

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Michaela Bradyová

Struktura a reaktivita negativních iontů potenciálně
významných v chemii ionosféry Titanu.

Structure and reactivity of negative ions potentially
important in chemistry of ionosphere of Titan.

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Miroslav Polášek, Ph.D.

Praha 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 4. září 2013

.....

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli Mgr. Miroslavu Poláškovvi, Ph.D. a jeho kolegovi Mgr. Jánvu Žabkovi, CSc., za odborné vedení a ochotu, kterou mi věnovali při mé bakalářské práci. Také bych ráda poděkovala kolegyni Bc. Zuzaně Flenerové za pomoc při měření experimentálních dat.

Tato práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a byla sponzorována grantem č. P208/11/0446 České grantové agentury.

Klíčová slova

Hmotnostní spektrometrie, Negativní ionty, Acetylen, Diacetylen, Ionosféra Titanu

Obsah

1. Úvod	6
2. Teoretická část	8
2.1. Negativní ionty ve vesmíru	8
2.1.1. Mezihvězdný prostor	8
2.1.2. Halleyova kometa	9
2.1.3. Ionosféra Titanu	10
2.1.4. Vznik polycyklických aromatických uhlovodíků	13
2.2. Reakce v acetylenovém plazmatu	14
2.3. Hmotnostní spektrometrie	15
2.3.1. Chemická ionizace	15
2.3.2. Instrumentace pro chemickou ionizaci (Chemical Ionization - CI)	17
2.3.3. Kolizí indukovaná disociace (CID)	19
2.3.4. Charge reversal (CR)	19
3. Experimentální část	20
3.1. Syntéza diacetylenů	20
3.2. Syntéza acetylenů	21
3.3. Popis experimentu	21
4. Výsledky a diskuze	24
4.1. Acetylen	24
4.2. Diacetylen	31
5. Závěr	35

1. Úvod

K dnešnímu dni bylo v mezihvězdném prostoru objeveno kolem sto čtyřicet specií, většinu z nich tvoří neutrální molekuly, ale jsou mezi nimi také ionty, přičemž dosud bylo detekováno pouze sedm negativních iontů.

Prvním objeveným negativním iontem byl v roce 1979 iont OCN^- [1] a následně bylo mezi lety 2006 až 2008 objeveno dalších šest iontů C_6H^- [2], C_4H^- [3], C_8H^- [4, 5], C_3N^- [6], C_5N^- [7] a CN^- [8].

V roce 1986 prolétla sonda Giotto v blízkosti Halleyovy komety. Pomocí elektrostatického analyzátoru na palubě sondy bylo zjištěno, že chvost komety obsahuje negativní ionty, jejichž identifikace však byla nejednoznačná [9].

Podobně tomu bylo i s objevem negativních iontů v ionosféře Titanu, který je největším měsícem planety Saturn. Za účelem prozkoumání atmosféry a povrchu Titanu byla vyslána sonda Cassini–Huygens, která v červenci 2004 dorazila na oběžnou dráhu planety Saturn. Spektrometr CAPS-ELS, kterým je sonda vybavena, odhalil přítomnost negativních iontů v horních vrstvách atmosféry Titanu, velikostí dosahujících až m/z 10 000. Na základě poznatků získaných sondou Cassini a s využitím dostupných laboratorních dat byl vypracován první model ionosféry Titanu, který zahrnuje také negativní ionty [10]. Pomocí tohoto modelu byly zřetelné píky ve spektrech z CAPS-ELS (Cassini Plasma Spectrometer - Electron Spectrometer) identifikovány jako CN^- , C_3N^- , C_5N^- . Vzhledem k nízkému rozlišení CAPS-ELS autoři připouštějí jako velmi pravděpodobnou i možnou přítomnost iontů C_2H^- , C_4H^- , C_6H^- [10].

Ionty C_2H^- a C_4H^- ochotně vznikají záchytem elektronu molekulami acetylenu a diacetylenu [11, 12]. Molekula acetylenu byla detekována v mezihvězdném prostoru v roce 1989 ve třech molekulárních mracích GL 2591, W3 IRS 5, OMC-1 IRc.2 [13], molekula diacetylenu byla poprvé objevena v roce 2001 v protoplanetární mlhovině CRL 618 [14]. Obě jsou také přítomny v atmosféře Titanu [10]. Vzhledem k působení slunečního větru, který je zdrojem velkého množství elektronů, je velmi pravděpodobné, že ionty C_2H^- a C_4H^- jsou přítomny jak v mezihvězdném prostoru, tak v atmosféře Titanu.

Ionty C_6H^- a C_4H^- a další byly pozorovány v nízkotlakém acetylenovém plazmatu [15], kde řetězcem reakcí iontů s molekulami dochází ke vzniku větších záporně nabitých iontů C_xH_y^- [16].

Bylo zjištěno, že tyto záporné ionty vznikají také při chemické ionizaci acetyleny. Tato práce pojednává o struktuře negativních iontů $C_xH_y^-$, které vznikají při chemické ionizaci molekul acetyleny a diacetyleny.

2. Teoretická část

2.1. Negativní ionty ve vesmíru

2.1.1. Mezihvězdný prostor

Astronomové pátrají po nových molekulách a iontech v mezihvězdném prostoru za použití radioteleskopů. V naměřených spektrech, obvykle v radiové, mikrovlnné nebo infračervené části elektromagnetického spektra, se snaží přiřadit spektrální čáry k molekulám nebo iontům, jejichž spektra jsou již známá. Tyto čáry ve spektru značí přechody energetických hladin, vibrační přechody nebo rotační přechody, které jsou specifické pro jednotlivé molekuly a ionty.

V laboratořích jsou zkoumány stovky negativních iontů pomocí různých spektroskopických metod, ale jen málo z nich se podaří připravit v dostatečně vysokém množství, potřebnému k naměření spekter s vysokým rozlišením, která slouží k vyhledávání negativních iontů ve vesmíru.

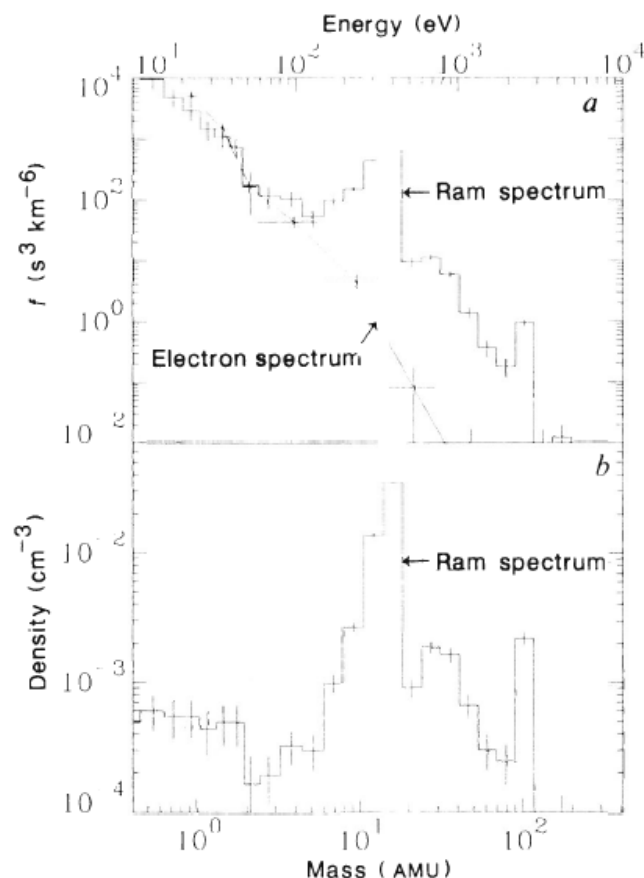
Již detekované negativní ionty byly objeveny na základě shodnosti čar laboratorně získaných rotačních spekter aniontů, naměřených v rozmezí radiové a mikrovlnné části spektra, se spektry z teleskopu.

Jako první byl v roce 1979 detekován iont OCN^- , který jako jediný nebyl detekován v plynné fázi, ale v ledu na protohvězdě W33A [1]. V roce 2006 byl detekován iont C_6H^- v molekulárním obalu uhlíkaté hvězdy IRC + 10216 a v hustém molekulárním oblaku TMC-1 [17]. K jednoznačné identifikaci došlo na základě shody celkem 17 čar rotačních přechodů. V roce 2007 byl v TMC-1 detekován iont C_4H^- , ve spektrech bylo nalezeno pět shodných čar rotačních přechodů [3]. Iont C_8H^- byl v roce 2007 detekován na dvou místech, ve spektru z TMC-1 byla nalezena shoda u čtyř čar rotačních přechodů [4] a ve spektru z IRC +10216 byla shoda u pěti čar [5]. V roce 2008 byly v IRC +10216 detekovány ionty obsahující atom dusíku, C_3N^- [6] a C_5N^- [7], oba na základě shody čtyř čar v jejich rotačních spektrech.

Zatím nejmenší iont, CN^- , byl v mezihvězdném prostoru detekován v roce 2010, a to opět v obalu hvězdy IRC +10216, kde byly nalezeny čtyři rotační přechody shodné s laboratorním spektrem [8].

2.1.2. Halleyova kometa

Chvost Halleyovy komety je tvořen směsí neutrálních kometárních plynů a prachu, termálních iontů a elektronů, zpomalených iontů a elektronů slunečního větru a také rychlých iontů a neutrálních částic. Sonda Giotto při průletu tímto chvostem změřila, mimo jiné, také spektrum negativně nabitých iontů [9].

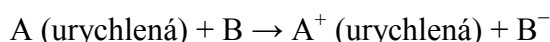


Obrázek 2.1: Energetické a hmotnostní spektrum naměřené přibližně 5800 km od jádra komety [9]

Ve spektru jsou patrné tři široké píky m/z 7-19, 22-65 a 85-110 (Obr. 2.1). Vzhledem k tomu, že chvost komety obsahuje velké množství vody a také neutrálních a pozitivně nabitých sloučenin uhlíku a dusíku, předpokládá se, že tyto píky mohou příslušet negativním iontům O^- , OH^- , C^- , CH^- , CN^- .

Negativní ionty v chvostu komety mohou vznikat několika způsoby: záchytem elektronu, disociativním záchytem elektronu, fotodisociací neutrální molekuly nebo přenosem náboje mezi neutrální molekulou a kometárním prachem. Další možnosti, při které

vzniká řádově více negativních iontů oproti již zmíněným, je výměna náboje mezi rychlými a termálními neutrálními molekulami.



Urychlené neutrální molekuly vznikají výměnou náboje mezi urychlenými ionty a termálními molekulami nebo disociativní přeměnou vzbuzených pozitivních iontů [9].

2.1.3. Ionosféra Titanu

Titan má hustou atmosféru, která je tvořena převážně dusíkem, částečně metanem (2 %) a vodíkem (0,4 %) [18]. Přítomný je zde i oxid uhličitý, oxid uhelnatý a voda, které však nemají původ na Titanu, ale jsou přinášeny z okolí prostřednictvím mikrometeoritů nebo se tvoří díky vysokoenergetickým kationtům kyslíku, které dopadají do horních vrstev atmosféry [19]. Molekuly v horní atmosféře Titanu jsou disociovány nebo ionizovány slunečním extrémním ultrafialovým zářením a měkkým rentgenovým (X-ray) zářením nebo srážkou s termálními elektrony, protony, ionty kyslíku. Takto vzniklé ionty a radikály reagují s molekulami, ionty a radikály z atmosféry za vzniku molekul a iontů uhlovodíků a sloučenin dusíku.

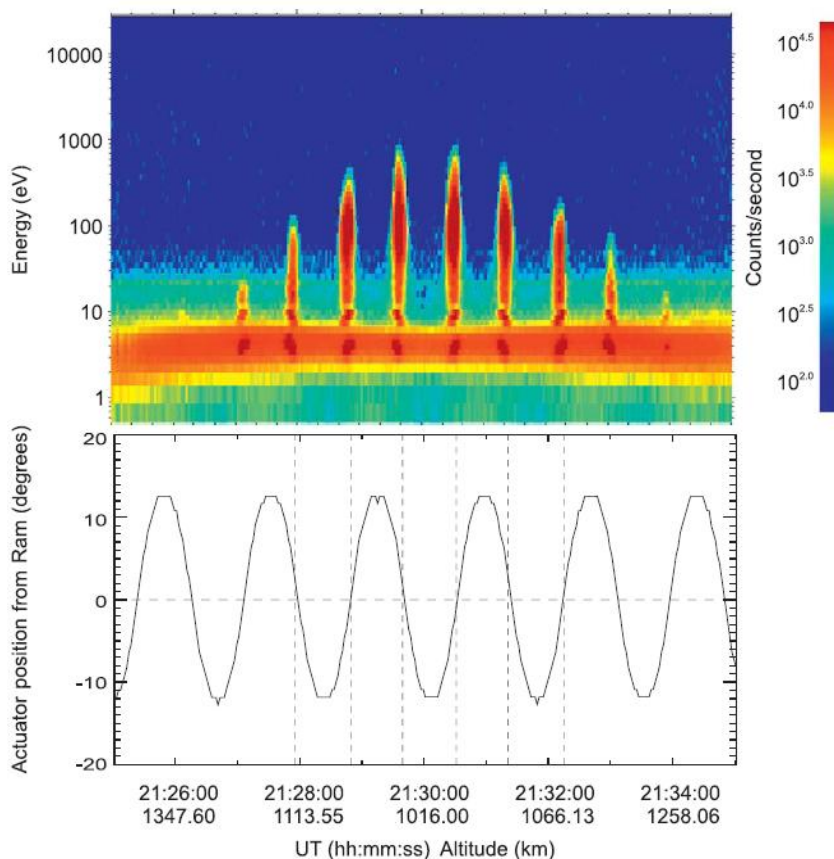
Modely ionosféry Titanu, které byly vypracované před letem sondy Cassini, předpokládaly, že negativní ionty se vyskytují pouze v nižší atmosféře a s nízkou hmotností a hustotou, z toho důvodu nebyla sonda vybavena hmotnostním spektrometrem pro měření negativních iontů. Nicméně součástí sondy byl elektronový spektrometr CAPS-ELS, který detekci negativních iontů umožnil.

Elektronový spektrometr je umístěn na pohyblivém modulu a v průběhu letu se otáčí, takže se mění poloha vstupní štěrbinu elektronového spektrometru vůči směru letu sondy. Takto změřená energetická spektra dokazují přítomnost vysokomolekulárních negativních iontů v atmosféře Titanu.

Zatímco elektrony, které jsou ve spektru znázorněny souvislým pásem, mohou být změřeny v jakékoli poloze vstupní štěrbinu díky své izotropní termální rychlosti, oproti tomu negativní ionty mají menší termální rychlost než je rychlost letu sondy a jsou detekovány pouze v případě, že je vstupní štěrbinu natočena ve směru letu sondy [10].

Energetické spektrum bylo převedeno na hmotnostní spektrum vzhledem k rychlosti letu sondy, přičemž byly zohledněny korekce na chyby (Obr. 2.3). Korekce zahrnuje

rozlišení elektronového spektrometru ($\Delta E/E = 16,3\%$), které negativně ovlivňuje kvalitu dat, a důsledkem toho jsou široké píky ve výsledném hmotnostním spektru. Další korekcí je zohlednění potenciálu sondy, který je vytvořen působením přítomných iontů na povrch lodi a má hodnotu $-0,5 \pm 0,3$ V. Termální negativní ionty, které se dostanou do štěrbiny elektronového spektrometru, musí nejdříve překonat záporný potenciál sondy, který je odpuzuje a jejich výsledná změřená energie je tedy o to menší.

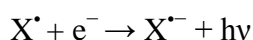


Obrázek 2.2: Energetické spektrum atmosféry Titanu ve výšce 1015 km měřené CAPS-ELS [10]

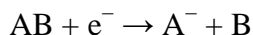
Touto cestou dokázalo měření sondy Cassini, že oproti původním předpokladům obsahuje ionosféra Titanu, kromě bohaté škály pozitivních iontů, také negativní ionty o hmotnosti až m/z 10 000.

Negativní ionty v atmosféře Titanu vznikají podobnými mechanismy, jako negativní ionty v chvostu Halleyovy komety:

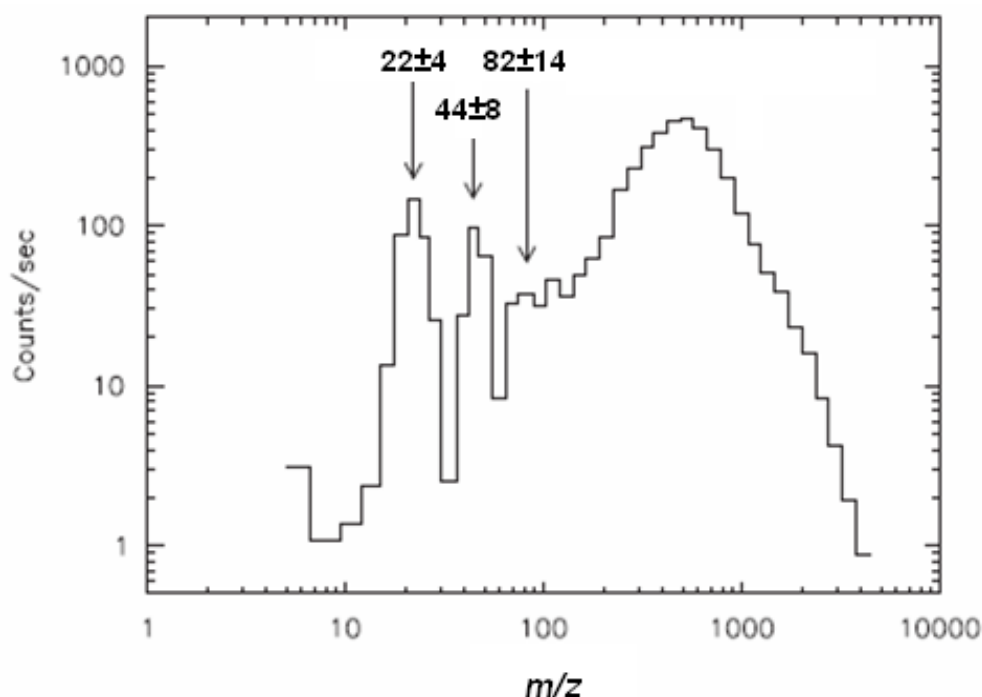
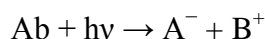
Radiační elektronový záchyt



Disociativní elektronový záchyt



Fotodisociace neutrální molekuly



Obrázek 2.3: Hmotnostní spektrum negativních iontů v atmosféře Titanu ve výšce 1015 km [10]

Pro vytvoření modelu ionosféry Titanu, ve kterém jsou zahrnuty negativní ionty, bylo vybráno jedenáct iontů O^- , OH^- , CH_3^- , C_2H^- , C_4H^- , C_6H^- , CN^- , C_3N^- , C_5N^- , H^- , CH_2^- . Při výběru byla zohledněna elektronová afinita a kyselá disociační konstanta molekul, které mohou negativní ionty tvořit a také procentuální zastoupení těchto molekul v atmosféře Titanu.

Model atmosféry Titanu byl vytvořen na základě dostupných dat, laboratorních i teoretických, na základě kterých se uvažují nejpravděpodobnější mechanismy vzniku a zániku negativních iontů a reakce mezi ionty a neutrálními molekulami, které vedou ke vzniku negativních iontů o větší hmotnosti, které jsou ve spektru na Obr. 2.3.

Pomocí tohoto modelu byly píky ve spektru (obr 2.3) identifikovány takto: $m/z 22 \pm 4$ jako CN^- , $m/z 44 \pm 8$ jako C_3N^- a $m/z 82 \pm 14$ jako C_5N^- [10].

Vzhledem k nízkému rozlišení lze těmto píkům přiřadit také tato alternativní složení: $m/z 22 \pm 4$ - C_2H^- , $m/z 44 \pm 8$ - C_4H^- a $m/z 82 \pm 14$ - C_6H^- . Tyto negativní ionty byly již v mezihvězdném prostoru detekovány stejně jako neutrální molekuly acetyleny a diacetyleny, ze kterých mohou vznikat negativní ionty acetyleny a diacetyleny některým z uvedených mechanismů. Triacetylenový negativní iont vzniká při chemické ionizaci acetyleny [20], kde pravděpodobně dochází ke stejným reakcím jako například v atmosféře Titanu.

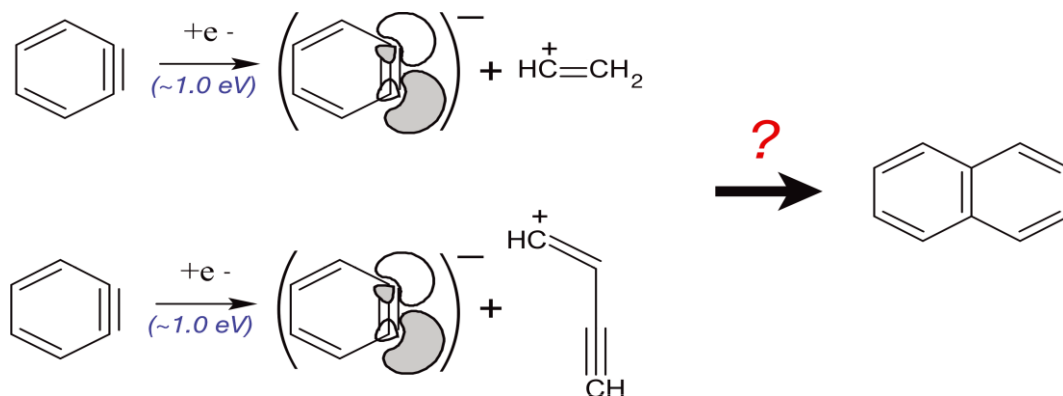
2.1.4. Vznik polycyklických aromatických uhlovodíků

Acetylen může být důležitou molekulou pro reakce vedoucí ke vzniku benzenu a polycyklických aromatických uhlovodíků v mezihvězdném prostoru. Molekula benzenu byla detekována v protoplanetární mlhovině CRL 618, která obsahuje velké množství acetyleny a iontů HCO^+ , jejichž vzájemné reakce mohou vést k tvorbě benzenu [21].

Vysokoenergetické částice v mezihvězdném prostoru mohou mít obdobné chování jako stejné částice v plazmě a za takového předpokladu spolu s molekulou benzenu může koexistovat i molekula *o*-benzynu [22]. Překvapivé ovšem je, že během astronomického pátrání v mlhovině CRL 618 nebylo zaznamenáno spektrum, které by dokazovalo přítomnost molekuly *o*-benzynu. Laboratorní experimenty ukázaly, že reakcí ethynylového radikálu $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ s ethenem vzniká vinylacetylen [23]. Obě tyto specie byly detekovány v mezihvězdném prostoru [24, 25]. Následná studie prokázala, že molekula *o*-benzynu vzniká reakcí vinylacetyleny s ethynylovým radikálem. Energie srážky byla zvolena tak, aby odpovídala teplotě 4000 K, což je teplota proto planetární mlhoviny v blízkosti centra hvězdy [23]. Působením hvězdného větru, jakožto zdroje termálních elektronů, může z molekuly benzynu vznikat elektronovým záchytem reaktivní *o*-benzynový záporný iont. Při tomto procesu nedochází k porušení struktury kruhu a vzniklý iont je stabilní dostatečně dlouhou dobu, aby se mohl účastnit reakce [22].

o-Benzynový negativní iont může reagovat s neutrální molekulou acetyleny nebo s acetylenovým iontem, taková reakce může vést ke vzniku polycyklických aromatických uhlovodíků, vyzáření energie a vytvoření stabilního iontu nebo ke stabilizaci vyzářením

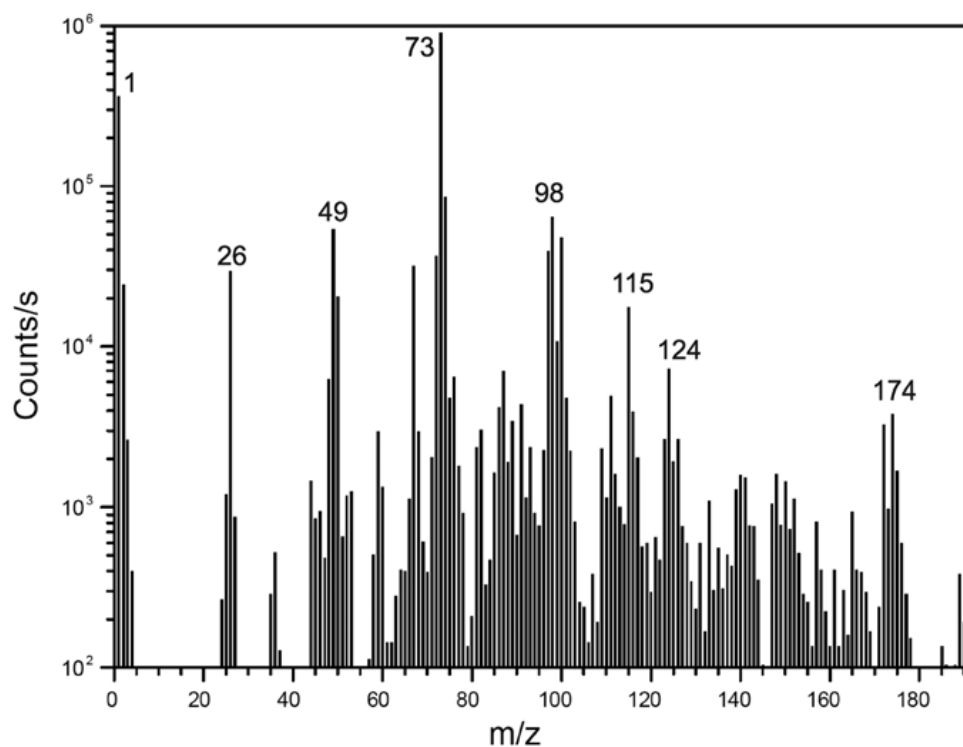
energie a roztržení vazby za vzniku příslušných fragmentů. Největší reakční průřez má reakce *o*-benzynového negativního iontu s pozitivním iontem [22].



Obrázek 2.4: Reakce *o*-benzynového negativního iontu s acetylenovým a diacetylenovým kationtem [22]

2.2. Reakce v acetylenovém plazmatu

Hmotnostní spektrum záporně nabitých iontů acetylenového plazmatu obsahuje řadu záporných iontů o vyšším m/z , které jsou pravděpodobně produktem reakcí iontů s molekulami, kdy záchytem elektronu dochází ke vzniku iontu C_2H_x^- , který reaguje s molekulou acetylenu [15].



Obrázek 2.5: Hmotnostní spektrum nízkotlakého acetylenového plazmatu [16]

Různé teoretické studie se zabývají modelováním acetylenového plazmatu, kde jsou zahrnuty reakce neutrálních molekul, kladných a záporných iontů [16]. Překážkou při této práci je nedostatek experimentálně získaných dat.

2.3. Hmotnostní spektrometrie

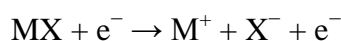
2.3.1. Chemická ionizace

V roce 1966 uveřejnili M.S.B. Munson a F.H. Field svou práci [26], ve které představili techniku chemické ionizace ve spojení s hmotnostní spektrometrií, vycházející ze studie reakcí iontů s molekulami, která může být použita k analytickým účelům. Postupem času se technika chemické ionizace stala jednou z nejpoužívanějších způsobů ionizace a je používána dodnes. Na počátku byly studovány pouze reakce mezi kladnými ionty a molekulami, jednak protože příprava záporných iontů je složitější a dostupnými technikami se nedosahovalo dostatečné intenzity, a jednak se předpokládalo, že záporné ionty jsou mnohem méně reaktivní než kladné ionty. Pozdější studie ukázaly, že záporné ionty mohou být v některých případech dokonce více reaktivní než kladné ionty a postupem času byla vyvinuta technika záporné chemické ionizace, při které reagují záporné ionty s molekulami [26].

Reakce záporných iontů s molekulami lze rozdělit do následujících kategorií:

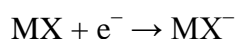
Interakce elektronu s molekulou

1. Tvorba iontového páru



Elektron dodá molekule energii, která je potřebná k disociaci za vzniku kladného a záporného iontu. Prahová hodnota energie, která musí být elektronem dodána, aby se tento proces uskutečnil, leží obvykle mezi 10 – 15 eV. Tento druh reakce však není při negativní chemické ionizaci zásadní.

2. Záchyt elektronu

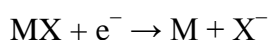


Reakce může probíhat dvěma způsoby, v závislosti na tom, jestli je elektronová afinita molekuly MX kladná nebo záporná.

V případě, že je elektronová afinita molekuly záporná, dochází ke vzniku nestabilního iontu MX^{-*} , který se může stabilizovat odtržením elektronu za vzniku molekuly MX, nebo pokud vnitřní energie vzbuzeného iontu dosáhne disociačního limitu, dojde k disociaci za vzniku $\text{M}^{\bullet} + \text{X}^{-}$. K odštěpení elektronu dochází rychle, je tedy malá pravděpodobnost, že by se vzbuzený záporný iont stabilizoval srážkou s jinou molekulou.

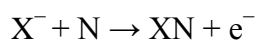
Jestliže je elektronová afinita molekuly MX kladná, mohou reakce probíhat stejně, jako v případě molekul se zápornou elektronovou afinitou. Jinou možnou variantou je přeměna přebytečné energie na vibrační energii, takovýto záporný iont zůstává významně dlouhou dobu, při které je pravděpodobné, že může dojít k stabilizaci srážkou s jinou molekulou.

3. Disociativní záchyt elektronu



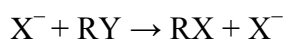
Záchyt elektronu molekulou MX vede ke vzniku iontu MX^{-} , který má přebytek vnitřní a translační energie, která způsobí disociaci za vzniku M^{\bullet} a X^{-} .

Asociativní reakce vedoucí k odštěpení elektronu



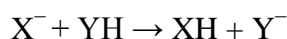
N je neutrální molekula. Tato reakce, která vede k zániku záporného iontu, byla zatím zkoumána jen v jednoduchých systémech. Její zastoupení v systémech zahrnujících složité organické molekuly zatím nebylo studováno.

Vytěšňovací a eliminační reakce



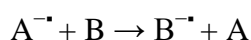
Tento druh reakce je v chemické ionizaci jen málo užitečný a neposkytuje mnoho informací o struktuře.

Přenos protonu

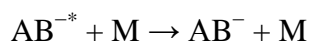
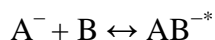


Tyto reakce jsou pro chemickou ionizaci důležité je mít velkou účinnost a také proto, že vedou ke vzniku iontu $[\text{M-H}]^{-}$, který poskytuje informace o struktuře molekuly.

Přenos elektronu



Asociativní reakce



Zatímco rovnováhy reakcí, které se účastní na vzniku klastrů, byly rozsáhle studovány, tak kinetický mechanismus těchto reakcí zatím tolik studován nebyl. U více rozsáhlých systémů je účinnost klastrů tvořená zápornými ionty větší, než účinnost s jakou vznikají klastry z pozitivních iontů.

2.3.2. Instrumentace pro chemickou ionizaci (Chemical Ionization - CI)

Ionizace molekul vzorku při chemické ionizaci CI je docílena interakcí s ionizovaným reakčním plynem. Výsledné množství ionizovaného vzorku závisí na rozsahu reakcí iontů s molekulami, tedy na koncentraci ionizačního reakčního plynu a vzorku, a také na čase, během kterého spolu mohou reagovat [26].

V současné době se chemická ionizace dělí na dvě skupiny podle tlaku, při kterém je ionizace prováděna: středotlaká CI a CI za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure Chemical Ionization - APCI). V této práci byla použita technika středotlaká CI, proto je jí věnována následující část.

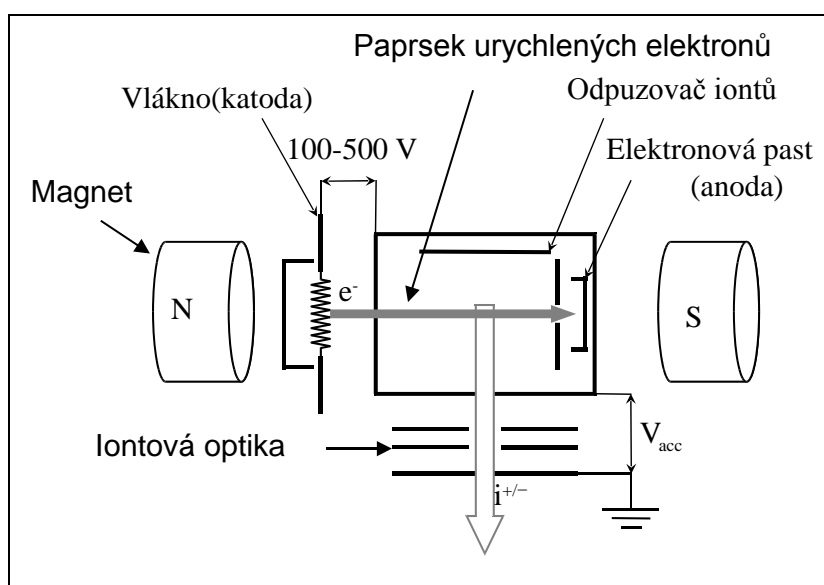
Středotlaká CI

Většina přístrojů pro CIMS je schopná pracovat v režimu elektronové ionizace (EI) i CI. Ionty, které jsou tvořeny v iontovém zdroji, při CI mají jen krátkou dobu setrvání, přibližně 10 μ sec. K dosažení dostatečné citlivosti v režimu CI je nutné pracovat při tlaku reakčního plynu v rozsahu 10 – 10² Pa a při tlaku vzorku v rozmezí 10⁻¹ a 10⁻² Pa. Zároveň musí být v případě sektorových hmotnostních spektrometrů udržován tlak v analyzátoru při hodnotách okolo 10⁻⁴ Pa, aby se předešlo nadměrnému rozptylu iontů, a tlak v iontovém zdroji musí být udržován pod 10⁻² Pa kvůli ochraně katody. Pro dosažení těchto podmínek je nutné, aby byl iontový zdroj co nejvíce utěsněný a aby komora, ve které je umístěn, byla dostatečně odčerpávána.

Napouštění vzorku do iontového zdroje je zpravidla realizováno pomocí sondy přímého vstupu nebo plynového chromatografu. Mnoho přístrojů nabízí kombinaci chemické a elektronové ionizace, čemuž je také přizpůsoben snadný způsob přepínání mezi těmito dvěma mody.

Při tlaku ve zdroji 10^2 Pa mají elektrony používané při EI (70 eV) jen malý dosah, proto se energie elektronů při CI zpravidla zvyšuje, a to až na 500 eV, aby elektrony pronikly dál do ionizační komory, kde se sráží s molekulami reakčního plynu a dochází k jejich ionizaci.

Elektrony jsou emitovány z rheniového vlákna, které je žhaveno na 2000 °C a následně jsou urychleny potenciálovým rozdílem mezi vláknem a ionizační komorou. Magnety v iontovém zdroji udávají spirálovitou dráhu letu elektronu, jeho doba letu je tedy delší než kdyby letěl po přímé dráze k iontové pasti a je větší pravděpodobnost, že dojde k jeho srážce s molekulou reakčního plyn (Obr. 2.6).



Obrázek 2.6: Schéma iontového zdroje CI

Urychlené elektrony se v reakční komoře srážejí s molekulami reakčního plynu a dochází k ionizaci, tj. vzniku kladného iontu a termálního elektronu, které interagují s dalšími molekulami. Takto vzniklé ionty jsou z iontové komory elektrostaticky vypuzovány a pomocí iontové optiky fokusovány a pokračují do analyzátoru.

2.3.3. Kolizí indukovaná disociace (CID)

Technika Kolizí indukované disociace (CID – Collision – Induced Dissociation) je jednou ze základních technik tandemové hmotnostní spektrometrie, která poskytuje informace o struktuře látek.

Z iontů je prvním hmotnostním spektrometrem vybrán iont, který reprezentuje látku, jejíž struktura je zkoumána. Vybrané ionty pokračují do kolizní cely, která je naplněna vhodným neutrálním plynem. Ionty, které přicházejí do kolizní cely, mají vysokou kinetickou energii, která se při srážkách s molekulami plynu částečně přemění na vnitřní energii. Takto vzbuzené ionty jsou nestabilní a dochází k vyzáření přebytečné energie nebo k disociaci za vzniku iontu a neutrální molekuly. Produkty této srážky, fragmenty původního iontu, jsou analyzovány v druhém hmotnostním spektrometru. Složení zkoumané látky je určováno na základě výsledného CID spektra.

2.3.4. Charge reversal (CR)

Technika CR byla studována na hmotnostním spektrometru sektorového typu tvořeném magnetickým a elektrostatickým analyzátozem, mezi nimiž je kolizní cely naplněná neutrálním plynem. Záporný iont je vybrán magnetickým analyzátozem a pokračuje do kolizní cely. Při vysokoenergetické srážce záporného iontu s neutrální molekulou plynu může dojít k vyrazení dvou elektronů a změně náboje výchozího záporného iontu.



Vzniklý kladný iont má téměř stejnou kinetickou energii a směr pohybu jako mateřský záporný iont a zpravidla vzniká v excitovaných stavech, které mohou vést k disociaci. Produkty těchto disociací jsou analyzovány elektrostatickým analyzátozem, který je nastavený v kladném režimu. Takovéto uspořádání, kdy záporný iont je přeměněn na kladný, je nejčastější a označuje se jako $^{-}CR^{+}$, ale možné je také uspořádání $^{+}CR^{-}$. V tomto režimu je magnetickým analyzátozem vybrán zkoumaný kladný iont a elektrostatický analyzátoz je nastaven tak, aby analyzoval záporné ionty.

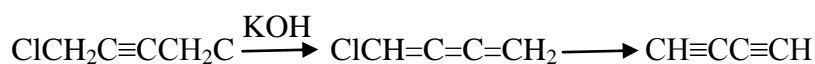
Některé sloučeniny se zvláště snadno ionizují negativními ionizačními technikami, které jsou velmi selektivní, a proto jsou vhodné pro analýzu látek ve směsi. Veškeré ionty neposkytují technikou CID spektra bohatá na fragmenty, v takovém případě je $^{-}CR^{+}$ spektrum užitečný zdroj informací o struktuře mateřského záporného iontu.

3. Experimentální část

Pro syntézy byly použity chemikálie značky Sigma – Aldrich.

3.1. Syntéza diacetylenu

Reakce probíhá podle rovnice [27]:



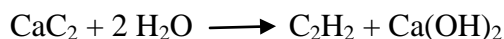
Obrázek 3.1: Fotografie aparatury pro syntézu diacetylenu

Do reakční baňky bylo vloženo 26 g hydroxidu draselného, 8 ml dimetyl sulfoxidu a 40 ml destilované vody. Směs byla za stálého míchání a probublávání plynným dusíkem pozvolna zahřátá na vodní lázni na teplotu 72 °C. Po dosažení požadované teploty bylo z příkapávací nálevky do reakční směsi postupně přidáno 5,4 g 1,4-dichlorobut-2-ynu a roztok se zbarvil do tmavě hnědé barvy. Vznikající diacetylen byl odváděn přes chladič, za kterým byla zapojena trubice se sušidlem (bezvodý síran vápenatý) do baňky, která byla chlazena směsí suchého ledu a acetonu (-86 °C). Poté byl vzniklý diacetylen převeden do skleněné vzorkovnice na plyny následovně: baňka s diacetylenem byla za stálého chlazení propojena pomocí gumové hadičky, do které byl zapojen tlakoměr se skleněnou vzorkovnicí na plyny. Pomocí membránové pumpy byl z aparatury odčerpán vzduch. Poté byla aparatura uzavřena, vzorkovnice byla zchlazena kapalným dusíkem a baňka s diacetylenem byla pozvolna zahřívána na laboratorní teplotu. Za stálé kontroly

tlaku byl diacetylen přesublimován do vzorkovnice. Kvůli případné polymeraci diacetylenu při vyšší teplotě byla vzorkovnice uskladněna v mrazicím boxu.

3.2. Syntéza acetylenu

Reakce probíhá podle rovnice



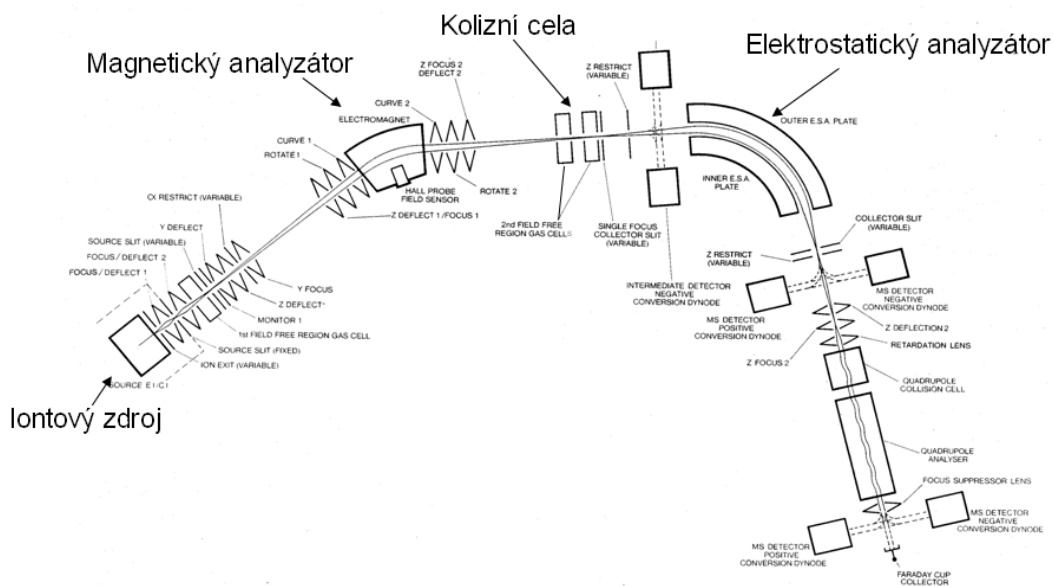
Do reakční baňky s 65 g karbidu vápenatého byla z přikapávací nálevky umístěné nad baňkou pomalu přikapávána destilovaná voda. Vznikající acetylen byl odváděn přes promývačku naplněnou kyselinou sírovou, na kterou byla napojena hadice s hydroxidem draselným, který zachytil případné nečistoty a dále plyn pokračoval do vzorkovnice na plyny, před kterou bylo zapojeno sušidlo (síran vápenatý).



Obrázek 3.2: Fotografie aparatury pro syntézu acetylenu

3.3. Popis experimentu

Měření byla prováděna na hmotnostním spektrometru sektorového typu ZAB2-SEQ. Ionty jsou tvořeny v iontovém zdroji technikou CI. Iontovou optikou jsou ionty fokusovány, urychlovány a směřovány do magnetického analyzátoru. Při technice CID a CR pokračují ionty do kolizní cely, kde se sráží s molekulami plynu a produkty těchto srážek jsou následně analyzovány elektrostatickým analyzátozem. Součástí přístroje je také kvadrupolový analyzátor, který při experimentech nebyl použit.



Obrázek 3.3: Schéma sektorového hmotnostního analyzátoru ZAB2-SEQ

Experimentálně byla získána EI, NCI, CID a CR spektrance acetyleny a diacetyleny.

Elektronová ionizace

Vzorek byl napuštěn do ionizační komory, kde byl ionizován svazkem elektronů, a magnetickým analyzátozem bylo proměřeno celé spektrum vzniklých kladných iontů. Tato spektra podávají informaci o složení vzorku a intenzita píků ukazuje na zastoupení látky ve směsi.

Záporná chemická ionizace

Vzorek je ionizován svazkem urychlených elektronů v ionizační komoře a reaguje s neutrálními molekulami vzorku. Celé spektrum záporných iontů, které touto cestou vzniknou, je proměřeno magnetickým analyzátozem.

Kolizí indukovaná disociace

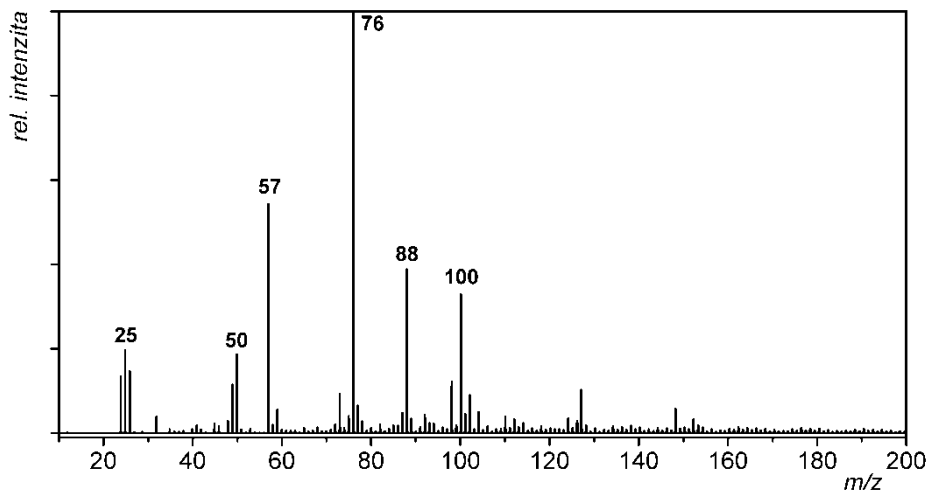
Ionty vznikají v ionizační komoře NCI. Magnetickým analyzátozem je vybrán záporný iont, jehož struktura má být zjištěna a zároveň má dostatečně silnou intenzitu. Vybraný záporný iont pokračuje do srážkové komory naplněné plynem a dochází k jeho disociaci. Elektrostatickým analyzátozem je proměřeno spektrum záporných iontů fragmentů vzniklých disociací výchozího záporného iontu.

Charge reversal

Stejně jako v případě CID jsou ionty tvořeny v ionizační komoře NCI a zkoumaný záporný iont vybraný magnetickým analyzátozem pokračuje do srážkové komory naplněné plynem a dochází k disociaci. Elektrostatickým analyzátozem je proměřeno spektrum kladných iontů fragmentů vzniklých při disociaci výchozího záporného iontu.

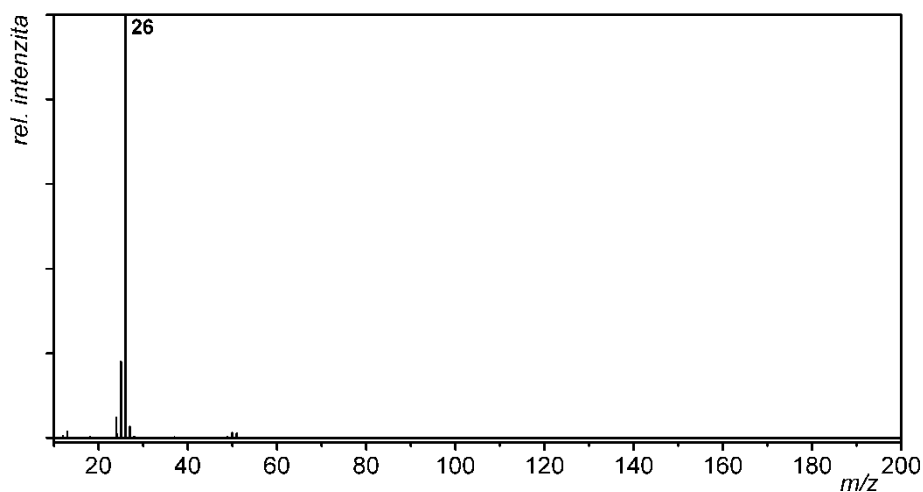
4. Výsledky a diskuze

4.1. Acetylen



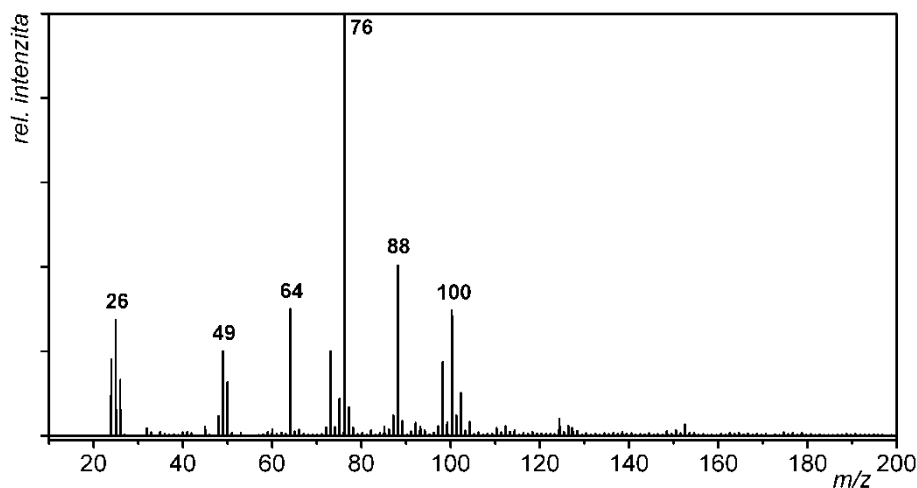
Obrázek 4.1: NCI MS spektrum technického acetyleny

Ve spektru na Obr. 4.1 je přítomna řada píků odpovídající produktům reakcí iontů s molekulami. Za předpokladu, že všechny tyto produkty vycházejí z acetyleny, lze jim přiřadit elementární složení: m/z 25 C_2H^- , m/z 26 $C_2H_2^-$, m/z 49 C_4H^- , m/z 50 $C_4H_2^-$, m/z 57 $CH_3COCH_2^-$, m/z 73 C_6H^- , m/z 76 $C_6H_4^-$, m/z 88 $C_7H_4^-$, m/z 98 $C_8H_2^-$, m/z 100 $C_8H_4^-$.



Obrázek 4.2: EI MS laboratorně syntetizovaného acetyleny

Pík m/z 57 odpovídá deprotonovanému acetonu $\text{CH}_3\text{COCH}_2^-$. Aceton je z bezpečnostních důvodů obsažen v tlakových lahvích technického acetyleny jako rozpouštědlo. Bylo třeba ověřit, zda přítomnost acetonu neovlivňuje vznik výše uvedených acetylenových iontů. Za tím účelem byl acetylen syntetizován z karbidu vápníku (viz experimentální část). Jeho EI MS spektrum je uvedeno na Obr. 4.2.



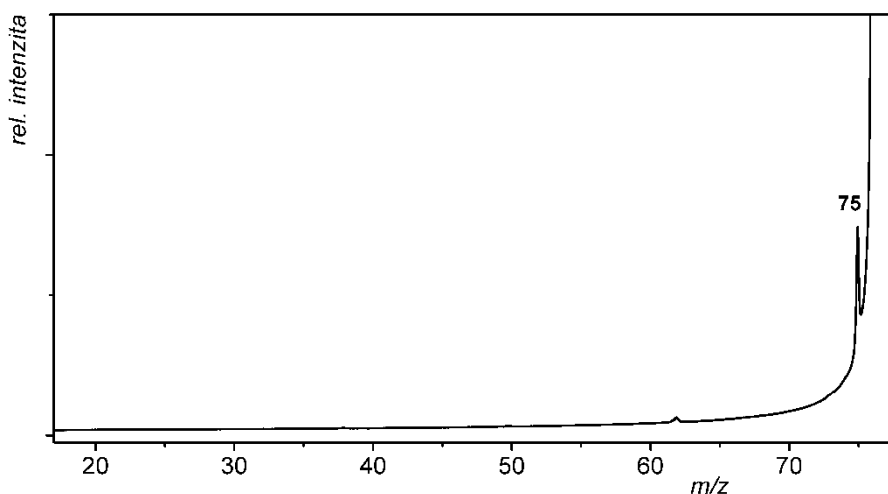
Obrázek 4.3: NCI MS laboratorně syntetizovaného acetyleny

Spektrum na Obr. 4.3 je velmi podobné NCI spektru technického acetyleny. Lze tedy konstatovat, že aceton obsažený v lahvi technického acetyleny reaktivitu acetyleny za podmínek NCI neovlivňuje. Pík m/z 64 v NCI spektru laboratorně připraveného acetyleny odpovídá oxidu siřičitému. V průběhu laboratorní syntézy byl acetylen promýván kyselinou sírovou, což pravděpodobně vysvětluje přítomnost stopového množství oxidu siřičitého. V EI MS spektru je pík m/z 64 jen velmi slabě zastoupen (< 0.01 % základního píku). Relativně vysoká intenzita signálu m/z 64 ve spektru NCI je pravděpodobně způsobena tím, že elektronová afinita oxidu siřičitého (1,1 eV [28]) je vyšší než elektro- nové afinity ostatních složek reakční směsi. Při porovnání spekter NCI technického acetyleny a acetyleny připraveného v laboratoři je zřejmé, že ani oxid siřičitý netvoří za podmínek NCI produkty s acetylenem.

Produktová spektra významně zastoupených iontů vznikajících při NCI acetyleny.

Hmotnostní spektrum na Obr. 4.4 obsahuje velmi malé množství fragmentových iontů. Při srážkách s atomy helia dochází k přeměně části kinetické energie primárních iontů (8 keV) na energii vnitřní. Takto vzbuzené negativní ionty mohou podléhat monomo-

lekulárním reakcím za vzniku iontu a neutrálního fragmentu, nebo odštěpení elektronu za vzniku neutrální molekuly. Z CID spektra na Obr. 4.4 je zřejmé, že v tomto případě dochází převážně k odštěpení elektronu.



Obrázek 4.4: CID MS spektrum ionu m/z 76 ($C_6H_4^-$) z NCI acetylenu

Jsou známy tyto elektronové afinity:

o-benzyn $0,564 \pm 0,007$ eV [29]

m-benzyn $0,846 \pm 0,013$ eV [30]

p-benzyn $1,265 \pm 0,008$ eV [29]

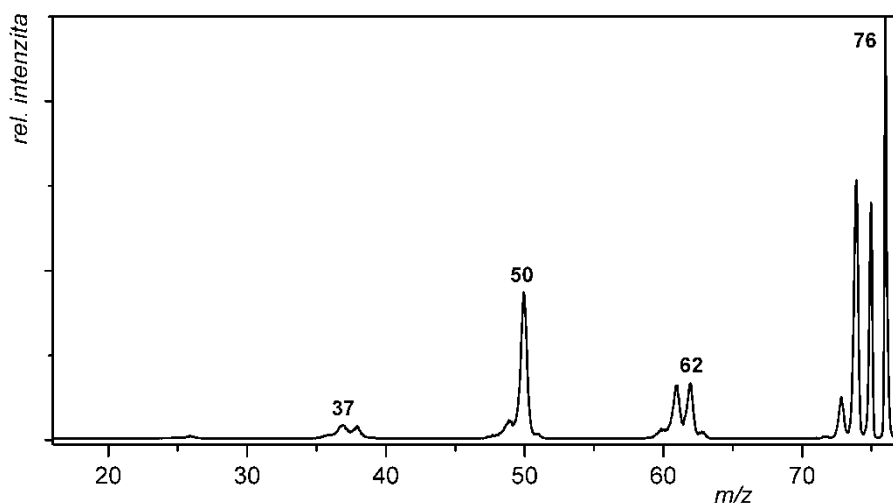
Neznáme hodnoty disociační energie vazeb C-H *o*-, *m*-, *p*-benzynového aniontu, lze ale předpokládat, že tyto hodnoty budou srovnatelné s disociačními energiemi vazeb C-H fenylového aniontu. Hodnoty disociačních energií vazeb C-H fenylového aniontu v polohách ortho, metha, para jsou [29]:

$3,875 \pm 0,143$ eV

$4,283 \pm 0,135$ eV

$4,556 \pm 0,126$ eV

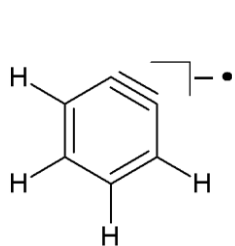
Z toho vyplývá, že elektronové afinity těchto benzynů jsou nižší, než disociační energie vazeb C-H benzynových aniontů, a proto je odštěpení elektronu energeticky výhodnější. Technika CID tedy není pro charakterizaci stabilních negativních iontů zcela vhodná, a proto byla použita technika $^-CR^+$.



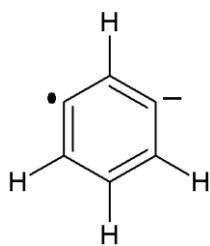
Obrázek 4.5: $-CR^+$ MS spektrum iontu m/z 76 ($C_6H_4^-$) z NCI acetylenu

Na Obr. 4.5 je skutečně vidět výhoda $^-CR^+$. Spektrum obsahuje dostatek strukturně charakteristických iontů. Je zde vidět ztráta atomů H a molekul H_2 , C_2H_2 , což je typické pro aromatické uhlovodíky.

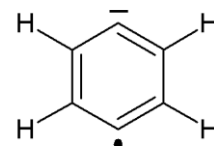
Pro iont $C_6H_4^-$ jsou možné tři izomerní struktury:



o-benzynový anion



m-benzynový anion



p-benzynový anion

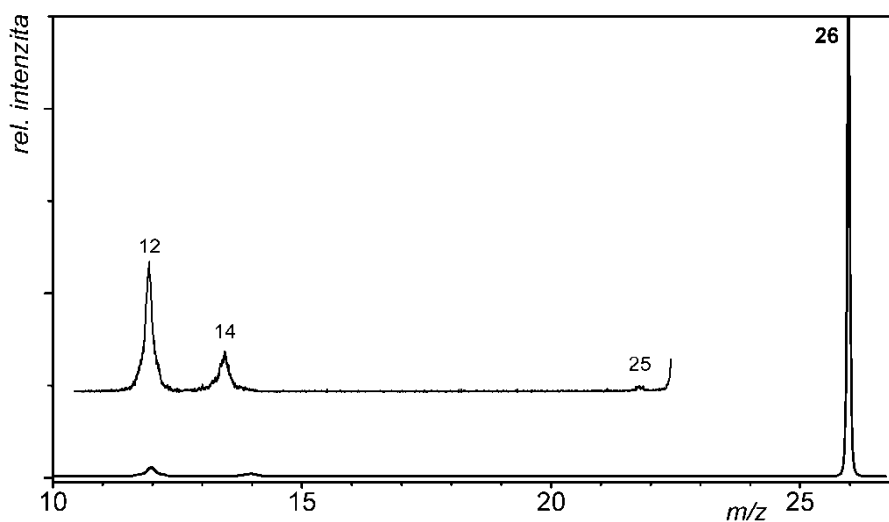
$$\Delta H_{sl,298}(o\text{-benzynový anion}) 395 \pm 15 \text{ kJ/mol [29]}$$

$$\Delta H_{sl,298}(m\text{-benzynový anion}) 428 \pm 13 \text{ kJ/mol [29]}$$

$$\Delta H_{sl,298}(p\text{-benzynový anion}) 455,2 \pm 4,2 \text{ kJ/mol [29]}$$

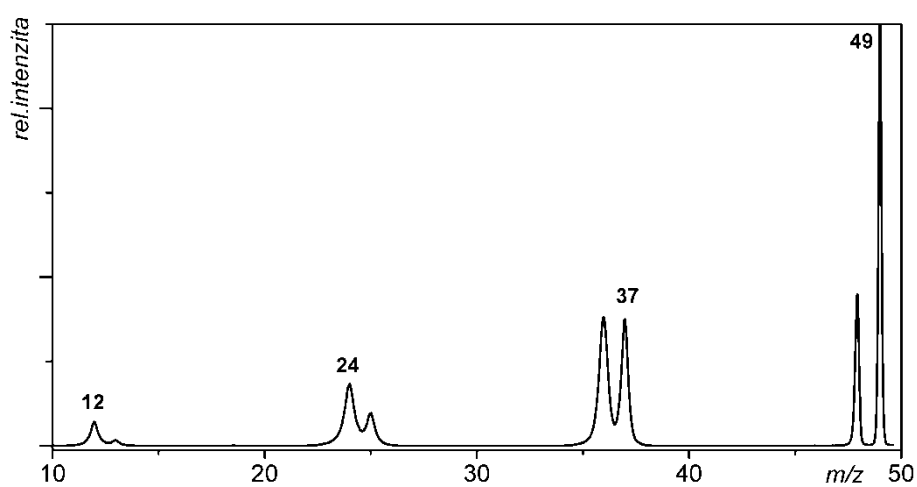
Nevíme, který aniont vzniká, ale můžeme usoudit, že za termálních podmínek vzniká ten nejstabilnější, tedy *o*-benzynový aniont.

Na Obr. 4.6 je vidět ztráta atomů C a molekul CH_2 , což ukazuje, že iont m/z 26 má strukturu H_2CC^- . Jelikož nepozorujeme ztrátu skupiny CH (13 Da) můžeme vyloučit možnost struktury $HCCH^-$. Tento závěr je v souladu se skutečností, že ani při jiných experimentech v plynné fázi nebyla struktura $HCCH^-$ pozorována [12, 31].

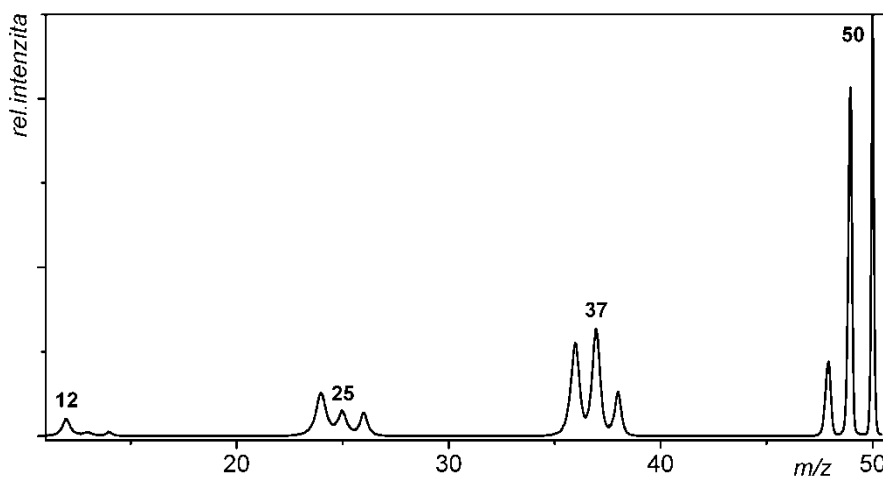


Obrázek 4.6: $-CR+$ MS spektrum iontu m/z 26 ($C_2H_2^+$) z NCI acetyleny

Na Obr. 4.7 je rozpadové spektrum iontu m/z 49, který vznikl reakcemi molekul acetyleny při chemické ionizaci. Spektrum na Obr. 4.7 obsahuje stejné fragmentové ionty o stejné intenzitě jako spektrum na Obr. 4.18 Na základě této shody lze předpokládat, že iont m/z 49 má lineární strukturu $HCCCC^-$.

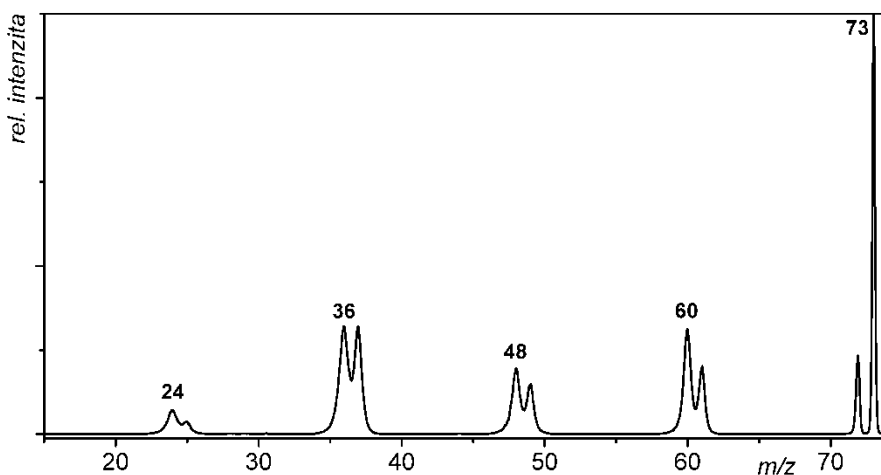


Obrázek 4.7: $-CR+$ MS spektrum iontu m/z 49 (C_4H^+) z NCI acetyleny



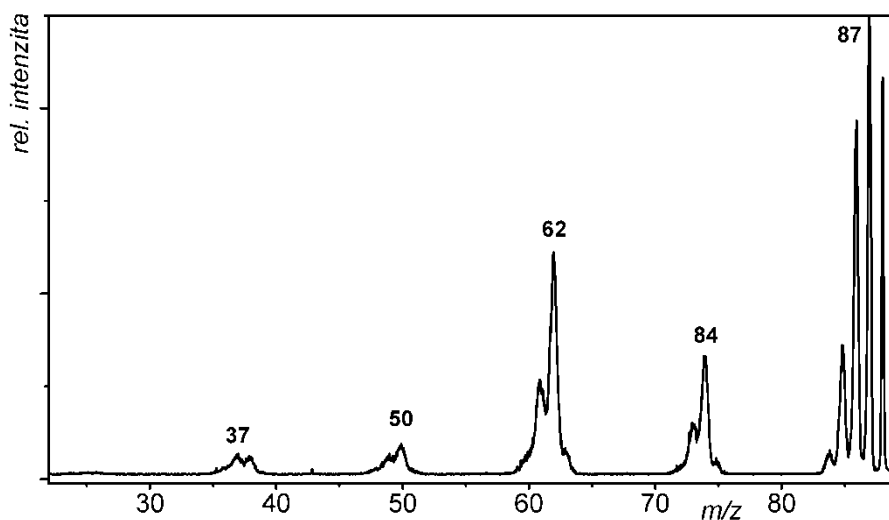
Obrázek 4.8: $^{-}\text{CR}^{+}$ MS spektrum iontu m/z 50 (C_4H_2^{-}) z NCI acetyleny

Ve spektru na Obr. 4.8 je vidět pík m/z 14, tedy CH_2^{-} , což ukazuje na strukturu $\text{H}_2\text{CCCC}^{-}$. Pík m/z 13, tedy CH^{-} ukazuje, že je přítomna i struktura HCCCCH^{-} . Ve směsi iontů, které vznikají při chemické ionizaci, jsou pravděpodobně přítomny obě struktury.



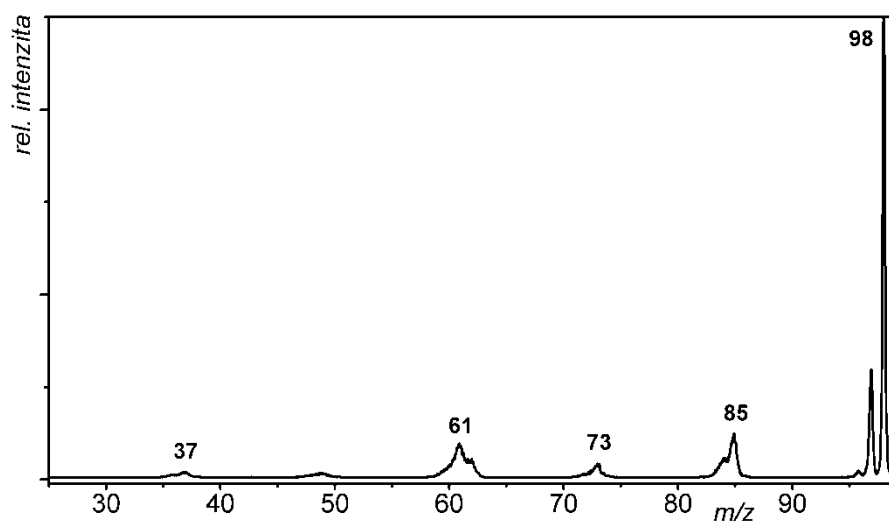
Obrázek 4.9: $^{-}\text{CR}^{+}$ MS spektrum iontu m/z 73 (C_6H^{-}) z NCI acetyleny

Ve spektru na Obr. 4.9 je vidět ztráta atomů C a molekul CH, to ukazuje na lineární strukturu iontu HCCCCC^{-} . Experimentálně byl aniont C_6H^{-} připraven chemickou ionizací z fluorbenzenu a analyzován technikou $^{-}\text{CR}^{+}$, výsledné spektrum je identické se spektrem na Obr. 4.9 Výpočtem bylo zjištěno, že lineární struktura je nejvíce pravděpodobná [20].



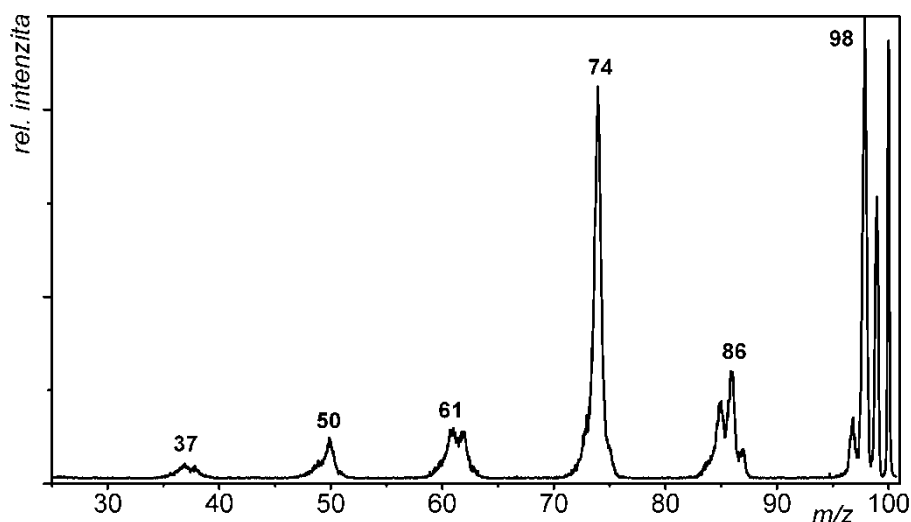
Obrázek 4.10: $-CR^+$ MS spektrum iontu m/z 88 ($C_7H_4^-$) z NCI acetylenu

Iont $C_7H_4^-$ je zajímavý tím, že přestože vznikl chemickou ionizací molekul acetylenu, má lichý počet uhlíků. Vzhledem k pozorované ztrátě 26 Da (C_2H_2) má tento iont pravděpodobně cyklickou strukturu.



Obrázek 4.11: $-CR^+$ MS spektrum iontu m/z 98 ($C_8H_2^-$) z NCI acetylenu

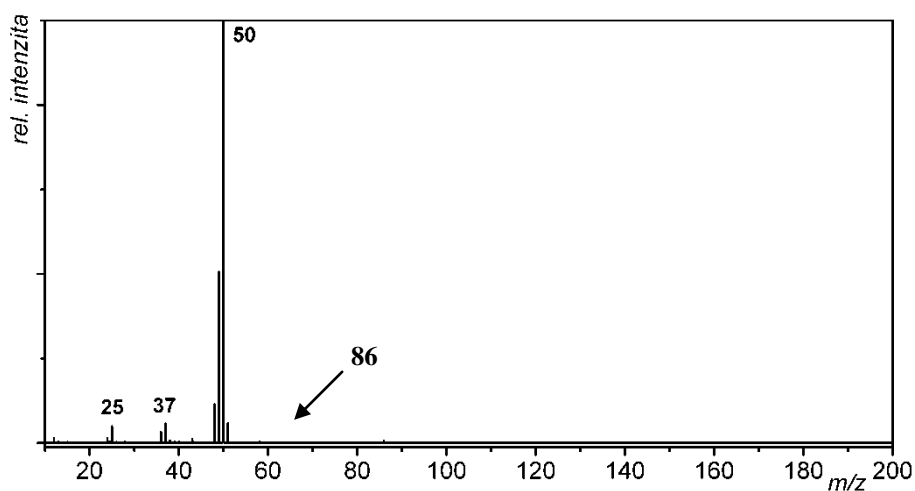
Ve spektru na Obr. 4.11 jsou vidět fragmenty iontu $C_8H_2^-$, které ukazují ztráty molekul CH, C_2H , C_3H což naznačuje, že iont má lineární strukturu $HCCCCCCCCH^-$.



Obrázek 4.12: $-CR+$ MS spektrum iontu m/z 100 ($C_8H_4^-$) z NCI acetylenu

Na Obr. 4.12 je vidět ztráta atomů H_2 a molekul C_2H_2 , což je charakteristické pro cyklické uhlovodíky. Struktura iontu m/z 100 může být například některý z izomerů benzynového aniontu substituovaného ethynylovou skupinou.

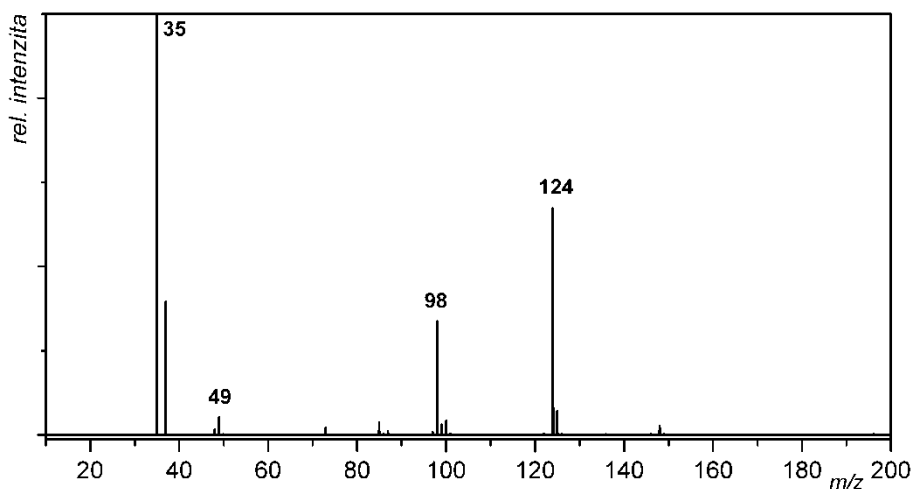
4.2. Diacetylen



Obrázek 4.13: EI MS laboratorně syntetizovaného diacetylenu

Největší intenzitu v EI spektru syntetizovaného diacetylenu má pík molekulárního iontu m/z 50. Pík m/z 86 odpovídá iontu $H_2C=C=C=CHCl^{+}$ [27], který je meziproduktem syntézy a je v malém množství přítomen ve vzorku diacetylenu. Tuto identifikaci

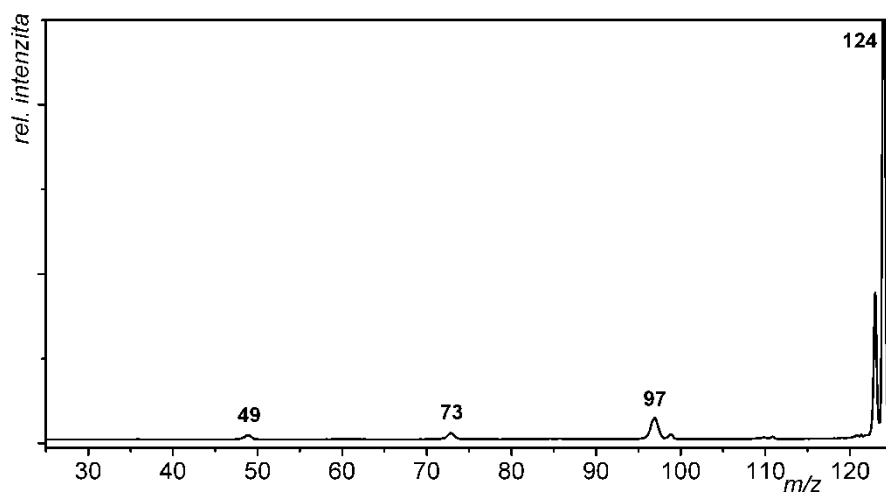
potvrzuje pík m/z 88, který má třetinovou intenzitu oproti píku m/z 86, což odpovídá izotopickému zastoupení chloru ($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl}$ je 3 : 1).



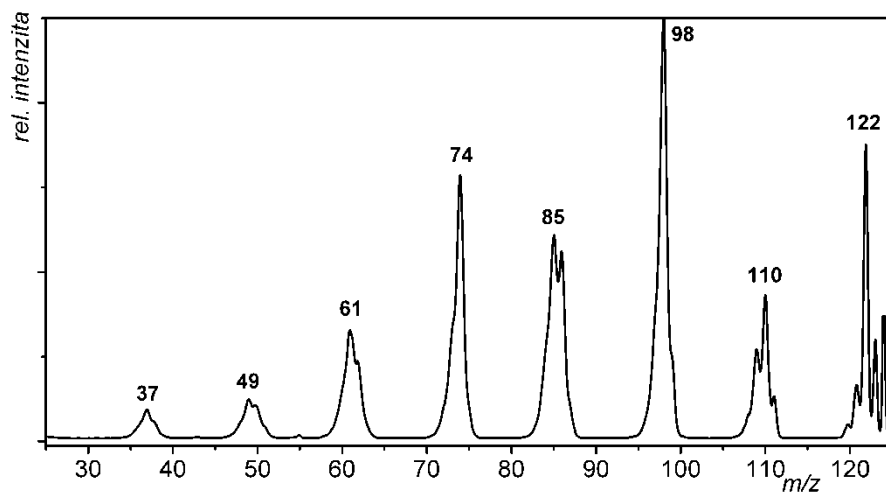
Obrázek 4.14: NCI MS laboratorně syntetizovaného diacetylenů

Spektrum NCI syntetizovaného diacetylenů obsahuje píky záporných iontů, které jsou produkty reakcí iontů s molekulami v acetylenovém plazmatu a mohou jim být přiřazeny tyto sumární vzorce: m/z 49 (C_4H^-), m/z 98 (C_8H_2^-) a m/z 124 ($\text{C}_{10}\text{H}_4^-$). Molekula $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CHCl}$ podléhá při NCI disociativnímu záchytu elektronu, při kterém vzniká iont Cl^- , kterému ve spektru odpovídá pík m/z 35. Vzorek diacetylenů obsahuje jen velmi malé množství $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CHCl}$, jak ukazuje spektrum EI diacetylenů (Obr. 4.13), přesto má pík m/z 35 ve spektru NCI diacetylenů (Obr. 4.14) nejvyšší intenzitu. To je způsobeno vysokou elektronovou afinitou chloru.

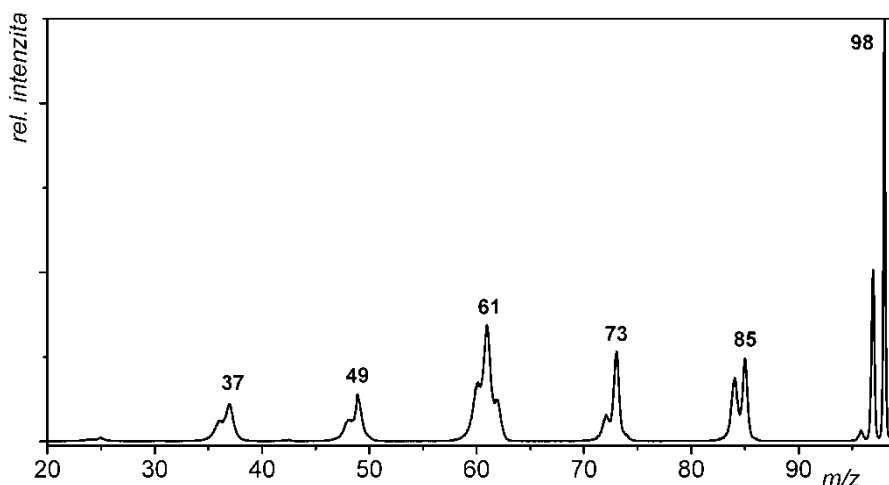
Produktová spektra významně zastoupených iontů NCI diacetylenu



Obrázek 4.15: CID MS spektrum iontu m/z 124 ($C_{10}H_4^-$) z NCI diacetylenu

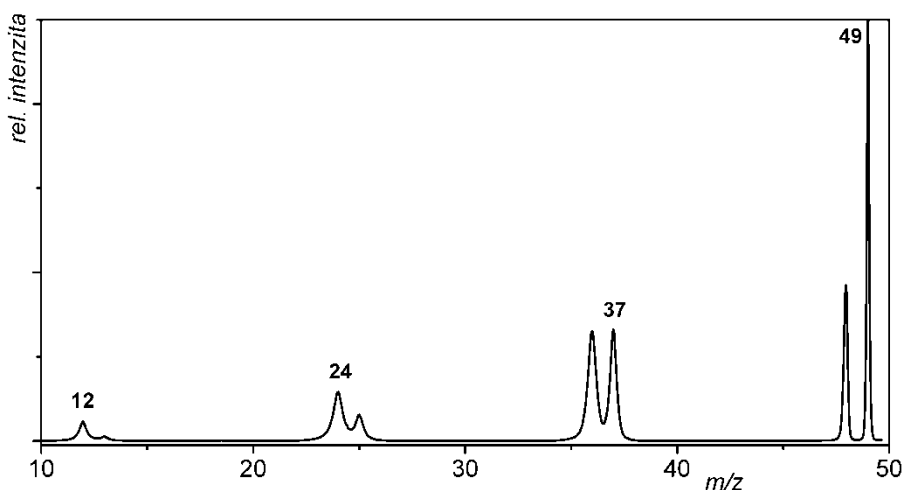


Obrázek 4.16: $-CR^+$ MS spektrum iontu m/z 124 ($C_{10}H_4^-$) z NCI diacetylenu



Obrázek 4.17: CR+ MS spektrum iontu m/z 98 ($C_8H_2^+$) z NCI diacetyleny

Spektrum obsahuje stejné fragmenty jako $^-CR^+$ spektrum acetyleny (Obr. 4.11), liší se pouze intenzitami, což je způsobeno různými tlaky ve srážkové komoře. Ze ztrát mezi jednotlivými fragmenty, které odpovídají molekulám CH, C_2H , C_3H můžeme usuzovat, že iont $C_8H_2^+$ má lineární strukturu.



Obrázek 4.18: $-CR^+$ MS spektrum iontu m/z 49 (C_4H^-) z NCI diacetyleny

Na Obr. 4.7 je rozpadové spektrum iontu m/z 49, který vznikl z molekuly diacetyleny disociativním záchytem elektronu, není tedy pochyb, že jeho struktura je $HCCC^-$.

5. Závěr

Podnětem pro tuto bakalářskou práci byly nové poznatky v oboru astrochemie, získané z ionosféry Titanu, kde byl dokázán výskyt záporných iontů o vysoké molekulární hmotnosti. Předmětem zájmu bylo zjištění struktury těchto iontů a způsobu jejich vzniku. Další motivací byly studie zabývající se vznikem polycyklických aromatických uhlovodíků v mezihvězdném prostoru, které předpokládají, že výchozí molekulou pro vznik těchto sloučenin je acetylen.

Tato práce byla věnována reakcím acetyleny a diacetyleny v plynné fázi. Molekula acetyleny i diacetyleny a jejich záporné ionty, které ochotně vznikají záchytem elektronu, byly již v mezihvězdném prostoru detekovány a jejich přítomnost byla zjištěna také v ionosféře Titanu.

Pro experimenty s acetylenem a diacetylenem v plynné fázi byla využita technika hmotnostní spektrometrie, konkrétně přístroj sektorového typu s možností chemické ionizace. Metodou chemické ionizace lze napodobit podmínky, ve kterých vznikají záporné ionty v mezihvězdném prostoru. Pro tyto účely byla provedena syntéza acetyleny i diacetyleny.

Ve výsledném spektru záporné chemické ionizace acetyleny, kdy acetylen měl funkci vzorku i ionizujícího plynu, jsou píky odpovídající sloučeninám vznikajících řetězovými reakcemi iontů acetyleny s molekulami acetyleny. Nejvyšší hodnotou m/z v tomto spektru je m/z 100 ($C_8H_4^-$), jehož rozpadové spektrum ukazuje, že se pravděpodobně jedná o cyklický uhlovodík. Nejnižší hodnotou je m/z 26 ($C_2H_2^-$), kde je z rozpadového spektra patrné, že iont má strukturu H_2CC^- , nevzniká tedy záchytem elektronu, ale důsledkem reakcí iontů s molekulami. Nejvyšší intenzitu ve spektru má pík m/z 76 ($C_6H_4^-$), jehož struktura pravděpodobně odpovídá o-benzynovému iontu, který je uvažován jako prekurzor pro vznik polycyklických aromatických sloučenin. Vznik tohoto iontu nebyl dosud za podmínek chemické ionizace s acetylenem pozorován. Tato jednoduchá metoda přípravy iontu $C_6H_4^-$ tedy může být užitečná při experimentech zaměřených na studium jeho struktury a reaktivity.

Stejným způsobem byla proměřena také rozpadová spektra iontů, které vznikají při záporné chemické ionizaci diacetyleny. Iont m/z 49 (C_4H^-) vzniká záchytem elektronu molekulou diacetyleny, není tedy pochyb, že jeho struktura je lineární. Toto rozpadové

spektrum je identické s rozpadovým spektrem iontu m/z 49 (C_4H^-) z NCI acetyleny, na základě toho lze určit, že i tento iont má lineární strukturu. Pravděpodobné struktury ostatních iontů vznikajících při NCI acetyleny byly určeny vzhledem k jejich rozpadovým spektrům jako lineární (m/z 50 ($C_4H_2^-$), m/z 73 (C_6H^-), m/z 98 ($C_8H_2^-$)).

Výsledná spektra mohou poskytnout užitečné informace o způsobu vzniku větších záporně nabitých iontů, případně polycyklických aromatických sloučenin v mezihvězdném prostoru v místech s výskytem acetyleny a diacetyleny.

Literatura

1. SOIFER, B.T. et al. The 4-8 micron spectrum of the infrared source W33 A. In: *The Astrophysical Journal* 232. 1979, s. 53-57.
2. MCCARTHY, M.C. et al. Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C_6H^- . In: *The Astrophysical Journal* 652. 2006, s. 141-44.
3. CERNICHARO, J. et al. Astronomical detection of C_4H^- , the second interstellar anion. In: *Astronomy and Astrophysics* 467. 2007, s. 37-40.
4. BRÜNKEN, S. et al. Detection of the carbon chain negative ion C_8H^- in TMC-1. In: *The Astrophysical Journal* 664. 2007, s. 43-46.
5. REMIJAN, A.J. et al. Detection of C_8H^- and comparison with C_8H toward IRC + 10 216. In: *The Astrophysical Journal* 664. 2007, s. 47-50.
6. THADDEUS, P. et al. Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion C_3N^- . In: *The Astrophysical Journal* 677. 2008, s. 1132-39.
7. CERNICHARO, J. et al. Detection of C_5N^- and vibrationally excited C_6H in IRC + 10216. In: *The Astrophysical Journal* 688. 2008, s. 83-86.
8. AGÚNDEZ, M. et al. Astronomical identification of CN^- , the smallest observed molecular anion. In: *Astronomy and Astrophysics* 517. 2010, s. 2.
9. CHAIZY, P. et al. Negative ions in the coma of comet Halley. In: *Letters to Nature* 349. 1991, s. 393-96.
10. VUITTON, V. et al. Negative ion chemistry in Titan's upper atmosphere. In: *Planetary and Space Science* 57. 2009, s. 1558-72.
11. MAY, O. et al. Absolute cross sections for dissociative electron attachment to acetylene and diacetylene. In: *PHYSICAL REVIEW A* 77. 2008.
12. MAY, O., F. FEDOR a M. ALLAN. Absolute Dissociative Electron Attachment. In: *Chimia* 64. 2010, s. 1-4.
13. LACY, J.H. et al. Discovery of interstellar acetylene. In: *The Astrophysical Journal* 342. 1989, s. 43-44.
14. CERNICHARO, J. et al. Infrared Space Observatory's Discovery of C_4H_2 , C_6H_2 , and Benzene in CRL 618. In: *The Astrophysical Journal* 546. 2001, s. 123-26.

15. DESCHENAUX, C. et al. Investigations of CH₄, C₂H₂ and C₂H₄ dusty RF plasmas by means of FTIR absorption spectroscopy and mass spectrometry. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32. 1999, s. 1876–86.
16. BENEDIKT, J. Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 43. 2010.
17. MCCARTHY, M.C. et al. Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C₆H⁻. In: *The Astrophysical Journal* 652. 2006, s. 141–44.
18. YELLE, R.V. et al. The vertical structure of Titan's upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. In: *Icarus* 182. 2006, s. 567–76.
19. CRAVENS, T. E. et al. Energetic ion precipitation at Titan. In: *Geophysical Research Letters*. 2008.
20. NATTERER, J. et al. Combined experimental and theoretical study of the C-H bond strength and the gas phase acidity of triacetylene, C₆H₂, and the electron affinity of the C₆H[•] radical. In: *Chemical Physics Letters* 229. 1994, s. 429–34.
21. WOODS, P.M. et al. The synthesis of benzene in the proto-planetary nebula CRL 618. In: *The Astrophysical Journal* 574. 2002, s. 167–70.
22. CARELLI, F. et al. Gas-phase route to polycyclic aromatic hydrocarbon formation in protoplanetary atmospheres: role of stabilized benzyne anions. In: *Monthly Notice of Royal Astronomical Society* 415. 2011, s. 425–30.
23. ZHANG, F. et al. Crossed Molecular Beams Study on the Formation of Vinylacetylene in Titan's Atmosphere. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113. 2009, s. 11167–73.
24. BETZ, A.L. Ethylene in IRC + 10216. In: *The Astrophysical Journal* 244. 1981, s. 10–105.
25. TUCKER, K.D., M.L. KUTNER a P. THADDEUS. The ethynyl radical C₂H⁻ a new interstellar molecule. In: *The Astrophysical Journal* 19. 1974, s. 115–19.
26. HARRISON, A. G. *Chemical ionization mass spectrometry*. 2nd ed. CRC press, 1992. ISBN 978-0849342547.
27. VERKRUIJSSE, H.D. a L. BRANDSMA. A detailed procedure for the preparation of butadiene. In: *Synthetic Communications*. 1991, s. 657 -659.

28. BARTMESS, J.E. Negative Ion Energetics Data. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69* [online]. [cit. 2012-06-30]. Dostupné z: <http://webbook.nist.gov/>
29. WENTHOLD, P.G., R.R. SQUIRES a W.C. LINEBERGER. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of the *o*-, *m*-, and *p*-Benzyne Negative Ions. Electron Affinities and Singlet-Triplet Splittings for *o*-, *m*-, and *p*-Benzyne. In: *Journal of the American Chemical Society* 120. 1998, s. 5279-90.
30. WENTHOLD, P.G., J. HU a R.R. SQUIRES. *o*-, *m*-, and *p*-Benzyne Negative Ions in the Gas Phase: Synthesis, Authentication, and Thermochemistry. In: *Journal of the American Chemical Society* 118. 1996, s. 11865-71.
31. CHOUROU, S.T. a A.E. OREL. Dissociative electron attachment to acetylene. In: *Physical Review A* 77. 2008.