát egyedül termodinamika nem képes magyarázatot adni a glicin kiválasztásának, a felhalmozódásához egyéb hatások is jelentősek kellett legyenek, mivel a glicin és annak ikerionos formája csak az ötödik és a hatodik a termodinamikai rangsorban. A negyedik legkisebb szabadentalpiatartalmú izomer a 2-hidroxi-acetamid, amelynek dimerizációs reakciói közül a peptidkötés kialakulása termodinamikai szempontból kedvezményezett folyamat. A kis szabadentalpiájú szerkezetek jellemzően peptidkötés motívumot tartalmaztak. Az izomerek között megtalálható a Miller kísérletben fontos intermediereként jelentkező hidrogén-cianid trimolekulás komplexe is ($\text{HCN}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{O}$).

Önszabályzó szervezetek híján a biopolimer építőegységek kialakulása, mint például az aminosavak és a nukleobázisok nem triviális a prebiotikus időszakban, mivel ehhez szükséges olyan komponensek feldúsulása, amelyek kellően nagy energiájúak ahhoz, hogy belőlük az biopolimer építőegység kialakulhasson. A folyamat lehetséges első lépése az olyan egyszerű gázmolekulák, mint a metil-amin és a hidrogén-cianid határfelületeken bekövetkező adszorpciója. Ahogy a glicin izomereknél már bemutattam és metil-amin fontos intermediér lehet a kémiai evolúcióban. Hasonlóképpen hidrogén-cianid szintén fontos nagyenergiájú köztitermék a glicin, valamint adenin kialakulásánál. A jégfelületek széleskörű jelenléte az Univerzumban felveti annak a lehetőségét, hogy a jégfelületek fontos szerepet játszottak és játszanak a molekulák dúsulásában. Ez vezetett ahhoz, hogy az előbb említett gázmolekulák jégfelületi adszorpcióját nagykanonikus Monte Carlo szimulációk segítségével megvizsgáljuk. A számított adszorpciós izoterma alapján, stabil monoréteg kialakulását tapasztaltunk a víznél kisebb dipólusú metil-amin esetében, míg a nagy dipólusú HCN adszorpciós monorétege közvetlenül a kondenzáció előtt telítődik. A Langmuir izoterma egyik esetben sem képes nagy pontossággal visszaadni az izotermák kisnyomású régiójának pontjait. Mindkét rendszer esetében megvizsgálva, az adszorpció első rétegében lévő molekulák kölcsönhatási energia-eloszlását azt tapasztaljuk, hogy a borítottság növelésével a jéggel való kölcsönhatás egyre kisebb átlagos kölcsönhatási energia-hozzájárulással bír, míg a laterális kölcsönhatások ezt túlkompensálják. Ílymódon a teljes kölcsönhatási energia nagysága a borítottság növekedésével fokozatosan nő. A HCN esetében a szerkezeti analízist is bemutattam, ahol a HCN fej-láb jellegű dipól-dipól kölcsönhatások segítségével képez a jégfelületen hurkokat kialakítva a HCN dimerizációhoz szükséges szerkezetet.

Különböző töménységű HCN oldatok határfelületét molekuladinamikai trajektóriákon keresztül vizsgálva megállapítható, hogy a HCN erős felületi adszorpciót mutat és a HCN molekulák dinamikusan stabil felületi klasztereket alkotnak. Ez az önasszociáció kis HCN koncentráció esetén jobban kifejezett. Ezen határfelületi HCN klaszterek megfelelő körülményeket biztosítanak a HCN polimerizációjához, módot adva HCN polimernek képződésére. A lokális koncentráció-többlet lehetőséget nyújthat az aminosavak és nukleobázisok prebiotikus szintézisére a kis töménység esetén is, növelve a „HCN világ” elmélet valószínűségét.

A racionális anyagtervezési fejezetben az oxigenátok kémiai kötéseiben tárolt energia felszabadításának reakciómechanizmusaira szerzett eredményeimet mutattam be. Az etán és perdeutero izotópológjának hidroxilgyökös reakcióján keresztül szemléltettem, hogy kellően magas kvantumkémiai elméleti szint megválasztásával a kinetikai pontosság elérhető a teljes és helyspecifikus sebességi állandókra és a deutérium kinetikus izotópeffektusra. Egyúttal megmutattam a sebességi állandó érzékenységét néhány kvantumkémiai módszerrel számított paraméterre. Majd az etil-jodid hőbomlási reakciói kiváló példaként szolgáltak arra, hogy a virtuális mérés segítségével azonosítható olyan visszacsatolási reakció, amely jelentősen megváltoztatja a rendszer kinetikai viselkedését, viszont direkt kinetikai méréssel nem azonosítható. Jelen esetben az etil-jodid és a hidrogénatom közötti jódelvonási reakció sebességi állandójának meghatározásával sikerült finomítani az etil-jodid hőbomlásának reakciómechanizmusát. Az új mechanizmus jelentősége abban áll, hogy az etil-jodidot elterjedten használják hidrogénatom-forrásként pirolízis folyamatok vizsgálatában.

A további fejezetekben olyan potenciális bioüzemanyagként vagy bioadallékként hasznosítható oxigenátok hidroxilgyökös reakcióit mutattam be, mint a dimetil-éter, a tetrahidrofurán vagy a dimetil-karbonát. A bemutatott eredmények alapján dimetil-éter

esetében tisztázásra került, hogy mindkét hidrogénelvonási reakció indirekt reakciómechanizmusú. A csatolt-klaszter alapú modell illesztési paraméter nélkül is alkalmas a 400-700K hőmérséklettartományra reprodukálni a teljes sebességi állandót, illetve megadni a kétféle átmeneti állapot kinetikai hozzájárulását. A modellt a dimetil-éter perdeutero izotopológjának kísérleti és számított sebességi állandóinak konzisztenciája is igazolta. Javaslatot tettem a dimetil-éter és izotopológja, valamint a termékgyökök standard képződési entalpia-értékekre.

A tetrahidrofuran hidroxilgyökös reakcióinak termékarányát jelenlegi mérési eljárásokkal közvetlenül nem határozhatóak meg. Az általam felállított nagy pontosságú kvantumkémiai számításokon alapuló kinetikai modell a mért kinetikával konzisztens a teljes vizsgált hőmérséklettartományra (800-1350 K). A modell alkalmasnak bizonyult a terméként képződő tetrahidrofuran-2-il és tetrahidrofuran-3-il gyökök arányának meghatározására. Erről az arányról a modell alapján kijelenthető, hogy 1200 K-en vált oly módon, hogy magasabb hőmérsékleten a tetrahidrofuran-3-il gyök képződése dominál, míg az alacsonyabb hőmérsékleti régióban a tetrahidrofuran-2-il gyök képződik nagyobb mértékben.

A dimetil-karbonát hidroxilgyökös reakcióinál figyelembe vettem a lehetséges konformerek kinetikára gyakorolt hatását, és azt találtam hogy csak a *c,c*-DMC és a *c,t*-DMC konformerek populációja számottevő a vizsgált hőmérséklettartományban (800-1300K). Mivel a *c,c*-DMC konformerből kiinduló, közel síkalkatú reakciócentrummal bíró TS1(ip) átmeneti állapot energiája jelentősen alacsonyabb a többi átmeneti állapothoz képest, így a pszeudonegatív aktiválási energiájú TS1(ip) felel a reakciósebességért a teljes kísérletileg is vizsgált hőmérséklettartományon, amely jól visszaadja a kísérleti sebességi állandót.

A butil-formát gázfázisú standard képződéshőjének pontosítása után, azonosítottam a hőbomlási reakcióit és meghatároztam a 500-1300 K hőmérséklettartományon kinetikai jelentőséggel bíró hatcentrumú formilsav-elimináció sebességi állandójának hőmérséklet-függését. Égés-kémiai körülményen a hőbomlási reakciókon túl, a butil-formát hidroxilgyökös reakciói is fontos szerepet tölthetnek be. Megvizsgálva a lehetséges hidrogénelvonási reakciókat, megállapítottam, hogy a 4-formiloxi-bután-2-il (BFR4) képződése a domináns 850K alatt, míg felette 4-formiloxi-bután-1-il (BFR5) keletkezésével a terminális hidrogénelvonás a legmeghatározóbb reakciócsatorna. Magasabb hőmérsékleten (1075K felett) számolni kell a butoxi(oxo)metil (BFR1) képződésével is, míg a 1-formiloxi-bután-1-il (BFR2) és a 1-formiloxi-bután-2-il (BFR3) gyök képződéséhez tartozó termékarány nem haladja meg a 20%-ot. A hidroxilgyökös reakciók termékeként képződő primer gyökök átalakulási reakcióinak unimolekulás reakciósebességi állandói is meghatározásra kerültek a Arrhenius paramétereikkel együtt.

Az amerikai energiaügynökség 2004-ben az egyik új potenciális biomassza alapú platformmolekulának nevezte a glicerint és származékjait, közöttük a glicerin-karbonátot.¹⁹⁹ Energiaforrásként történő hasznosulásához szükséges a hőbomlási reakcióinak ismerete a 800-2000 K közötti hőmérséklettartományon. A számított nagy pontosságú reaktív potenciálfelület alapján szóba jöhető unimolekulás reakciók hőmérséklet és nyomásfüggő sebességi állandói meghatározásra kerültek. A reakciócsatornák közül, a hidrogénvándorlással szinkronban lejátszódó CO₂ elimináció a domináns az egész vizsgált hőmérséklettartományban, több mint 85%-os hozzájárulással. Ezen szén-dioxid felszabadulási reakció másik terméke a 3-hidroxi-propanal. A glicerin-karbonát hőbomlásához tartozó reakciósebesség három nagyságrenddel alacsonyabbnak adódott a nemgyűrűs szerves karbonátokhoz képest (DMC), megmutatva a hidroxilgyökös reakciók növekedett szerepét a glicerin-karbonát égési kinetikájában.

6 Habilitációs tézisek

1. Javaslat egy nagypontosságú kinetikai energiaszámítási protokollra (CHEAT1)

Javaslatot tettem egy olyan csatolt-klaszter alapú gázkinetikai számítási protokollra, amely alkalmas erős elektronkorrelációkkal bíró rendszerek *relatív* energiáinak pontos számítására. Az alkalmazhatóságát a metilgyök hidroperoxilgyökös reakción keresztül demonstráltam. A protokoll egyedisége, hogy EOM-CCSD/cc-pVTZ szinten számítja az elektrongerjesztési energiát, és ezáltal egy általános és pontos elektronikus állapotösszeg-hozzájárulás is megadásra kerül.

2. Javaslat egy kombinatorikus kvantumkémiai szerkezetgenerálási protokollra (Com2Chem)

Javaslatot tettem egy heurisztikus molekuláris adatbázis építési protokollra, amely egy adott sztöchiometriai összetételhez tartozó összes molekulát és molekuláris komplexet előállít az atomok kovalenciájának ismeretében. A módszer erőtéparaméterek segítségével az összes kötési izomer háromdimenziós szerkezete előállítását végzi el, majd kvantumkémiai számításokkal a hozzátartozó molekuláris tulajdonságokat meghatározza. Ez a módszer alkalmazva előállítottam összes lehetséges glicin izomer ($C_2H_5NO_2$) szerkezetet és pontos termodinamikai sajátságait meghatároztam. Megállapítottam, hogy a legkisebb szabadenergiával a metil-amin szén-dioxid komplexe rendelkezik, a glicin és zwitterionos szerkezete csak az 5. és 6. legkisebb moláris szabadentalpiájú részecskék, tehát az egyensúlyi termokémia egyedül nem magyarázza a glicin képződését a kémiai evolúcióban. A sorrendben negyedik hidroxil-acetamid termodinamikai alapon kedvezményezett dimerizációja peptidkötés kialakítását eredményezi. Az első 12 kis moláris szabadentalpia-tartalmú $C_2H_5NO_2$ izomer között molekulák közül 6 peptidkötés motívummal rendelkezik.

3. Hidrogén-cianid víz rendszerek határfelületi vizsgálata és kémiai evolúciós vonatkozása

A hidrogén-cianid adszorpcióját a hexagonális (I_h) jég felszínén a nagy kanonikus Monte Carlo szimulációkkal vizsgálva, megállapítottam, hogy az adszorpció izoterma Langmuir alakú és a telített adszorpció réteg gyakorlatilag monomolekulásnak tekinthető. Ez annak ellenére igaz, hogy jelentős laterális kölcsönhatások azonosíthatók akár a kis relatív nyomások esetében is, a HCN jellemzően egymáshoz közel adszorbeálódnak a jégfelületen. Molekuladinamikai szimulációk alapján megállapítottam, hogy a különböző töménységű HCN vizes oldatok határrétegén a HCN erős felületi adszorpciót mutat. A hígabb oldatok esetében a határréteg legkülső rétegében a HCN koncentrációja akár több mint hétszer nagyobb a tömbfázis HCN koncentrációjához képest. Voronoi analízis alapján a HCN molekulák erős laterális önasszociációt mutatnak a határrétegben, a víznél 3 mól% oldat esetén nyolcszor nagyobb átlagos tartózkodási idővel, mint a víz. A határréteg HCN molekulái dinamikusan stabil HCN klasztereket képeznek oldataik felületén, ezáltal megfelelő körülményeket biztosíthatnak a HCN polimerizációjához, módot adva HCN polimernek képződésére. A lokális koncentráció-többlet lehetőséget nyújthat/nyújthatott az aminosavak és nukleobázisok prebiotikus szintézisére a kis töménység esetén is. A fenti eredmények növelik a „HCN világ” elmélet valószínűségét.

4. Etán izotopológok hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmus és kinetikai vizsgálata (Et+OH)

Az etánnak (C_2H_6) és perdeuterált változatának (C_2D_6) hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakciójának energiaprofilját nagy pontossággal (CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//MP2/cc-pVTZ) meghatároztam. A könnyebb izotopológ esetén a konvencionális átmeneti állapotelmélet és gátolt rotor közelítés (CTST+HR) felhasználásával számított abszolút sebességi állandók jó leírását adták a mért értékeknek az egész hőmérséklettartományon (300-2000K), míg a nehezebb izotóp esetén a számított sebesség értékek enyhén alulbecslik a kísérleti értékeket az alacsonyabb hőmérséklettartományon. A számított abszolút sebességi állandók módosított Arrhenius (Arrhenius-Kooij) egyenlete a következőképpen adható meg:

$$k_{C_2H_6+OH}(T) = 2,190 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,643} \cdot e^{-432K/T} cm^3 s^{-1}$$
$$k_{C_2D_6+OH}(T) = 4,410 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,545} \cdot e^{-8411K/T} cm^3 s^{-1}$$

Összességében elmondható, hogy a kapott egyenletek segítségével számított deutérium kinetikus izotópeffektus (DKIE) konzisztens a kísérleti értékekkel.

5. Etil-jodid hőbomlási reakcióinak elméleti és kinetikai vizsgálata (EtI)

Az etil-jodid hőbomlásának vizsgálatához a C_2H_5I és a $C_2H_5I + H$ potenciális energiefelületeket CCSD(T,full)/6-311G(d,p)//CCSD(full)/6-311G(d,p) elméleti szinten számítottam. A HI-eliminációs lépéshez tartozó nagynyomású sebességi állandót konvencionális átmeneti állapot elmélet (CTST) segítségével meghatároztam:

$$k_3^\infty(T) = 3,9 \cdot 10^{14} \cdot e^{-29910K/T} s^{-1}$$

Ennek ismeretében a jóddisszociáció és a HI-eliminációs reakciók hőmérsékletfüggő termékaránya is meghatározásra került. Az etil-jodid hőbomlási mechanizmusának pontos leírásához CTST segítségével kiszámítottam az etil-jodid és hidrogényök közötti jód-elvonási reakciójának sebességi állandóját és Arrhenius paramétereit a 950-1200K hőmérséklettartományra:

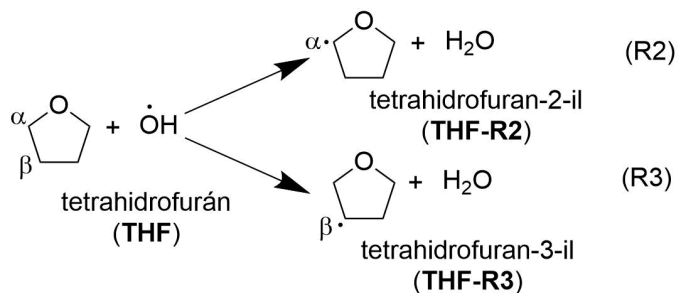
$$k_5(T) = 7,0 \cdot 10^{-9} \cdot e^{-3940K/T} cm^3 s^{-1}$$

6. Dimetil-éter izotopológok hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmus és kinetikai vizsgálata (DME+OH)

Jellemeztem a dimetil-éter (DME) és a perdeuterált (DME- d_6) izotopológjának hidroxilgyökös hidrogénelvonási kinetikáját és a kísérleti reakciósebesség-értékeket a CCSD(T)/cc-pV(T,Q)Z//CCSD/cc-pVDZ potenciálfelületre alkalmazott konvencionális átmeneti állapotelmélet (CTST) és az alagúteffektus Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) típusú kezelése együttesen a mérés 30%-os hibáján belül becsülte oly módon, hogy rendszerspecifikus illesztést a számítások nem tartalmaztak.

7. Tetrahidrofuran izotopológok hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmus és kinetikai vizsgálata (THF+OH)

A tetrahidrofuran hidroxilgyökös reakciók esetében a teljes reakció (R1) sebességi állandójának (k_1) elméleti kinetikai modelljén túl, kétféle hidrogénelvonási reakció (R2 és R3) hőmérsékletfüggő terményarányának meghatározását is elvégeztem.



A számított sebességi állandók az alábbi módosított Arrhenius kifejezésekkel írhatók le a 800-1350K hőmérséklettartományban:

$$k_1(T) = 4,11 \cdot 10^4 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{2,69} \cdot e^{1316,8K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_2(T) = 6,93 \cdot 10^{11} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{0,41} \cdot e^{-106,8K/T} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_3(T) = 4,12 \cdot 10^3 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{3,02} \cdot e^{\frac{456,9K}{T}} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Alacsony hőmérsékleten a tetrahidrofuran-2-yl gyök képződése a domináns, majd 1200 K felett átveszi ezt a szerepet a tetrahidrofuran-3-yl gyök képződése.

8. Butil-formát hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmus és kinetikai vizsgálata (BF+OH)

Pontosítottam a butil-formát gázfázisú standard képződéshőjét G3MP2//MP2/aug-cc-pVDZ számítások segítségével, s a konzisztens atomizációs séma és izodezmikus reakciók alapján az új javasolt érték $-436,1 \pm 2,9$ kJ/mol-nak adódott 298,15K-en. Megállapítottam, hogy a hőbomlási reakciói közül a 500-1300K hőmérséklettartományon kinetikai jelentőséggel a hatcentrumú formilsav-elimináció bír. A sebességi állandó hőmérséklet-függése a következő módosított Arrhenius kifejezés írja le:

$$k_{6c}(T) = 2,43 \cdot 10^{10} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{0,95} \cdot e^{25192K/T} \text{ s}^{-1}$$

A butil-formát hidroxilgyökös reakciói közül a 4-formiloxi-bután-2-yl (BFR4) képződése a domináns 850K alatt, míg felette a terminális hidrogénelvonás (4-formiloxi-bután-1-yl (BFR5) keletkezésével). 1075K felett számolni kell a butoxi(oxo)metil (BFR1) képződésével is, míg a 1-formiloxi-bután-1-yl (BFR2) és a 1-formiloxi-bután-2-yl (BFR3) gyök képződéséhez tartozó termékarány nem haladja meg a 20%-ot. A képződő gyökök tovább alakulásának

unimolekulás reakciósebességi állandóját is meghatároztam a hozzátartozó Arrhenius paraméterekkel együtt.

9. Dimetil-karbonát hidroxilgyökös reakcióinak mechanizmus és kinetikai vizsgálata (DMC+OH)

Megvizsgáltam a dimetil-karbonát konformációfüggő hidroxilgyökös hidrogénelvonási reakcióit CCSD(T)/cc-pV(D,T)Z//MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a *t,t*-DMC reaktivitása a síkalkatú átmeneti állapoton keresztül dominálja az égéskémiai szempontból érdekes teljes hőmérséklettartományt (872–1295 K). A reakciók hőmérsékletfüggő reakciósebességi állandójának ($k_i(T)$) számításához inverz Laplace transzformációt (ILT), Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) elméletet és vezéregyenletet használva a következő módosított Arrhenius-egyenlet illeszthető:

$$k_{TS1(ip)}(T) = 3,96 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{K}\right)^{4,47} e^{\frac{-1316K}{T}} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$$

A kapott összefüggés jól illeszkedik a kísérleti reakciósebességi állandókhoz.

10. Glicerín-karbonát (GC) hőbomlási reakciója

Feltérképeztem a glicerín-karbonát lehetséges hőbomlási reakcióit és meghatároztam az égési körülmények között (800-2000 K) kinetikai jelentőséggel bíró bomlási reakciók energiaprofilját. A reakciócsatornák közül, a TS1a-n keresztül lejátszódó CO₂ elimináció a domináns az egész vizsgált hőmérséklettartományban, több mint 85%-os hozzájárulással. A glicerín-karbonát hőbomlásához tartozó reakciósebesség három nagyságrenddel alacsonyabbnak adódott a nemgyűrűs szerves karbonátokhoz képest mint a dimetil-karbonát (DMC), megmutatva a hidroxilgyökös reakciók növekedett szerepét a glicerín-karbonát égési kinetikájában. Szintén fontos tény, hogy a szén-dioxid felszabadulás másik terméke a 3-hidroxi-propanal, amely olyan oxigénát alkalmas lehet a koromképződés csökkentésére.

“Beware of the man who works hard to learn something, learns it, and finds himself no wiser than before.”

(Kurt Vonnegut)

7 Summary

In this thesis, I first introduced two of my virtual measurement techniques namely, COM2CHEM protocol, which is a tool for exploring the chemical space and the CHEAT1 protocol which produces accurate potential energy surface for theoretical gas kinetic calculations. COM2CHEM generates structures for all constitutional isomers for a given stoichiometry by means of graph theory and universal force field parameters. Then, COM2CHEM optimizes the generated structures using quantum chemical calculations and accurate thermodynamics is computed. Finally, COM2CHEM maps the chemical field of a given stoichiometry. The CHEAT1 protocol is a coupled-cluster based procedure for such chemical reactions which includes pathologic electronic structures and strong electronic correlations usually treated by multi-reference approach. The protocol includes providing excitation energy for the calculation of the electronic contribution to the partition function. The performance of the CHEAT1 protocol was demonstrated by the hydroperoxyl radical reaction of the methyl radical.

Amino acids being glycine the simplest played an important role in the early stages of prebiotic evolution. In this thesis, I presented the chemical space of glycine explored by the COM2CHEM protocol and the effect of chemical thermodynamics on the chemical evolution of glycine had been investigated. By ranking the characterized isomers according to their free enthalpies, molecular complex of methylamine and carbon dioxide is with the lowest free enthalpy amongst the $C_2H_5NO_2$ isomers. Besides thermodynamics, other factors should be also played important roles in the selection of the amino acid such as glycine since glycine and its zwitterionic form are only in the fifth and sixth in the thermodynamic ranking. The fourth lowest free enthalpy isomer is 2-hydroxyacetamide, which can take a part in a thermodynamically preferred dimerization reaction resulted in the formation of peptide. $C_2H_5NO_2$ species with peptide bond motif tend to have low free enthalpy. As a representative structure for the ‘HCN world’ theory trimolecular complex containing hydrogen cyanide ($HCN \cdot H_2O \cdot CH_2O$) are also presented.

In the absence of self-regulatory organisms in the prebiotic evolution, the formation of biopolymer building blocks such as amino acids and nucleobases are far from trivial. The chemical synthesis of biomonomers requires the enrichment of activated components to form the biopolymer building block. One of the possible propagators is the adsorption of simple gas molecules such as methylamine and hydrogen cyanide. As already mentioned in the case of glycine chemical space study, methylamine may have played an important role in chemical evolution. Similarly, hydrogen cyanide is also an important relatively high energy intermediate in the formation of glycine as well as of adenine. The widespread presence of ice surfaces in the Universe raises the possibility that ice surfaces have played and continue to play an important role in the enrichment of molecules. This led us to study the adsorption of the gas molecules on ice surfaces using grand canonical Monte Carlo simulations. According to the calculated

adsorption isotherm, methylamine, which is less polar than water, can form a stable monolayer, while the adsorption monolayer saturates the immediately before condensation for the highly polar HCN. The Langmuir isotherm is incapable of accurately reproducing the low-pressure region of the isotherms in both cases. Analyzing interaction energy distribution of the admolecules in the first layer, the admolecule-ice interaction energy shifted towards smaller average interaction energy with increasing coverage, but it was overcompensated by lateral interactions. In this way, the average total interaction energy of the admolecules gradually increases. In the case of HCN, orientational preference of the HCN over the ice surface were also resolved, HCN dimers forms loops on the ice surface using dipole-dipole interactions.

Concentration dependence of the interfacial properties of HCN solutions was investigated using molecular dynamics and strong surface adsorption of HCN had been observed. It also can be concluded that interfacial HCN molecules forms dynamically stable surface clusters, and such self-association is more pronounced at lower HCN concentrations. The interfacial HCN clusters, in turn, can provide suitable local HCN concentration allowing HCN polymer to form. Local concentration excess may provide an opportunity for prebiotic synthesis of amino acids and nucleobases even at low average concentrations, which may make the “HCN world” theory more plausible.

In the next chapter, reaction mechanism and theoretical kinetic results were presented for potential and promising fuels. Taking the reaction of the hydroxyl radical with the ethane and its perdeuterated isotopologue, it was demonstrated that kinetic accuracy can be achieved using a sufficiently high theoretical level of theory when the rate constants and the deuterium kinetic isotope effect needed to be determined. At the same time, sensitivity analysis was carried out to investigate the effect of molecular parameter change on the computed rate constant. Then, reactions relevant to the ethyl iodide thermal decomposition had been used to demonstrate the usefulness of quantum chemical calculation to identify missing reaction in the reaction mechanism. Such virtual measurement can provide accurate rate constants for reaction which cannot be accessed by direct kinetic measurements although it altered the kinetic behavior of the system. In this case, the I-abstraction of H from ethyl iodide played this role. Ethyl iodide decomposition is one of the hydrogen atom sources used in pyrolysis studies.

In the following sections, hydroxyl reactions of some potential biofuels or bioadditives, such as dimethyl ether, tetrahydrofuran, or dimethyl carbonate oxygenates were presented. In the case of dimethyl ether, it was clarified that both type of H-abstraction reactions has an indirect reaction mechanism. The proposed coupled-cluster-based quantum chemistry model is suitable for reproducing the overall rate constant for the 400-700 K temperature range without any fitting parameter and it also provides branching ratio for the two transient states. The computed results are consistent with the experimental results for both dimethyl ether and its perdeutero isotopologue. Based on the high-level quantum chemical calculations, standard enthalpy of formation values was proposed for dimethyl ether and its isotopologue, as well as for corresponding methoxymethyl radicals.

The branching ratio of the hydroxyl radical reactions of tetrahydrofuran cannot be determined directly using currently available measurement techniques. On the other hand, a kinetic model can be proposed being consistent with the measured kinetics through entire temperature range investigated (800–1350 K) based on the high-level quantum chemical calculations. The model proved to be suitable for determining the product ratio between tetrahydrofuran-2-yl and tetrahydrofuran-3-yl radicals. The channel switching occurs at 1200K according to the proposed kinetic model in such a way that the formation of tetrahydrofuran-3-

yl radical dominates at higher temperatures, while in the lower temperature region the formation of tetrahydrofuran-2-yl radical is more pronounced.

For hydroxyl radical reactions with dimethyl carbonate, conformational dependence of the oxidation kinetics had been investigated. It was found that only the population of *c,c*-DMC and *c,t*-DMC conformers has significant population in the studied temperature range (800–1300K). Since the energy of the transition state TS1(ip) starting from the *c,c*-DMC conformer with a near-planar reaction center is significantly lower compared to the other transition states, submerged TS1(ip) transition state is responsible for the overall rate over the entire experimentally tested temperature range which reproduces the experimental rate constant well.

Since the literature value of the standard heat of formation of butyl formate with large uncertainty, new recommendation had been proposed based on consistent results obtained from isodesmic reactions and atomization scheme. In the next step, thermal decomposition reactions of butyl formate were computed, and it was found that the six-center formic acid elimination exclusively occurs in the temperature range of 500–1300 K. The corresponding temperature dependence of the rate constant were also calculated using conventional transition state theory. Besides thermal decomposition reactions, reactions of butyl formate with hydroxyl radical can also play an important role under combustion conditions. All the possible H-abstraction reactions were investigated and the formation of 4-formyloxybutan-2-yl (BFR4) is found to be the dominant channel below 850K, while formation of 4-formyloxybutan-1-yl (BFR5) prevails at higher temperature. The terminal H-abstraction is the main reaction channel. At higher temperatures (above 1075K) the formation of butoxy(oxo)methyl (BFR1) must also be expected, while the formation of 1-formyloxybutan-1-yl (BFR2) and 1-formyloxybutan-2-yl (BFR3) product ratio does not exceed 20%. Unimolecular reaction rate constants of the conversion reactions of the primary radicals formed as a product of hydroxyl radical reactions were also determined together with their Arrhenius parameters.

In 2004, the US Department of Energy named glycerol and its derivatives, including glycerol carbonate, as one of the promising new biomass-based platform molecules. Knowledge of thermal decomposition reactions of glycerol carbonate is required to utilize it as an energy source. Based on the calculated high-level *ab initio* reactive potential surface, the temperature- and pressure-dependent rate constants of the possible unimolecular reactions were determined in the temperature range of 800–2000 K. Among the reaction channels, the transition state corresponded to the synchronous CO₂ elimination with hydrogen shift is dominant over the entire temperature range studied, with a contribution of more than 85%. The other product of this reaction channel is 3-hydroxypropanal oxygenate. The reaction rate for the thermal decomposition of glycerol carbonate was three orders of magnitude lower compared to non-cyclic organic carbonates such as dimethyl carbonate, showing an increased role of hydroxyl radical reactions in the combustion kinetics of glycerol carbonate.

„Teenage angst has paid off well
Now I'm bored and old
Self-appointed judges judge
More than they have sold
If she floats then she is not
A witch like we had thought
A down payment on another
One at Salem's lot
Serve the servants, oh no”
(Nirvana: Serve the servants)

8 Köszönetnyilvánítás

Nehéz szülés volt, bevallom. Körülbelül addig tartott, mint egy elefánt vemhessége. Köszönöm Emmának, hogy a hosszú vajúdas alatt elviselte a szülési fájdalmaimat és fedezett a gyerekek felé. Köszönet Bélának, mint father-in-science és „szülész” kijelölte a végső dátumot ameddig ezzel az anyaggal szöszmötölhetek. Nem kis része volt Bécinek abban, hogy mások által is olvasható dolgozat lett belőle (természetesen a benne maradó hibákért csak is magam vagyok a felelős). Titkon bevallom voltak az írásnak felemelő részei is.

A Kémiai evolúciós rész valószínűleg nem jöhetett volna létre Poór Ilona tanárnő nélkül, aki tanóra keretében levetítette a Miller-Urey kísérletről és az evolúcióról szóló videófilmet. Végső lökést ezen kutatási irányba jó pár évvel később Jeszenszky Ferenc fizikus, az Értelmes Tervezettség Mozgalom Egyesület tiszteletbeli elnöke adta meg a következővel:

*„... tehát itt van egy olyan komplex struktúra, aminek a **véletlenszerű kialakulása**, az élettelen természet törvényei alapján létrejövő kialakulása számomra teljesen elképzelhetetlen. Tehát én, **mint fizikus**, ezért fogadtam el az intelligens tervezettségnek a gondolatát.”*

Mivel számomra sem volt könnyen elképzelhető, ezért elkezdtem inkább utána olvasni, kutatni hogyan és miért ment és megy végbe a kémiai evolúció. A prebiotikus jelentőségű molekulák határfelületi adszorpciós vizsgálatánál Jedlovsky Pál tapasztalata segítette munkám, bizalma és szemléletmódja baráti beszélgetések során vitt és visz előbbre.

A racionális anyagtervezést bemutató fejezet mögött álló munka számos munkakapcsolatot takar, amelyek idővel barátságokká váltak, köszönet érte Binodnak (Binod Raj Giri), Tobiasnak (Tobias Bentz), Arisnak (Aristotelis M. Zaras) és Johannesnek (Johannes Kiecherer).

Természetesen köszönöm a bővebb családomnak és barátaimnak is. Ők, ha nem is feltétlen közvetlenül, de beszélgetések és noszogatások által juttattak előbbre, mikor esetleg feleslegesnek vagy értelmetlennek éreztem az egészet.

Ez a köszönetnyilvánítás persze nem lesz soha teljes, és előre elnézés azon sokaknak, akiket nem említettem meg név szerint, de munkájukkal szeretettükkel segítettek. Sok mindent még mindig nem tudok, de az biztosan, hogy szeretném leírni azt, hogy mindent köszönök Takács Józsefnek, Meleg Istvánnak, Schultz Jánosnak, Labádi Imrének, Tasi Gyulának, Csizmadia

Imrének, Izsák Róbertnek, Matthias Olzmannak, Martina Roeselovának, Pavel Jungwirthnek és Barbara Finnlayson-Pittsnek.

9 Hivatkozott irodalmak jegyzéke

- (1) Szóri, M. HPC Echo https://hpc.kifu.hu/sites/default/files/2021-06/HPC_Echo_2021.pdf.
- (2) Titov, A. V.; Ufimtsev, I. S.; Luehr, N.; Martinez, T. J. Generating Efficient Quantum Chemistry Codes for Novel Architectures. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (1), 213–221. <https://doi.org/10.1021/ct300321a>.
- (3) Peltzer, R. M.; Gauss, J.; Eisenstein, O.; Cascella, M. The Grignard Reaction – Unraveling a Chemical Puzzle. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (6), 2984–2994. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11829>.
- (4) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, 1989.
- (5) Jung, J.; Nishima, W.; Daniels, M.; Bascom, G.; Kobayashi, C.; Adedoyin, A.; Wall, M.; Lappala, A.; Phillips, D.; Fischer, W.; et al. Scaling Molecular Dynamics beyond 100,000 Processor Cores for Large-scale Biophysical Simulations. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40* (21), 1919–1930. <https://doi.org/10.1002/jcc.25840>.
- (6) Evans, D. J.; Holian, B. L. The Nose–Hoover Thermostat. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (8), 4069–4074. <https://doi.org/10.1063/1.449071>.
- (7) Kotdawala, R. R.; Ozgur Yazaydin, A.; Kazantzis, N.; Thompson, R. W. A Molecular Simulation Approach to the Study of Adsorption of Hydrogen Cyanide and Methyl Ethyl Ketone in Silicalite, Mordenite and Zeolite Beta Structures. *Mol. Simul.* **2007**, *33* (9–10), 843–850. <https://doi.org/10.1080/08927020701275068>.
- (8) Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79* (2), 926–935. <https://doi.org/10.1063/1.445869>.
- (9) Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (19), 8577–8593. <https://doi.org/10.1063/1.470117>.
- (10) Mezei, M. A Cavity-Biased (T, V, μ) Monte Carlo Method for the Computer Simulation of Fluids. *Mol. Phys.* **1980**, *40* (4), 901–906. <https://doi.org/10.1080/00268978000101971>.
- (11) Tian, Z.; Dai, S.; Jiang, D. en. What Can Molecular Simulation Do for Global Warming? *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2016**, *6* (2), 173–197. <https://doi.org/10.1002/wcms.1241>.
- (12) Mahoney, M. W.; Jorgensen, W. L. A Five-Site Model for Liquid Water and the Reproduction of the Density Anomaly by Rigid, Nonpolarizable Potential Functions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (20), 8910–8922. <https://doi.org/10.1063/1.481505>.
- (13) Impey, R. W.; Sprik, M.; Klein, M. L. Ionic Solvation in Nonaqueous Solvents: The Structure of Lithium Ion and Chloride in Methanol, Ammonia, and Methylamine. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109* (20), 5900–5904. <https://doi.org/10.1021/ja00254a002>.
- (14) Řezáč, J.; Hobza, P. Benchmark Calculations of Interaction Energies in Noncovalent Complexes and Their Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (9), 5038–5071. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00526>.
- (15) Tajti, A.; Szalay, P. G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Gauss, J.; Valeev, E. F.; Flowers, B. A.;

- Vázquez, J.; Stanton, J. F. HEAT: High Accuracy Extrapolated Ab Initio Thermochemistry. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121* (23), 11599–11613. <https://doi.org/10.1063/1.1811608>.
- (16) Karton, A.; Rabinovich, E.; Martin, J. M. L.; Ruscic, B. W4 Theory for Computational Thermochemistry: In Pursuit of Confident Sub-KJ/Mol Predictions. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (14). <https://doi.org/10.1063/1.2348881>.
- (17) Szori, M.; Fittschen, C.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. Allylic H-Abstraction Mechanism: The Potential Energy Surface of the Reaction of Propene with OH Radical. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2* (6), 1575–1586. <https://doi.org/10.1021/ct600140b>.
- (18) Szori, M.; Abou-Abdo, T.; Fittschen, C.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. Allylic Hydrogen Abstraction II. H-Abstraction from 1,4 Type Polyalkenes as a Model for Free Radical Trapping by Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (16), 1931. <https://doi.org/10.1039/b613048h>.
- (19) Truhlar, D. G. Basis-Set Extrapolation. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294* (1–3), 45–48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00866-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00866-5).
- (20) Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. V. Extensions to Six or More Heavy Atoms. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (7), 2598–2619. <https://doi.org/10.1063/1.470985>.
- (21) Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. VII. Use of the Minimum Population Localization Method. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (15), 6532–6542. <https://doi.org/10.1063/1.481224>.
- (22) Faragó, E. P.; Szori, M.; Owen, M. C.; Fittschen, C.; Viskolcz, B. Critical Evaluation of the Potential Energy Surface of the CH₃ + HO₂ reaction System. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (5), 054308. <https://doi.org/10.1063/1.4907014>.
- (23) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. Gaussian-2 Theory for Molecular Energies of First- and Second-Row Compounds. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (11), 7221–7230. <https://doi.org/10.1063/1.460205>.
- (24) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. Gaussian-3 (G3) Theory for Molecules Containing First and Second-Row Atoms. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (18), 7764–7776. <https://doi.org/10.1063/1.477422>.
- (25) Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. Gaussian-3 Theory Using Density Functional Geometries and Zero-Point Energies. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (16), 7650–7657. <https://doi.org/10.1063/1.478676>.
- (26) Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. Gaussian-4 Theory. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (8). <https://doi.org/10.1063/1.2436888>.
- (27) Barnes, E. C.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Frisch, M. J.; Martin, J. M. L. Unrestricted Coupled Cluster and Brueckner Doubles Variations of W1 Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (10), 2687–2693. <https://doi.org/10.1021/ct900260g>.
- (28) Feller, D. The Use of Systematic Sequences of Wave Functions for Estimating the Complete Basis Set, Full Configuration Interaction Limit in Water. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (9), 7059–7071. <https://doi.org/10.1063/1.464749>.
- (29) Helgaker, T.; Klopper, W.; Koch, H.; Noga, J. Basis-Set Convergence of Correlated Calculations on Water. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106* (23), 9639–9646. <https://doi.org/10.1063/1.473863>.

- (30) Martin, J. M. L.; de Oliveira, G. Towards Standard Methods for Benchmark Quality Ab Initio Thermochemistry—W1 and W2 Theory. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (5), 1843–1856. <https://doi.org/10.1063/1.479454>.
- (31) Feller, D.; Peterson, K. A.; Dixon, D. A. A Survey of Factors Contributing to Accurate Theoretical Predictions of Atomization Energies and Molecular Structures. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (20), 204105. <https://doi.org/10.1063/1.3008061>.
- (32) Lee, T. J.; Taylor, P. R. A Diagnostic for Determining the Quality of Single-Reference Electron Correlation Methods. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *36* (S23), 199–207. <https://doi.org/10.1002/qua.560360824>.
- (33) Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363–368. <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>.
- (34) Johnson III, R. D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 <https://cccbdb.nist.gov/>. <https://doi.org/10.18434/T47C7Z>.
- (35) Ruscic, B.; Pinzon, R. E.; Laszewski, G. von; Kodeboyina, D.; Burcat, A.; Leahy, D.; Montoy, D.; Wagner, A. F. Active Thermochemical Tables: Thermochemistry for the 21st Century. *J. Phys. Conf. Ser.* **2005**, *16*, 561–570. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/16/1/078>.
- (36) Minenkov, Y.; Bistoni, G.; Riplinger, C.; Auer, A. A.; Neese, F.; Cavallo, L. Pair Natural Orbital and Canonical Coupled Cluster Reaction Enthalpies Involving Light to Heavy Alkali and Alkaline Earth Metals: The Importance of Sub-Valence Correlation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (14), 9374–9391. <https://doi.org/10.1039/C7CP00836H>.
- (37) Wigner, E. Über Das Überschreiten von Potentialschwellen Bei Chemischen Reaktionen. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1932**, *19B* (1), 203–216. <https://doi.org/10.1515/zpch-1932-1920>.
- (38) Wentzel, G. Eine Verallgemeinerung Der Quantenbedingungen Für Die Zwecke Der Wellenmechanik. *Zeitschrift für Phys.* **1926**, *38* (6–7), 518–529. <https://doi.org/10.1007/BF01397171>.
- (39) Szóri, M.; Jójárt, B.; Izsák, R.; Szóri, K.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. Chemical Evolution of Biomolecule Building Blocks. Can Thermodynamics Explain the Accumulation of Glycine in the Prebiotic Ocean? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (16), 7449. <https://doi.org/10.1039/c0cp02687e>.
- (40) Vereecken, L.; Müller, J.-F.; Peeters, J. Low-Volatility Poly-Oxygenates in the OH-Initiated Atmospheric Oxidation of α -Pinene: Impact of Non-Traditional Peroxyl Radical Chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (38), 5241. <https://doi.org/10.1039/b708023a>.
- (41) Pólya, G. Kombinatorische Anzahlbestimmungen Für Gruppen, Graphen Und Chemische Verbindungen. *Acta Math.* **1937**, *68*, 145–254. <https://doi.org/10.1007/BF02546665>.
- (42) Kerber, A.; Laue, R.; Meringer, M.; Rücker, C. Molecules in Silico: A Graph Description of Chemical Reactions. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47* (3), 805–817. <https://doi.org/10.1021/ci600470q>.
- (43) Szori, M.; Csizmadia, I. G.; Fittschen, C.; Viskolcz, B. Theoretical Study on Reactions of HO₂ Radical with Photodissociation Products of Cl₂SO (ClSO and SO). *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (37), 9981–9987. <https://doi.org/10.1021/jp901183k>.

- (44) Das, S. K.; Chakraborty, S.; Ramakrishnan, R. Critical Benchmarking of Popular Composite Thermochemistry Models and Density Functional Approximations on a Probabilistically Pruned Benchmark Dataset of Formation Enthalpies. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154* (4), 044113. <https://doi.org/10.1063/5.0032713>.
- (45) Ramakrishnan, R.; Dral, P. O.; Rupp, M.; von Lilienfeld, O. A. Big Data Meets Quantum Chemistry Approximations: The Δ -Machine Learning Approach. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (5), 2087–2096. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00099>.
- (46) Stein, C. J.; Reiher, M. Automated Selection of Active Orbital Spaces. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12* (4), 1760–1771. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00156>.
- (47) Jasper, A. W.; Klippenstein, S. J.; Harding, L. B. Theoretical Rate Coefficients for the Reaction of Methyl Radical with Hydroperoxyl Radical and for Methylhydroperoxide Decomposition. *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32* (1), 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.05.036>.
- (48) Zhu, R.; Lin, C. The CH₃ + HO₂ Reaction: First-Principles Prediction of Its Rate Constant and Product Branching Probabilities. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (25), 6243–6248. <https://doi.org/10.1021/jp010698i>.
- (49) Feller, D. Application of Systematic Sequences of Wave Functions to the Water Dimer. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96* (8), 6104–6114. <https://doi.org/10.1063/1.462652>.
- (50) Burcat, a; Branko, R. Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with Updates from Active Thermochemical Tables. *Tech. Rep.* **2005**, ANL-05/20 (September), ANL-05/20 TAE 960. <https://doi.org/10.2172/925269>.
- (51) Berndt, T.; Kaethner, R.; Voigtländer, J.; Stratmann, F.; Pfeifle, M.; Reichle, P.; Sipilä, M.; Kulmala, M.; Olzmann, M. Kinetics of the Unimolecular Reaction of CH₂OO and the Bimolecular Reactions with the Water Monomer, Acetaldehyde and Acetone under Atmospheric Conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (30), 19862–19873. <https://doi.org/10.1039/C5CP02224J>.
- (52) Gratzfeld, D.; Olzmann, M. Gas-Phase Standard Enthalpies of Formation of Urea-Derived Compounds: A Quantum-Chemical Study. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *679*, 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.05.006>.
- (53) Spitzer, J.; Pielak, G. J.; Poolman, B. Emergence of Life: Physical Chemistry Changes the Paradigm. *Biol. Direct* **2015**, *10* (1), 33. <https://doi.org/10.1186/s13062-015-0060-y>.
- (54) Sandford, S. A.; Nuevo, M.; Bera, P. P.; Lee, T. J. Prebiotic Astrochemistry and the Formation of Molecules of Astrobiological Interest in Interstellar Clouds and Protostellar Disks. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (11), 4616–4659. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00560>.
- (55) Lal, A. K. Origin of Life. *Astrophys. Space Sci.* **2008**, *317* (3–4), 267–278. <https://doi.org/10.1007/s10509-008-9876-6>.
- (56) Bada, J. L. PERCEPTIONS OF SCIENCE: Prebiotic Soup--Revisiting the Miller Experiment. *Science (80-.)* **2003**, *300* (5620), 745–746. <https://doi.org/10.1126/science.1085145>.
- (57) Allwood, A. C.; Walter, M. R.; Kamber, B. S.; Marshall, C. P.; Burch, I. W. Stromatolite Reef from the Early Archaean Era of Australia. *Nature* **2006**, *441* (7094), 714–718. <https://doi.org/10.1038/nature04764>.
- (58) Pascal, R.; Boiteau, L.; Forterre, P.; Gargaud, M.; Lazcano, A.; Lopez-Garcia, P.; Maurel,

- M.-C.; Moreira, D.; Pereto, J.; Prieur, D.; et al. 5. Prebiotic Chemistry – Biochemistry – Emergence of Life (4.4–2 Ga). *Earth. Moon. Planets* **2006**, *98* (1–4), 153–203. <https://doi.org/10.1007/s11038-006-9089-3>.
- (59) Miller, S. L. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* (80-.). **1953**, *117* (3046), 528–529. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>.
- (60) Johnson, A. P.; Cleaves, H. J.; Dworkin, J. P.; Glavin, D. P.; Lazcano, A.; Bada, J. L. The Miller Volcanic Spark Discharge Experiment. *Science* (80-.). **2008**, *322* (5900), 404–404. <https://doi.org/10.1126/science.1161527>.
- (61) *Origins: Genesis, Evolution and Diversity of Life (Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology, 6)*; Seckbach, J., Ed.; Springer, 2004.
- (62) Ruiz-Bermejo, M.; de la Fuente, J. L.; Pérez-Fernández, C.; Mateo-Martí, E. A Comprehensive Review of HCN-Derived Polymers. *Processes* **2021**, *9* (4), 597. <https://doi.org/10.3390/pr9040597>.
- (63) Roy, D.; Najafian, K.; von Rague Schleyer, P. Chemical Evolution: The Mechanism of the Formation of Adenine under Prebiotic Conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (44), 17272–17277. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708434104>.
- (64) Adande, G. R.; Woolf, N. J.; Ziurys, L. M. Observations of Interstellar Formamide: Availability of a Prebiotic Precursor in the Galactic Habitable Zone. *Astrobiology* **2013**, *13* (5), 439–453. <https://doi.org/10.1089/ast.2012.0912>.
- (65) McGuire, B. A. 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2018**, *239* (2), 17. <https://doi.org/10.3847/1538-4365/aae5d2>.
- (66) Frenkel-Pinter, M.; Samanta, M.; Ashkenasy, G.; Leman, L. J. Prebiotic Peptides: Molecular Hubs in the Origin of Life. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (11), 4707–4765. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00664>.
- (67) Vinogradoff, V.; Duvernay, F.; Danger, G.; Theulé, P.; Borget, F.; Chiavassa, T. Formaldehyde and Methylamine Reactivity in Interstellar Ice Analogues as a Source of Molecular Complexity at Low Temperature. *Astron. Astrophys.* **2013**, *549*, A40. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201219974>.
- (68) Lee, C.-W.; Kim, J.-K.; Moon, E.-S.; Minh, Y. C.; Kang, H. FORMATION OF GLYCINE ON ULTRAVIOLET-IRRADIATED INTERSTELLAR ICE-ANALOG FILMS AND IMPLICATIONS FOR INTERSTELLAR AMINO ACIDS. *Astrophys. J.* **2009**, *697* (1), 428–435. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/697/1/428>.
- (69) Bossa, J.-B.; Duvernay, F.; Theulé, P.; Borget, F.; D’Hendecourt, L.; Chiavassa, T. Methylammonium Methylcarbamate Thermal Formation in Interstellar Ice Analogs: A Glycine Salt Precursor in Protostellar Environments. *Astron. Astrophys.* **2009**, *506* (2), 601–608. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912850>.
- (70) Aponte, J. C.; Elsila, J. E.; Glavin, D. P.; Milam, S. N.; Charnley, S. B.; Dworkin, J. P. Pathways to Meteoritic Glycine and Methylamine. *ACS Earth Sp. Chem.* **2017**, *1* (1), 3–13. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.6b00014>.
- (71) JUNGCLAUS, G.; CRONIN, J. R.; MOORE, C. B.; YUEN, G. U. Aliphatic Amines in the Murchison Meteorite. *Nature* **1976**, *261* (5556), 126–128. <https://doi.org/10.1038/261126a0>.

- (72) Pizzarello, S.; Holmes, W. Nitrogen-Containing Compounds in Two CR2 Meteorites: 15N Composition, Molecular Distribution and Precursor Molecules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, *73* (7), 2150–2162. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.022>.
- (73) Aponte, J. C.; Dworkin, J. P.; Elsila, J. E. Indigenous Aliphatic Amines in the Aqueously Altered Orgueil Meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.* **2015**, *50* (10), 1733–1749. <https://doi.org/10.1111/maps.12507>.
- (74) Szentirmai, V.; Szóri, M.; Picaud, S.; Jedlovszky, P. Adsorption of Methylamine at the Surface of Ice. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (41), 23480–23489. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05863>.
- (75) Horváth, R. A.; Hantal, G.; Picaud, S.; Szóri, M.; Jedlovszky, P. Adsorption of Methylamine on Amorphous Ice under Interstellar Conditions. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (13), 3398–3412. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b01591>.
- (76) Aston, J. G.; Siller, C. W.; Messerly, G. H. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds. III. Methylamine from 11.5°K. to the Boiling Point. Heat of Vaporization and Vapor Pressure. The Entropy from Molecular Data. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59* (9), 1743–1751. <https://doi.org/10.1021/ja01288a054>.
- (77) Ehrenfreund, P.; Charnley, S. B. Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2000**, *38* (1), 427–483. <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.38.1.427>.
- (78) Ioppolo, S.; Fedoseev, G.; Chuang, K.-J.; Cuppen, H. M.; Clements, A. R.; Jin, M.; Garrod, R. T.; Qasim, D.; Kofman, V.; van Dishoeck, E. F.; et al. A Non-Energetic Mechanism for Glycine Formation in the Interstellar Medium. *Nat. Astron.* **2021**, *5* (2), 197–205. <https://doi.org/10.1038/s41550-020-01249-0>.
- (79) Altwegg, K.; Balsiger, H.; Bar-Nun, A.; Berthelier, J.-J.; Bieler, A.; Bochsler, P.; Briois, C.; Calmonte, U.; Combi, M. R.; Cottin, H.; et al. Prebiotic Chemicals—Amino Acid and Phosphorus—in the Coma of Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Sci. Adv.* **2016**, *2* (5), e1600285. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600285>.
- (80) Szóri, M.; Jedlovszky, P. Adsorption of HCN at the Surface of Ice: A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (7), 3599–3609. <https://doi.org/10.1021/jp4110954>.
- (81) Li, Q.; Wang, X.; Cheng, J.; Li, W.; Gong, B.; Sun, J. Theoretical Study on the Interplay of Hydrogen Bonds in the Trimers Involving HCN and Water. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109* (6), 1396–1402. <https://doi.org/10.1002/qua.21958>.
- (82) HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147* (1–2), 381–394. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>.
- (83) Marín-Yaseli, M. R.; González-Toril, E.; Ruiz-Bermejo, M. Reactivity of Cyanide at Water-Ice Interfaces: Implications for the Search for Organics on Icy Worlds. *Front. Astron. Sp. Sci.* **2020**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fspas.2020.519017>.
- (84) Fábrián, B.; Szóri, M.; Jedlovszky, P. Floating Patches of HCN at the Surface of Their Aqueous Solutions – Can They Make “HCN World” Plausible? *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (37), 21469–21482. <https://doi.org/10.1021/jp505978p>.

- (85) Das, T.; Ghule, S.; Vanka, K. Insights Into the Origin of Life: Did It Begin from HCN and H₂O? *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5* (9), 1532–1540. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00520>.
- (86) Villafañe-Barajas, S. A.; Colín-García, M.; Negrón-Mendoza, A.; Ruiz-Bermejo, M. An Experimental Study of the Thermolysis of Hydrogen Cyanide: The Role of Hydrothermal Systems in Chemical Evolution. *Int. J. Astrobiol.* **2020**, *19* (5), 369–378. <https://doi.org/10.1017/S1473550420000142>.
- (87) Villafañe-Barajas, S. A.; Ruiz-Bermejo, M.; Rayo-Pizarroso, P.; Colín-García, M. Characterization of HCN-Derived Thermal Polymer: Implications for Chemical Evolution. *Processes* **2020**, *8* (8), 968. <https://doi.org/10.3390/pr8080968>.
- (88) Stephan, S.; Hasse, H. Enrichment at Vapour–Liquid Interfaces of Mixtures: Establishing a Link between Nanoscopic and Macroscopic Properties. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2020**, *39* (3), 319–349. <https://doi.org/10.1080/0144235X.2020.1777705>.
- (89) Pártay, L. B.; Hantal, G.; Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. A New Method for Determining the Interfacial Molecules and Characterizing the Surface Roughness in Computer Simulations. Application to the Liquid–Vapor Interface of Water. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (6), 945–956. <https://doi.org/10.1002/jcc.20852>.
- (90) Fujii, H.; Matsumoto, T.; Ueda, T.; Nogi, K. A New Method for Simultaneous Measurement of Surface Tension and Viscosity. *J. Mater. Sci.* **2005**, *40* (9–10), 2161–2166. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1926-7>.
- (91) Coates, J. E.; Davies, R. H. 246. Studies on Hydrogen Cyanide. Part XVIII. Some Physical Properties of Anhydrous Hydrogen Cyanide. *J. Chem. Soc.* **1950**, 1194. <https://doi.org/10.1039/jr9500001194>.
- (92) Chowdhary, J.; Ladanyi, B. M. Surface Fluctuations at the Liquid-Liquid Interface. *Phys. Rev. E* **2008**, *77*, 031609. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.77.031609>.
- (93) International Energy Agency. Key World Energy Statistics <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables?country=WORLD&energy=Balances&year=2018>.
- (94) Hickel, J.; Kallis, G. Is Green Growth Possible? *New Polit. Econ.* **2020**, *25* (4), 469–486. <https://doi.org/10.1080/13563467.2019.1598964>.
- (95) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, 2000.
- (96) Hall, D. Pollution Export as State and Corporate Strategy: Japan in the 1970s. *Rev. Int. Polit. Econ.* **2009**, *16* (2), 260–283. <https://doi.org/10.1080/09692290802341173>.
- (97) Shen, M.; Ren, M.; Wang, Y.; Shen, F.; Du, R.; Quan, L.; Wei, Y.; Zhang, T.; Li, J.; Yan, G.; et al. Identifying Dust as the Dominant Source of Exposure to Heavy Metals for Residents around Battery Factories in the Battery Industrial Capital of China. *Sci. Total Environ.* **2021**, *765*, 144375. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144375>.
- (98) Sheldon, R. A. The E Factor: Fifteen Years On. *Green Chem.* **2007**, *9* (12), 1273. <https://doi.org/10.1039/b713736m>.
- (99) NASA <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle/page3.php>.
- (100) Butch, C.; Cope, E. D.; Pollet, P.; Gelbaum, L.; Krishnamurthy, R.; Liotta, C. L. Production of Tartrates by Cyanide-Mediated Dimerization of Glyoxylate: A Potential Abiotic Pathway to the Citric Acid Cycle. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (36), 13440–13445. <https://doi.org/10.1021/ja405103r>.

- (101) Furukawa, Y.; Chikaraishi, Y.; Ohkouchi, N.; Ogawa, N. O.; Glavin, D. P.; Dworkin, J. P.; Abe, C.; Nakamura, T. Extraterrestrial Ribose and Other Sugars in Primitive Meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116* (49), 24440–24445. <https://doi.org/10.1073/pnas.1907169116>.
- (102) Song, H.; Quinton, K.; Peng, Z.; Zhao, H.; Ladommatos, N. Effects of Oxygen Content of Fuels on Combustion and Emissions of Diesel Engines. *Energies* **2016**, *9* (1), 28. <https://doi.org/10.3390/en9010028>.
- (103) Liu, C.; Lin, J.; Cao, H.; Zhang, Y.; Sun, Z. Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries in View of Lithium Recovery: A Critical Review. *J. Clean. Prod.* **2019**, *228*, 801–813. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.304>.
- (104) No Title <https://www.nsenergybusiness.com/news/fossil-fuels-energy-mix-2040/#>.
- (105) Sarathy, S. M.; Farooq, A.; Kalghatgi, G. T. Recent Progress in Gasoline Surrogate Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2018, pp 67–108. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.09.004>.
- (106) Pitz, W. J.; Mueller, C. J. Recent Progress in the Development of Diesel Surrogate Fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2011**, *37* (3), 330–350. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.004>.
- (107) Zhang, C.; Hui, X.; Lin, Y.; Sung, C. J. Recent Development in Studies of Alternative Jet Fuel Combustion: Progress, Challenges, and Opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016, pp 120–138. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.056>.
- (108) Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V. Rate Constants for OH with Selected Large Alkanes: Shock-Tube Measurements and an Improved Group Scheme. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (17), 5047–5060. <https://doi.org/10.1021/jp810987u>.
- (109) Kwok, E. S. C.; Atkinson, R. Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship: An Update. *Atmos. Environ.* **1995**, *29* (14), 1685–1695. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00069-B](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00069-B).
- (110) Khaled, F.; Giri, B. R.; Szori, M.; Viskolcz, B.; Farooq, A. An Experimental and Theoretical Study on the Kinetic Isotope Effect of C₂H₆ and C₂D₆ Reaction with OH. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *641*, 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.057>.
- (111) Bott, J. F.; Cohen, N. A Shock Tube Study of the Reactions of the Hydroxyl Radical with Several Combustion Species. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23* (12), 1075–1094. <https://doi.org/10.1002/kin.550231203>.
- (112) Brooke Koffend, J.; Cohen, N. Shock Tube Study of OH Reactions with Linear Hydrocarbons near 1100 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28* (2), 79–87. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1996\)28:2<79::AID-KIN2>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:2<79::AID-KIN2>3.0.CO;2-I).
- (113) Krasnoperov, L. N.; Michael, J. V. Shock Tube Studies Using a Novel Multipass Absorption Cell: Rate Constant Results for OH + H₂ and OH + C₂H₆. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108* (26), 5643–5648. <https://doi.org/10.1021/jp040186e>.
- (114) Tully, F. P.; Droege, A. T.; Koszykowski, M. L.; Melius, C. F. Hydrogen-Atom Abstraction from Alkanes by OH. 2. Ethane. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (4), 691–698. <https://doi.org/10.1021/j100276a042>.
- (115) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin,

- M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume II - Gas Phase Reactions of Organic Species. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, *6* (11), 3625–4055. <https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>.
- (116) Sharkey, P.; Smith, I. W. M. Kinetics of Elementary Reactions at Low Temperatures: Rate Constants for the Reactions of OH with HCl ($298 \geq T/K \geq 138$), CH₄ ($298 \geq T/K \geq 178$) and C₂H₆ ($298 \geq T/K \geq 138$). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89* (4), 631–638. <https://doi.org/10.1039/FT9938900631>.
- (117) Talukdar, R. K.; Mellouki, A.; Gierczak, T.; Barone, S.; Chiang, S. -Y.; Ravishankara, A. R. Kinetics of the Reactions of OH with Alkanes. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, *26* (10), 973–990. <https://doi.org/10.1002/kin.550261003>.
- (118) Crowley, J. N.; Campuzano-Jost, P.; Moortgat, G. K. Temperature Dependent Rate Constants for the Gas-Phase Reaction between OH and CH₃OCl. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (9), 3601–3606. <https://doi.org/10.1021/jp953018i>.
- (119) Donahue, N. M.; Anderson, J. G.; Demerjian, K. L. New Rate Constants for Ten OH Alkane Reactions from 300 to 400 K: An Assessment of Accuracy. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (18), 3121–3126. <https://doi.org/10.1021/jp980532q>.
- (120) Melissas, V. S.; Truhlar, D. G. Interpolated Variational Transition-State Theory and Semiclassical Tunneling Calculations of the Rate Constant of the Reaction OH + C₂H₆ at 200–3000 K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (3), 875–886. <https://doi.org/10.1021/j100054a023>.
- (121) Somnitz, H. Quantum Chemical and Dynamical Characterisation of the Reaction OH + SO₂ \rightleftharpoons HOSO₂ over an Extended Range of Temperature and Pressure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (14), 3844–3851. <https://doi.org/10.1039/b317055a>.
- (122) Ackermann, L.; Hippler, H.; Pagsberg, P.; Reihs, C.; Troe, J. Pulse Radiolysis, Flash-Photolysis, and Shock Wave Study of the Recombination Hydrogen Atom + Benzyl. Fwdarw. Toluene at 300 and 1300–1650 K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (13), 5247–5251. <https://doi.org/10.1021/j100376a015>.
- (123) Herzler, J.; Frank, P. High Temperature Reactions of Phenylacetylene. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1992**, *96* (10), 1333–1338. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19920961003>.
- (124) Kumaran, S. S.; Su, M. C.; Lim, K. P.; Michael, J. V. The Thermal Decomposition of C₂H₅I. *Symp. Combust.* **1996**, *26* (1), 605–611. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80266-9](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80266-9).
- (125) Kunz, A.; Roth, P. A High Temperature Study of the Reaction SiH₄+H \rightleftharpoons SiH₃+H₂. *Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chem. Chem. Phys.* **1998**, *102* (1), 73–78. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19981020109>.
- (126) Friedrichs, G.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. Direct Measurements of the Reaction H + CH₂O \rightarrow H₂ + HCO behind Shock Waves by Means of Vis-UV Detection of Formaldehyde. *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34* (6), 374–386. <https://doi.org/10.1002/kin.10059>.
- (127) Erratum: “Direct Measurements of the Reaction H + CH₂O \rightarrow H₂ + HCO behind Shock Waves by Means of V-UV Detection of Formaldehyde”, (*Int J Chem Kinet*, (2002) 34 (374)). *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34* (9), 568. <https://doi.org/10.1002/kin.10085>.
- (128) Takahashi, K.; Yamamoto, O.; Inomata, T.; Kogoma, M. Shock-Tube Studies on the Reactions of Dimethyl Ether with Oxygen and Hydrogen Atoms. *Int. J. Chem. Kinet.* **2007**, *39* (2), 97–108. <https://doi.org/10.1002/kin.20225>.

- (129) Bentz, T.; Giri, B. R.; Hippler, H.; Olzmann, M.; Striebel, F.; Szöri, M. Reaction of Hydrogen Atoms with Propyne at High Temperatures: An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (19), 3812–3818. <https://doi.org/10.1021/jp070833c>.
- (130) Miyoshi, A.; Yamauchi, N.; Kosaka, K.; Koshi, M.; Matsui, H. Two-Channel Thermal Unimolecular Decomposition of Alkyl Iodides. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (1), 46–53. <https://doi.org/10.1021/jp982915u>.
- (131) Bentz, T.; Szöri, M.; Viskolcz, B.; Olzmann, M. Pyrolysis of Ethyl Iodide as Hydrogen Atom Source: Kinetics and Mechanism in the Temperature Range 950–1200 K. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2011**, *225* (9–10), 1117–1128. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0178>.
- (132) Varga, T.; Zsély, I. G.; Turányi, T.; Bentz, T.; Olzmann, M. Kinetic Analysis of Ethyl Iodide Pyrolysis Based on Shock Tube Measurements. *Int. J. Chem. Kinet.* **2014**, *46* (6), 295–304. <https://doi.org/10.1002/kin.20829>.
- (133) Baulch, D. L.; Bowman, C. T.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Just, T.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Stocker, D.; Troe, J.; Tsang, W.; et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34* (3), 757–1397. <https://doi.org/10.1063/1.1748524>.
- (134) Baulch, D.; Duxbury, J.; Grant, S. J.; Montague, D. C. *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions Volume 4 Homogeneous Gas Phase Reactions of Halogen- and Cyanide-Containing Species*; 1981; Vol. 10.
- (135) Good, D. A.; Francisco, J. S.; Jain, A. K.; Wuebbles, D. J. Lifetimes and Global Warming Potentials for Dimethyl Ether and for Fluorinated Ethers: CH₃OCF₃ (E143a), CHF₂OCHF₂ (E134), CHF₂OCF₃ (E125). *J. Geophys. Res. Atmos.* **1998**, *103* (D21), 28181–28186. <https://doi.org/10.1029/98JD01880>.
- (136) Arif, M.; Dellinger, B.; Taylor, P. H. Rate Coefficients of Hydroxyl Radical Reaction with Dimethyl Ether and Methyl Tert -Butyl Ether over an Extended Temperature Range. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (13), 2436–2441. <https://doi.org/10.1021/jp963119w>.
- (137) Bonard, A.; Daële, V.; Delfau, J.-L.; Vovelle, C. Kinetics of OH Radical Reactions with Methane in the Temperature Range 295–660 K and with Dimethyl Ether and Methyl-Tert -Butyl Ether in the Temperature Range 295–618 K. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (17), 4384–4389. <https://doi.org/10.1021/jp012425t>.
- (138) Tully, F. P.; Droege, A. T. Kinetics of the Reactions of the Hydroxyl Radical with Dimethyl Ether and Diethyl Ether. *Int. J. Chem. Kinet.* **1987**, *19* (3), 251–259. <https://doi.org/10.1002/kin.550190308>.
- (139) Cook, R. D.; Davidson, D. F.; Hanson, R. K. High-Temperature Shock Tube Measurements of Dimethyl Ether Decomposition and the Reaction of Dimethyl Ether with OH. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (37), 9974–9980. <https://doi.org/10.1021/jp902403n>.
- (140) Nelson, L.; Rattigan, O.; Neavyn, R.; Sidebottom, H.; Treacy, J.; Nielsen, O. J. Absolute and Relative Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms with a Series of Aliphatic Alcohols and Ethers at 298 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22* (11), 1111–1126. <https://doi.org/10.1002/kin.550221102>.
- (141) Wallington, T. J.; Kurylo, M. J. Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigation of the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with a Series of Aliphatic Ketones over the Temperature Range 240–440 K. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (19), 5050–5054. <https://doi.org/10.1021/j100303a033>.

- (142) DeMore, W. B.; Bayes, K. D. Rate Constants for the Reactions of Hydroxyl Radical with Several Alkanes, Cycloalkanes, and Dimethyl Ether. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (15), 2649–2654. <https://doi.org/10.1021/jp983273d>.
- (143) Tranter, R. S.; Walker, R. W. Rate Constants for the Reactions of H Atoms and OH Radicals with Ethers at 753 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (21), 4722–4732. <https://doi.org/10.1039/b105462g>.
- (144) Wallington, T. J.; Andino, J. M.; Skewes, L. M.; Siegl, W. O.; Japar, S. M. Kinetics of the Reaction of OH Radicals with a Series of Ethers under Simulated Atmospheric Conditions at 295 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21* (11), 993–1001. <https://doi.org/10.1002/kin.550211103>.
- (145) Mellouki, A.; Teton, S.; Le Bras, G. Kinetics of OH Radical Reactions with a Series of Ethers. *Int. J. Chem. Kinet.* **1995**, *27* (8), 791–805. <https://doi.org/10.1002/kin.550270806>.
- (146) Atadınç, F.; Selçuki, C.; Sari, L.; Aviyente, V. Theoretical Study of Hydrogen Abstraction from Dimethyl Ether and Methyl Tert-Butyl Ether by Hydroxyl Radical. Electronic Supplementary Information (ESI) Available: Optimized Structural Parameters, Energies, Zero Point Energies and Dipole Moments for Reactants. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (10), 1797–1806. <https://doi.org/10.1039/b109970c>.
- (147) Good, D. A.; Francisco, J. S. Tropospheric Oxidation Mechanism of Dimethyl Ether and Methyl Formate. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (6), 1171–1185. <https://doi.org/10.1021/jp9919718>.
- (148) Bottoni, A. Reactions between the OH· Radical and Oxygen-Containing Atmospheric Pollutants: A Theoretical Description. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, *542* (1–3), 123–137. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(00\)00827-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00827-7).
- (149) El-Nahas, A. M.; Uchamaru, T.; Sugie, M.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A. Hydrogen Abstraction from Dimethyl Ether (DME) and Dimethyl Sulfide (DMS) by OH Radical: A Computational Study. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2005**, *722* (1–3), 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.12.013>.
- (150) Zavala-Oseguera, C.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Merino, G.; Galano, A. OH Radical Gas Phase Reactions with Aliphatic Ethers: A Variational Transition State Theory Study. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (50), 13913–13920. <https://doi.org/10.1021/jp906144d>.
- (151) Zhou, C.-W.; Simmie, J. M.; Curran, H. J. An Ab Initio/Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Study of the Hydrogen-Abstraction Reactions of Methyl Ethers, H₃COCH₃-x(CH₃)_x, x = 0–2, by ·OH; Mechanism and Kinetics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (26), 7221. <https://doi.org/10.1039/c002911d>.
- (152) Wu, J.; Liu, J.; Li, Z.; Sun, C. Dual-Level Direct Dynamics Studies for the Reactions of CH₃OCH₃ and CF₃OCH₃ with the OH Radical. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (24), 10986–10995. <https://doi.org/10.1063/1.1575197>.
- (153) Ogura, T.; Miyoshi, A.; Koshi, M. Rate Coefficients of H-Atom Abstraction from Ethers and Isomerization of Alkoxyalkylperoxy Radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (37), 5133. <https://doi.org/10.1039/b706388a>.
- (154) Bänisch, C.; Kiecherer, J.; Szöri, M.; Olzmann, M. Reaction of Dimethyl Ether with Hydroxyl Radicals: Kinetic Isotope Effect and Prereactive Complex Formation. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (35), 8343–8351. <https://doi.org/10.1021/jp405724a>.
- (155) Good, D. A.; Francisco, J. S. Heat of Formation of CH₃OCH₂ Radical. *Chem. Phys. Lett.*

- 1997, 266 (5–6), 512–514. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00034-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00034-1).
- (156) Demore, W. B.; Margitan, J. J.; Molina, M. J.; Watson, R. T.; Golden, D. M.; Hampson, R. F.; Kurylo, M. J.; Howard, C. J.; Ravishankara, a R. Tables of Rate Constants Extracted Fromchemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation Number 7. *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, *17* (10), 1135–1151. <https://doi.org/10.1002/kin.550171010>.
- (157) Sumathi, R.; Green, Jr., W. H. Oxygenate, Oxyalkyl and Alkoxy carbonyl Thermochemistry and Rates for Hydrogen Abstraction from Oxygenates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (16), 3402–3417. <https://doi.org/10.1039/B307050F>.
- (158) Tran, L. S.; Sirjean, B.; Glaude, P.-A.; Fournet, R.; Battin-Leclerc, F. Progress in Detailed Kinetic Modeling of the Combustion of Oxygenated Components of Biofuels. *Energy* **2012**, *43* (1), 4–18. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.11.013>.
- (159) Buda, F.; Bounaceur, R.; Warth, V.; Glaude, P. A.; Fournet, R.; Battin-Leclerc, F. Progress toward a Unified Detailed Kinetic Model for the Autoignition of Alkanes from C4 to C10 between 600 and 1200 K. *Combust. Flame* **2005**, *142* (1–2), 170–186. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.03.005>.
- (160) Hakka, M. H.; Glaude, P.-A.; Herbinet, O.; Battin-Leclerc, F. Experimental Study of the Oxidation of Large Surrogates for Diesel and Biodiesel Fuels. *Combust. Flame* **2009**, *156* (11), 2129–2144. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.06.003>.
- (161) Minetti, R.; Carlier, M.; Ribaucour, M.; Therssen, E.; Sochet, L. R. A Rapid Compression Machine Investigation of Oxidation and Auto-Ignition of n-Heptane: Measurements and Modeling. *Combust. Flame* **1995**, *102* (3), 298–309. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00236-L](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00236-L).
- (162) Herbinet, O.; Husson, B.; Serinyel, Z.; Cord, M.; Warth, V.; Fournet, R.; Glaude, P.-A.; Sirjean, B.; Battin-Leclerc, F.; Wang, Z.; et al. Experimental and Modeling Investigation of the Low-Temperature Oxidation of n-Heptane. *Combust. Flame* **2012**, *159* (12), 3455–3471. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.07.008>.
- (163) Simmie, J. M. Kinetics and Thermochemistry of 2,5-Dimethyltetrahydrofuran and Related Oxolanes: Next Next-Generation Biofuels. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (18), 4528–4538. <https://doi.org/10.1021/jp301870w>.
- (164) Verdicchio, M.; Sirjean, B.; Tran, L. S.; Glaude, P.-A.; Battin-Leclerc, F. Unimolecular Decomposition of Tetrahydrofuran: Carbene vs. Diradical Pathways. *Proc. Combust. Inst.* **2015**, *35* (1), 533–541. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.08.015>.
- (165) Klute, C. H.; Walters, W. D. The Thermal Decomposition of Tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (3), 506–511. <https://doi.org/10.1021/ja01207a045>.
- (166) Lifshitz, A.; Bidani, M.; Bidani, S. Thermal Reactions of Cyclic Ethers at High Temperatures. Part 3. Pyrolysis of Tetrahydrofuran behind Reflected Shocks. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (15), 3422–3429. <https://doi.org/10.1021/j100406a024>.
- (167) McDonald, G.; Lodge, N. M.; Walters, W. D. The Effect of Added Gases upon the Thermal Decomposition of Tetrahydrofuran 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (4), 1757–1760. <https://doi.org/10.1021/ja01148a094>.
- (168) Dagaut, P.; Mcguinness, M.; Simmie, J. M.; Cathonnet, M. The Ignition and Oxidation of Tetrahydrofuran: Experiments and Kinetic Modeling. *Combust. Sci. Technol.* **1998**, *135* (1–6), 3–29. <https://doi.org/10.1080/00102209808924147>.

- (169) Tran, L.-S.; Verdicchio, M.; Monge, F.; Martin, R. C.; Bounaceur, R.; Sirjean, B.; Glaude, P.-A.; Alzueta, M. U.; Battin-Leclerc, F. An Experimental and Modeling Study of the Combustion of Tetrahydrofuran. *Combust. Flame* **2015**, *162* (5), 1899–1918. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.12.010>.
- (170) Molera, M. J.; Couto, A.; Garcia-Dominguez, J. A. Gas Phase Oxidation of Tetrahydrofuran. *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20* (9), 673–685. <https://doi.org/10.1002/kin.550200902>.
- (171) Kasper, T.; Lucassen, A.; Jasper, A. W.; Li, W.; Westmoreland, P. R.; Kohse-Höinghaus, K.; Yang, B.; Wang, J.; Cool, T. A.; Hansen, N. Identification of Tetrahydrofuran Reaction Pathways in Premixed Flames. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2011**, *225* (11–12), 1237–1270. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0163>.
- (172) Uygun, Y.; Ishihara, S.; Olivier, H. A High Pressure Ignition Delay Time Study of 2-Methylfuran and Tetrahydrofuran in Shock Tubes. *Combust. Flame* **2014**, *161* (10), 2519–2530. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.04.004>.
- (173) Giri, B. R.; Khaled, F.; Szőri, M.; Viskolcz, B.; Farooq, A. An Experimental and Theoretical Kinetic Study of the Reaction of OH Radicals with Tetrahydrofuran. *Proc. Combust. Inst.* **2017**, *36* (1), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.016>.
- (174) Illés, Á.; Rózsa, Z. B.; Thangaraj, R.; Décsiné Gombos, E.; Dóbbé, S.; Giri, B. R.; Szőri, M. An Experimental and Theoretical Kinetic Study of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Tetrahydrofuran and Two Deuterated Tetrahydrofurans. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *776*, 138698. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138698>.
- (175) Pell, A. S.; Pilcher, G. Measurements of Heats of Combustion by Flame Calorimetry. Part 3.—Ethylene Oxide, Trimethylene Oxide, Tetrahydrofuran and Tetrahydropy. *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 71–77. <https://doi.org/10.1039/TF9656100071>.
- (176) Klippenstein, S. J.; Harding, L. B.; Ruscic, B. Ab Initio Computations and Active Thermochemical Tables Hand in Hand: Heats of Formation of Core Combustion Species. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (35), 6580–6602. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05945>.
- (177) Feller, D.; Franz, J. A. A Theoretical Determination of the Heats of Formation of Furan, Tetrahydrofuran, THF-2-Yl, and THF-3-Yl. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (39), 9017–9025. <https://doi.org/10.1021/jp001972w>.
- (178) Auzmendi-Murua, I.; Bozzelli, J. W. Thermochemical Properties and Bond Dissociation Enthalpies of 3- to 5-Member Ring Cyclic Ether Hydroperoxides, Alcohols, and Peroxy Radicals: Cyclic Ether Radical + 3 O₂ Reaction Thermochemistry. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (17), 3147–3167. <https://doi.org/10.1021/jp412590g>.
- (179) Tasi, G.; Izsák, R.; Matisz, G.; Császár, A. G.; Kállay, M.; Ruscic, B.; Stanton, J. F. The Origin of Systematic Error in the Standard Enthalpies of Formation of Hydrocarbons Computed via Atomization Schemes. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (8), 1664–1667. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600224>.
- (180) Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Westmoreland, P. R.; Dryer, F. L.; Chaos, M.; Osswald, P.; Kohse-Höinghaus, K.; Cool, T. A.; Wang, J.; Yang, B.; et al. A Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism for Oxidation of Four Small Alkyl Esters in Laminar Premixed Flames. *Proc. Combust. Inst.* **2009**, *32* (1), 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.106>.
- (181) Dooley, S.; Burke, M. P.; Chaos, M.; Stein, Y.; Dryer, F. L.; Zhukov, V. P.; Finch, O.; Simmie, J. M.; Curran, H. J. Methyl Formate Oxidation: Speciation Data, Laminar Burning

- Velocities, Ignition Delay Times, and a Validated Chemical Kinetic Model. *Int. J. Chem. Kinet.* **2010**, *42* (9), 527–549. <https://doi.org/10.1002/kin.20512>.
- (182) Dooley, S.; Dryer, F. L.; Yang, B.; Wang, J.; Cool, T. A.; Kasper, T.; Hansen, N. An Experimental and Kinetic Modeling Study of Methyl Formate Low-Pressure Flames. *Combust. Flame* **2011**, *158* (4), 732–741. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.11.003>.
- (183) Vranckx, S.; Beeckmann, J.; Kopp, W. A.; Lee, C.; Cai, L.; Chakravarty, H. K.; Olivier, H.; Leonhard, K.; Pitsch, H.; Fernandes, R. X. An Experimental and Kinetic Modelling Study of N-Butyl Formate Combustion. *Combust. Flame* **2013**, *160* (12), 2680–2692. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.06.012>.
- (184) Zaras, A. M.; Szőri, M.; Thion, S.; Van Cauwenberghe, P.; Deguillaume, F.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Dagaut, P. A Chemical Kinetic Investigation on Butyl Formate Oxidation: Ab Initio Calculations and Experiments in a Jet-Stirred Reactor. *Energy & Fuels* **2017**, *31* (6), 6194–6205. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00686>.
- (185) El-Nahas, A. M.; Navarro, M. V.; Simmie, J. M.; Bozzelli, J. W.; Curran, H. J.; Dooley, S.; Metcalfe, W. Enthalpies of Formation, Bond Dissociation Energies and Reaction Paths for the Decomposition of Model Biofuels: Ethyl Propanoate and Methyl Butanoate †. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (19), 3727–3739. <https://doi.org/10.1021/jp067413s>.
- (186) Wiberg, K. B.; Waldron, R. F. Lactones. 2. Enthalpies of Hydrolysis, Reduction, and Formation of the C4–C13 Monocyclic Lactones. Strain Energies and Conformations. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (20), 7697–7705. <https://doi.org/10.1021/ja00020a036>.
- (187) Le Calvé, S.; Le Bras, G.; Mellouki, A. Temperature Dependence for the Rate Coefficients of the Reactions of the OH Radical with a Series of Formates. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (30), 5489–5493. <https://doi.org/10.1021/jp970554x>.
- (188) Peukert, S. L.; Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V. High Temperature Shock Tube and Theoretical Studies on the Thermal Decomposition of Dimethyl Carbonate and Its Bimolecular Reactions with H and D-Atoms. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (18), 3718–3728. <https://doi.org/10.1021/jp312643k>.
- (189) Peukert, S. L.; Sivaramakrishnan, R.; Michael, J. V. High Temperature Shock Tube Studies on the Thermal Decomposition of O₃ and the Reaction of Dimethyl Carbonate with O-Atoms. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (18), 3729–3738. <https://doi.org/10.1021/jp400613p>.
- (190) Glaude, P. A.; Pitz, W. J.; Thomson, M. J. Chemical Kinetic Modeling of Dimethyl Carbonate in an Opposed-Flow Diffusion Flame. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, *30* (1), 1111–1118. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.08.096>.
- (191) Khaled, F.; Giri, B. R.; Szori, M.; Mai, T. V. T.; Huynh, L. K.; Farooq, A. A Combined High-Temperature Experimental and Theoretical Kinetic Study of the Reaction of Dimethyl Carbonate with OH Radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (10), 7147–7157. <https://doi.org/10.1039/c6cp07318b>.
- (192) Reddy, S. K.; Balasubramanian, S. Liquid Dimethyl Carbonate: A Quantum Chemical and Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (51), 14892–14902. <https://doi.org/10.1021/jp309374m>.
- (193) Beddard, G. S. Solution of the Schrödinger Equation for One-Dimensional Anharmonic Potentials: An Undergraduate Computational Experiment. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88* (7), 929–931. <https://doi.org/10.1021/ed1000137>.

- (194) Firaha, D. S.; Döntgen, M.; Berkels, B.; Leonhard, K. Pressure-Dependent Rate Constant Predictions Utilizing the Inverse Laplace Transform: A Victim of Deficient Input Data. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 8212–8219. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00311>.
- (195) Duong, M. V.; Nguyen, H. T.; Truong, N.; Le, T. N.-M.; Huynh, L. K. Multi-Species Multi-Channel (MSMC): An Ab Initio - Based Parallel Thermodynamic and Kinetic Code for Complex Chemical Systems. *Int. J. Chem. Kinet.* **2015**, *47* (9), 564–575. <https://doi.org/10.1002/kin.20930>.
- (196) Mai, T. V.-T.; Duong, M. v.; Le, X. T.; Huynh, L. K.; Ratkiewicz, A. Direct Ab Initio Dynamics Calculations of Thermal Rate Constants for the $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$ Reaction. *Struct. Chem.* **2014**, *25* (5), 1495–1503. <https://doi.org/10.1007/s11224-014-0426-2>.
- (197) Quispe, C. A. G.; Coronado, C. J. R.; Carvalho Jr., J. A. Glycerol: Production, Consumption, Prices, Characterization and New Trends in Combustion. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, *27*, 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>.
- (198) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Giuseppe Bellussi (Eni, I); Matthias Bohnet (TU Braunschweig, D); James Bus (Dow Chemical, USA); Karlheinz Drauz (Evonik Degussa, D); Helmut Greim (TU Munchen, D); Klaus-Peter Jackel (BASF, D); Uwe Karst (Univ. Munster, D); Axel Kleemann (D); Gerhard Krey, D., Ed.; WILEY-VCH Verlag, 2011.
- (199) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. Technology Development for the Production of Biobased Products from Biorefinery Carbohydrates—the US Department of Energy's "Top 10" Revisited. *Green Chem.* **2010**, *12* (4), 539. <https://doi.org/10.1039/b922014c>.
- (200) Szőri, M.; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; Viskolcz, B.; Farooq, A.; Szori, M.; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; et al. Glycerol Carbonate as a Fuel Additive for a Sustainable Future. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2* (10), 2171–2178. <https://doi.org/10.1039/C8SE00207J>.
- (201) Hippler, H.; Troe, J.; Wendelken, H. J. Collisional Deactivation of Vibrationally Highly Excited Polyatomic Molecules. II. Direct Observations for Excited Toluene. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78* (11), 6709–6717. <https://doi.org/10.1063/1.444670>.
- (202) Johnston, H. S.; Heicklen, J. Tunnelling Corrections for Unsymmetrical Eckart Potential Energy Barriers. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66* (3), 532–533. <https://doi.org/10.1021/j100809a040>.
- (203) O'Neal, H.; Benson, S. A Method for Estimating the Arrhenius A Factors for Four- and Six-Center Unimolecular Reactions. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71* (9), 2903–2921. <https://doi.org/10.1021/j100868a600>.
- (204) Cross, J.; Hunter, R.; Stimson, V. The Thermal Decomposition of Simple Carbonate Esters. *Aust. J. Chem.* **1976**, *29* (7), 1477. <https://doi.org/10.1071/CH9761477>.

10 A tézisfüzethez kapcsolódó szakfolyóirat cikkek és hivatkozásai

- (1) **Szóri, M.**; Jójárt, B.; Izsák, R.; Szóri, K.; Cszimadia, I. G.; Viskolcz, B. Chemical Evolution of Biomolecule Building Blocks. Can Thermodynamics Explain the Accumulation of Glycine in the Prebiotic Ocean? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (16), 7449. <https://doi.org/10.1039/c0cp02687e>.
- (2) Faragó, E. P.; **Szóri, M.**; Owen, M. C.; Fittschen, C.; Viskolcz, B. Critical Evaluation of the Potential Energy Surface of the CH₃ + HO₂ reaction System. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (5), 054308. <https://doi.org/10.1063/1.4907014>.
- (3) Szentirmai, V.; **Szóri, M.**; Picaud, S.; Jedlovsky, P. Adsorption of Methylamine at the Surface of Ice. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (41), 23480–23489. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05863>.
- (4) **Szóri, M.**; Jedlovsky, P. Adsorption of HCN at the Surface of Ice: A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (7), 3599–3609. <https://doi.org/10.1021/jp4110954>.
- (5) Fábrián, B.; **Szóri, M.**; Jedlovsky, P. Floating Patches of HCN at the Surface of Their Aqueous Solutions – Can They Make “HCN World” Plausible? *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (37), 21469–21482. <https://doi.org/10.1021/jp505978p>.
- (6) Khaled, F.; Giri, B. R.; **Szóri, M.**; Viskolcz, B.; Farooq, A. An Experimental and Theoretical Study on the Kinetic Isotope Effect of C₂H₆ and C₂D₆ Reaction with OH. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *641*, 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.10.057>.
- (7) Bentz, T.; **Szóri, M.**; Viskolcz, B.; Olzmann, M. Pyrolysis of Ethyl Iodide as Hydrogen Atom Source: Kinetics and Mechanism in the Temperature Range 950–1200 K. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2011**, *225* (9–10), 1117–1128. <https://doi.org/10.1524/zpch.2011.0178>.
- (8) Bansch, C.; Kiecherer, J.; **Szóri, M.**; Olzmann, M. Reaction of Dimethyl Ether with Hydroxyl Radicals: Kinetic Isotope Effect and Prereactive Complex Formation. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (35), 8343–8351. <https://doi.org/10.1021/jp405724a>.
- (9) Giri, B. R.; Khaled, F.; **Szóri, M.**; Viskolcz, B.; Farooq, A. An Experimental and Theoretical Kinetic Study of the Reaction of OH Radicals with Tetrahydrofuran. *Proc. Combust. Inst.* **2017**, *36* (1), 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.016>.
- (10) Zaras, A. M.; **Szóri, M.**; Thion, S.; Van Cauwenberghe, P.; Deguillaume, F.; Serinyel, Z.; Dayma, G.; Dagaut, P. A Chemical Kinetic Investigation on Butyl Formate Oxidation: Ab Initio Calculations and Experiments in a Jet-Stirred Reactor. *Energy & Fuels* **2017**, *31* (6), 6194–6205. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00686>.
- (11) Khaled, F.; Giri, B. R.; **Szóri, M.**; Mai, T. V. T.; Huynh, L. K.; Farooq, A. A Combined High-Temperature Experimental and Theoretical Kinetic Study of the Reaction of Dimethyl Carbonate with OH Radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (10), 7147–7157. <https://doi.org/10.1039/c6cp07318b>.
- (12) **Szóri, M.**; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; Viskolcz, B.; Farooq, A.; Szori, M.; Giri, B. R.; Wang, Z.; Dawood, A. E.; et al. Glycerol Carbonate as a Fuel Additive for a Sustainable Future. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2* (10), 2171–2178. <https://doi.org/10.1039/C8SE00207J>.