

Gyenge kölcsönhatású rendszerek rezgési spektroszkópiái és kvantumkémiai vizsgálata

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette: Szabó Andrea

Témavezető: Dr. Kovács Attila, tudományos főmunkatárs



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
2003

BEVEZETÉS

A gyenge kölcsönhatású rendszerek kémiája még sok megválaszolatlan kérdést rejt magában. Ennek fő oka, hogy a kölcsönhatás okozta változások gyengék, sokszor az illető tulajdonság mérésének kísérleti hibahatára közelében vannak. Ilyen esetekben nehéz különbséget tenni a gyenge kölcsönhatást tartalmazó rendszer és az azt nem tartalmazó referencia modell között, illetve a kapott kvantitatív adatoknak nagy a bizonytalansága.

A számítástechnika rohamos fejlődésének eredményeként az egyre magasabb szintű kvantumkémiai számítások mind nagyobb teret nyernek a molekulaszervezet és egyéb fizikai-kémiai tulajdonságok vizsgálatában. A manapság a kvantumkémiai módszerekkel kapott adatok minősége olyan szintű, hogy kiegészítő információként használhatók a kísérleti adatok kiértékeléséhez, sőt megfelelően kis molekula esetén már a kísérletivel vetekedő, vagy annál pontosabb eredményeket lehet a számításokkal kapni.

A kísérleti módszerek többnyire csak a globális minimum szerkezetről szolgáltatnak információt, míg a kvantumkémia az egész potenciális energia hiperfelületet feltérképezheti. Ezért a kvantumkémiai számítások jellemző alkalmazási területe olyan molekuláris tulajdonságok vizsgálata, melyek kísérleti módszerekkel nem, vagy csak közvetve, nehezen tanulmányozhatók. Ide tartozik többek között a konformációs analízis, a kémiai kötés és gyenge kölcsönhatások elektronszerkezeti vizsgálata, molekuladinamikai vizsgálatok, stb.

Feladatom volt:

- Gyenge kölcsönhatású rendszerek szerkezeti tulajdonságainak vizsgálata kvantumkémiai számítások segítségével.
- Intramolekuláris hidrogénkötést tartalmazó rendszerek szerkezeti és rezgési analízise.

Eredményeimet az intra- és intermolekuláris, erős és gyenge hidrogénkötések, valamint a van der Waals kölcsönhatások vizsgálatáról mintegy 30 molekula példáján mutatom be.

1. *Orto*-szubsztituált fenolokban kialakuló intramolekuláris hidrogénkötések szerkezeti és rezgési jellemzői. A fenti munkában elsősorban kvantumkémiai számítások segítségével különböző akceptorok hidrogénkötés képzési hajlamát, a jellegzetes szerkezeti effektusokat vizsgáltuk és rendszereztük.
2. A 4-acetil-3(5)-amino-5(3)-metil-pirazol szerkezeti és rezgési analízise. A vegyületnek összetett tautomer/konformációs egyensúlya van, amit kvantumkémiai számításokkal tanulmányoztunk. Emellett FT-IR és FT-Raman spektrumokra alapozva elvégeztük a szilárd fázisban található szerkezet teljes rezgési analízisét. A normálkoordináta analízishez a kiindulási erőállandó mátrixot kvantumkémiai számításokból nyertük. A számított erőter szisztematikus hibáit a Pulay-féle skálázott kvantummechanikai (SQM) módszer alapján az erőállandók szelektív skálázásával korrigáltuk.
3. A fentivel analóg módon tanulmányoztuk a dimetil-glioxim konformációs terét és végeztük el a legstabilabb izomer rezgési (SQM) analízisét.
4. A szerkezeti és rezgési tulajdonságok teljesen megváltoznak a dimetil-glioxim fémionokkal képzett komplexeiben. Ezek közül mi a nikkkel-komplex rezgési jellemzését végeztük el. A koordinatív kölcsönhatás mellett a vegyület külön érdekessége a ligandumok közötti rendkívül erős intramolekuláris hidrogénkötés.
5. Vizsgáltuk formaldehid származékok dimerjeiben fellépő hidrogénkötést illetve van der Waals kölcsönhatásokat. Ez szintén kizárólag kvantumkémiai számításokkal történt, s a szerkezeti és rezgési jellegzetességek mellett felderítettük a jellemző hiperkonjugációs effektusokat.

TÉZISEK, EREDMÉNYEK

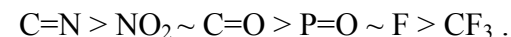
I. BENZOLSZÁRMAZÉKOKBAN ELŐFORDULÓ INTRAMOLEKULÁRIS HIDROGÉNKÖTÉSEK SZERKEZETI SAJÁTSÁGAI

Intramolekuláris O–H···Y típusú kölcsönhatások összehasonlításához orto-szubsztituált fenolszármazékok egy csoportját választottam. A vizsgált akceptor csoportok (C=N, NO₂, C=O, P=O, F, CF₃) az intramolekuláris hidrogénkötések széles skáláját lefedik a gyengétől az erősig.

Az összehasonlító elemzésben a következő molekuláris tulajdonságokat vizsgáltuk:

– A hidrogénkötések energetikai viszonyai

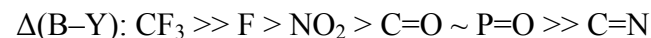
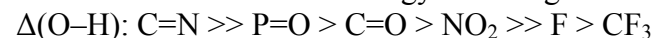
Összefoglalóan elmondható, hogy a hidrogénkötés (számított) energiája a különböző akceptorokkal a következő sorrend szerint változik:



$$35 \text{ kJ/mol} - 7 \text{ kJ/mol}$$

– A donor és akceptor csoportok geometriai változásának jellegzetességei

Az egyszerűen szubsztituált származékokban a kötéstávolságok változására a következő sorrendet figyeltük meg:



A fenti összesítés azt mutatja, hogy nincs közvetlen kapcsolat a számított hidrogénkötési energiákkal.

– A hidrogénkötés hatása a benzolgyűrű geometriájára

A változások a legerősebbek a 2-foszfinil-fenolon, míg a leggyengébbek a 2-trifluorometil-fenolon. Itt ismét csak nincs korreláció sem a számított hidrogénkötési energiák, sem a donor és akceptor csoportok fentebb tárgyalt geometriai változásai között.

– Rezgési sajátságok

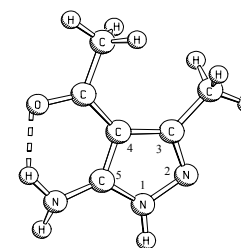
A nitro-fenol származékokban igen kicsi a hidrogénkötés hatására létrejött geometriai eltérés, de még így is tükröződik a rezgési adatokban. A 2-fluor-fenol és a 2-trifluorometil-fenol intramolekuláris hidrogénkötésének igen gyenge jellegéből adódóan a spektroszkópiai tulajdonságokban is csak csekély hatás érvényesül.

II. A 4-ACETIL-3(5)-AMINO-5(3)-METIL-PIRAZOL SZERKEZETI ÉS REZGÉSI SAJÁTSÁGAI

A 4-acetil-3-amino-5-metil pirazol fémkomplexeinek Újvidéki kooperációban, Mészáros-Szécsényi vezetésével folyó vizsgálata indokolta a ligandum előzetes tanulmányozását. Feladatomból volt a ligandum tautomerizációs, konformációs, szerkezeti és IR spektroszkópiai vizsgálata.

– Konformáció, tautomerizáció, geometria

A potenciális energia hiperfelület vizsgálatával a két tautomer két-két konformere bizonyult stabilnak. A kvantumkémiai számítások szerint az 5-amino-3-metil tautomer kedvezőbb energiájú, azonban mindössze 2 kJ/mol-lal (B3LYP/6-311++G**). Mindkét tautomer esetén a legstabilabb konformer a hidrogénkötést tartalmazó forma.



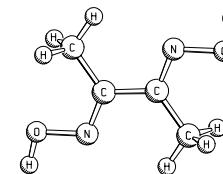
4-acetil-5-amino-3-metil-pirazol

– Rezgési analízis

A molekularezgéseket SQM módszerrel, FT-IR és FT-Raman spektrumok alapján vizsgáltuk. A hidrogénkötés az NH₂ és C=O csoportok valamint a gyűrű rezgéseinek nagyobb arányú keveredését okozza.

III. A DIMETIL-GLIOXIM SZERKEZETI ÉS REZGÉSI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

A dimetil-glioxim szintén fontos komplexképző ligandum, alapreagens az analitikai kémiában, ennek ellenére keveset tudunk a szerkezeti jellegzetességeiről. A szerkezeti és konformációs analízisen és a stabilizáló kölcsönhatások felderítésén kívül munkám célja volt még a normálrezgések pontosabb leírása kvantumkémiai úton számított rezgési erőterre alapozott normálkoordináta analízissel.



Dimetil-glioxim

– Szerkezeti és konformációs analízis

Sűrűségfunkcionál számítások (B3LYP/6-31+G**) segítségével felderítettük a dimetilglioxim molekula konformációs terét, meghatározva a legstabilabb szerkezeteket. Annak ellenére, hogy egyes *szin* konformerekben intramolekuláris hidrogénkötés lép fel, a potenciális energia felület globális minimumának a szilárd fázisban is talált *anti/transz* szerkezet bizonyult. A molekula konformációját három jelentős kölcsönhatás, a sztérikus és konjugációs kölcsönhatások, valamint egyes *szin* szerkezetekben az N(O)···H intramolekuláris hidrogénkötés alakítják.

– Rezgési analízis

A rezgési analízist a B3LYP/6-31G* kvadratikus erőter alapján végeztük, az erőállandók szisztematikus hibáit skálázással korrigálva. E módszer segítségével pontosítottuk a vegyület rezgési spektrumainak hozzárendelését.

IV. A NIKKEL-DIMETIL-GLIOXIM KOMPLEX

A nikkeldimetilglioxim igen érdekes a komplexet összetartó erők szempontjából, mivel a két anion ligandum és a fémion között létrejövő donor-akceptor kölcsönhatás mellett két igen erős hidrogénkötés is stabilizálja a komplexet. Munkánk célja a kvantumkémiailag számításokon és FT-IR, FT-Raman kísérleteken alapuló teljes rezgési analízis elvégzése volt.

– Rezgési analízis

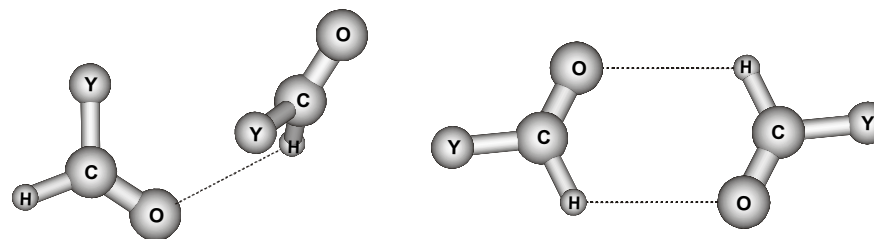
Elvégeztük a molekula rezgési analízisét FT-IR és FT-Raman spektrumok alapján skálázott kvantummechanikai erőter (SQM) módszer segítségével. A kiindulási erőteret B3LYP/6-311++G** szinten számítottuk, majd ehhez a szinthez optimált skálafaktorokat

felhasználva korrigáltuk. Az így kapott erőterrel a nikkeldimetilglioxim 87 normálrezgéséből 45-öt azonosítottunk a spektrumban.

V. FORMALDEHID SZÁRMAZÉKOK KÉK ELTOLÓDÁSÚ C–H···Y (Y=O, HALOGÉN) HIDROGÉNKÖTÉSES DIMEREINEK VIZSGÁLATA

A hidrogénkötések egyik érdekes fajtája a kék eltolódású hidrogénkötés, amely megjelenésében teljesen különbözik a klasszikustól. Nem az X–H kötés megnyúlása, hanem rövidülése, és ezzel együtt az XH vegyértékrezgés (ν_{XH}) kék eltolódása figyelhető meg. Feladatunk volt formaldehid származékok dimerjeiben $\{(CHOY)_2, Y=H, CH_3, F, Cl, Br, I\}$ kialakuló gyenge kölcsönhatások vizsgálata. A halogén szubsztituensek a formaldehid vázon egy újabb proton akceptort jelentenek, ezzel összetettebbé teszik a potenciális energia hiperfelületet (PES) újabb, CH···halogén kapcsolatú dimer szerkezetek lehetőségével. Munkánk során a következő tulajdonságokat vizsgáltuk kvantumkémiailag (MP2/6-311++G**) számításokkal:

- dimerizációs energia
- geometriai jellegzetességek
- töltéseloszlás
- rezgési frekvenciák



Két lehetséges dimer szerkezet

Összefoglalva elmondható, hogy

- A PES vizsgálata összesen nyolc különböző szerkezetet eredményezett. A kölcsönhatások gyengék, a dimerizációs energia alacsony (9-17 kJ/mol).
- A számítások alapján a diszperziós erők nagyobb szerepet játszanak a dimerképződésben, mint a létrejövő igen gyenge hidrogénkötés.
- A legfontosabb geometriai jellegzetesség, hogy ezeknél a hidrogénkötést tartalmazó dimereknél a C–H kötés rövidülése figyelhető meg. Ez okozza a rezgési frekvenciák kék eltolódását.
- Az NBO analízis alapján kismértékű csökkenés mutatható ki a σ^*_{CH} lazítópályák betöltöttségében. Ez a jelenség, valamint az intramolekuláris töltésátrendeződés lehet a fő oka a CH kötés rövidülésének.

KÖSZÖNETNYÍLVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Kovács Attilának, témavezetőmnek, akinek segítségével és türelme nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre. Köszönöm Gál Sándornak, Hargittai Istvánnak, Pokol Györgynek valamint a Varga József Alapítványnak a lehetőséget és a támogatást. Köszönöm munkatársaimnak, családomnak és barátaimnak a bátorítást.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ KÖZLEMÉNYEK:

1. A. Kovács, A. Szabó, I. Hargittai: Structural characteristics of intramolecular hydrogen bonding in benzene derivatives, *Accounts of Chemical Research*, 2002; 35: 887-894.
2. A. Szabó, V. I. Češljević, A. Kovács: Tautomerism, hydrogen bonding and vibrational properties of 4-acetyl-3(5)-amino-5(3)-methylpyrazole, *Chemical Physics*, 2001; 270: 67-78.
3. A. Szabó, A. Kovács: Structure and molecular vibrations of dimethylglyoxime, *Journal of molecular structure*, in press.
4. A. Szabó, A. Kovács: Vibrational analysis of the bis(dimethylglyoximato)-nickel(II) complex, *Journal of Molecular Structure*, in press.
5. A. Kovács, D. Nemcsok, A. Szabó, I. Hargittai: Blue-shifting C-H...Y (Y=O; Hal) hydrogen bonds in the dimers of formaldehyde derivatives, *Journal of Physical Chemistry A*, 2002; 106:5671-5678.

AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ KAPCSOLÓDÓ ELŐADÁSOK, POSZTEREK:

1. Szabó Andrea, Kovács Attila: A nikkeldimetilglioxim szerkezeti és rezgési spektroszkópiai vizsgálata (előadás)
43. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Zalaegerszeg, 2000. június 26-28.
2. A. Kovács and A. Szabó: Structure, bonding and molecular vibrations of the bis(dimethylglyoximato)nickel(II) complex (poszter)
3rd European Conference on Computational Chemistry (EUCCO-CC3), Budapest, 2000. szeptember 4-8.
3. A. Kovács, A. Szabó: Conformational analysis of glyoxime and dimethylglyoxime (poszter)
3rd European Conference on Computational Chemistry (EUCCO-CC3), Budapest, 2000. szeptember 4-8.
4. A. Kovács, I. Hargittai, S. D. Nemcsok, A. Szabó: Dimer formation of fluoroformaldehyde (poszter)
3rd European Conference on Computational Chemistry (EUCCO-CC3), Budapest, 2000. szeptember 4-8.
5. A. Kovács and A. Szabó: Structure, bonding and molecular vibrations of the bis(dimethylglyoximato)nickel(II) complex (poszter)
International School of Crystallography, 32nd Course: Strength from weakness: Structural consequences of weak interactions in molecules, supermolecules and crystals, Erice, Italy; 23 May-3 June 2001.

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK:

1. A. Kovács, A. Szabó: Comparison of ab initio and Density Functional Methods for TeF₆, Chemical Physics Letters, 1999; 305 . 458-464.
2. A. Kovács, A. Szabó: Hydrogén bonding and molecular vibrations of 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone, Journal of Molecular Structure, 1999; 510: 215-225.
3. A. Kovács, A. Szabó: Vibrational analysis of perflouroadamantane, Journal of Molecular Structure, 2000; 519: 13-19.
4. M. Lein, A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking: Energy decomposition analysis of the chemical bond in main group and transition metal compounds, Faraday Discussions közlés alatt.

EGYÉB ELŐADÁSOK, POSZTEREK:

1. A. Kovács, A. Szabó: Comparison of ab initio and density functional methods for the vibrational analysis of TeF₆ (poszter)
XXIV. European Congress on Molecular Spectroscopy, Prága, 1998., aug. 23-28.
2. Kovács Attila, Szabó Andrea: A TeF₆ rezgési spektrumának számítása kvantumkémiai módszerekkel (poszter)
41. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Budapest, 1998., szept. 1-4.
3. Kovács Attila, Szabó Andrea: A 2,5-dihidrox-1,4-benzokinon rezgési analízise (előadás)
41. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Budapest, 1998., szept. 1-4.
4. A. Kovács, A. Szabó: Vibrational analysis of perfluoro-adamantane (poszter)
7th Austrian-Hungarian International Conference on Vibrational Spectroscopy, Balatonfüred, 1999. ápr. 7-9.