

**Belső hidrogén-híd kötések tanulmányozása kvantumkémiai módszerekkel
3,7tetrametil-dihidroxibiciklo
[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetrakarboxil esetében**

**Quantum Chemical Study of Intramolecular Hydrogen Bonds in Case of
tetramethyl 3,7-dihydroxybicyclo
[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate**

**Studiul teoretic a legăturilor de hidrogen intramoleculari în cazul moleculei
de tetramethyl 3,7-dihydroxybicyclo
[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate**

Dr. BENDE Attila

Izotóp és Molekuláris Tehnológiai Intézet, Molekuláris és Biomolekuláris Fizika Osztály,
Dónát út, 71-103 szám, Ro-400239, Kolozsvár, ROMÁNIA, bende@s3.itim-cj.ro
Német Rákkutató Intézet, Molekuláris Biofizika Osztály,
Im Neueunheimer Feld, 580 szám, D-69120, Heidelberg, NÉMETORSZÁG

ABSTRACT

Theoretical study of intramolecular hydrogen-bond (IHB) in tetramethyl 3,7-dihydroxybicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate was performed at density functional theory, using B3LYP exchange-correlation functional and 6-31G basis set. Two hypothetical structures having different position of O atom in IHB (each of them with two different structure (cis and trans) of unbonded carboxylate group) have been considered as a possible local or global minima.

REZUMAT

Este prezentat descrierea teoretică a legăturii de hidrogen de tip intramolecular (LHI) în cazul moleculei tetramethyl 3,7-dihydroxy-bicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate prin metoda teoriei funcționale de densitate folosind ca funcțională de schimb-corelare B3LYP și sistemul de bază 6-31G. S-a considerat două structuri hipotetice ca posibile structuri moleculare pentru minimul global, respectiv local având LHI cu diferite poziții al atomului O (pentru fiecare structură în parte s-a considerat forma cis și trans a grupului carboxil nelegat)

ÖSSZEFOGLALÓ

A 3,7tetrametil-dihidroxibiciklo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetrakarboxil molekulán belül található belső hidrogén-híd kötések (BHK) elméleti leírása kerül bemutatása a Sűrűség Funkcionál Elmélet keretén belül, B3LYP kicserélődési-korrelációs funkcionált és a 6-31G bázis-függvény rendszert használva. Két hipotetikus molekula rendszert tekintettem, mint lehetséges globális vagy lokális egyensúlyi állapotot, ahol a BHK a különböző pozícióban levő O atomok között jöhet létre.

Kulcsszavak: belső hidrogén-híd kötés; Sűrűség funkcionál elmélet; IR spectrum;

1. BEVEZETŐ

A belső hidrogén-híd kötések nagyon fontos szerepet játszanak a különböző makromolekulák illetve biológiai rendszerek (pl. proteinek) felépítésében. Ezek azok a gyenge kölcsönhatású erők amelyek lényegében meghatározzák a makromolekulák másodlagos, illetve harmadlagos térszerkezetét. Természetüket tekintve hasonlítanak a intermolekuláris erők tulajdonságaikra, viszont a módszerek amelyek segítségével tanulmányozni tudjuk őket eltérnek az előbb említett intermolekuláris erők esetében használt módszerektől. Az egyik ilyen lehetséges módszer a Bader féle elmélet („Atoms in Molecules” Theory - AIM) [1], amely lehetővé teszi annak a kritikus pontnak (térbeli koordinátának) a meghatározását amelyre $\nabla\rho(r_c) = 0$, ahol $\rho(r)$ az elektron sűrűség. Egy másik és jóval tágabb leírást adó megközelítés a Mayer [2] által javasolt energia dekompozíciós módszer, amely lehetővé teszi a

molekulákon belüli egyes atomok közötti „kölsönhatási” energiák meghatározását. Ez megfelelő minőségű bázis-függvény rendszerrel jól alkalmazható a molekulán belüli belső hidrogén-hidak leírására is.

Köztudott, hogy általában a hidrogén-híd kötések különböző frekvencia eltolódásokat eredményeznek az IR-elnyelési spektrumban. Előző munkáinkban [3,4] már bemutattunk olyan rendszereket (molekula dimerek) amelyekben a különböző hidrogén kötések rezgései eltolódást szenvednek a hidrogén-híd kötésben résztvevő H atom miatt. Ezen eltolódások nagyrészt attól függnek, hogy az hidrogén-híd kötés milyen erős, vagyis a H atom milyen mértékben kötődik a donor, illetve acceptor atomokhoz. Ezek után várható, hogy a belső hidrogén-híd kötések esetében is hasonló frekvencia eltolódásokra kell számítanunk. Mivel a különböző konformerek esetében a molekula geometriája változik, ezek a különbségek a frekvencia eltolódásokban is megjelennek. Ilyen jellegű eredményre jutottunk amikor a 3,7tetrametil-dihidroxibiciklo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetrakarboxil (TBNDT) molekula cis típusú geometriáját (*conf-A-cis*, illetve *conf-B-cis*) tanulmányoztuk [5,6]. Kimutattuk, hogy a karboxil csoport belső forgása nagyon kis energia befektetéssel megtörténhet, így viszonylag gyorsan átfordulhat a molekula az egyik konformer állapotból a másikba. Ugyanakkor az elméleti IR-spektrumban a két konformer strukturára jellemző frekvenciák eltolódást mutatnak ugyanazon molekula fragmensre vonatkozóan. Ez alapján különböző megállapításokat vonhatunk le az intramolekuláris hidrogén-hidak a molekula stabilitásában játszó szerepéről.

A jelen dolgozatban újabb két konformer geometriai strukturáját tárgyalom, összehasonlítva a már meglévő másik két *conf-A-cis*, illetve *conf-B-cis* geometriával.

2. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

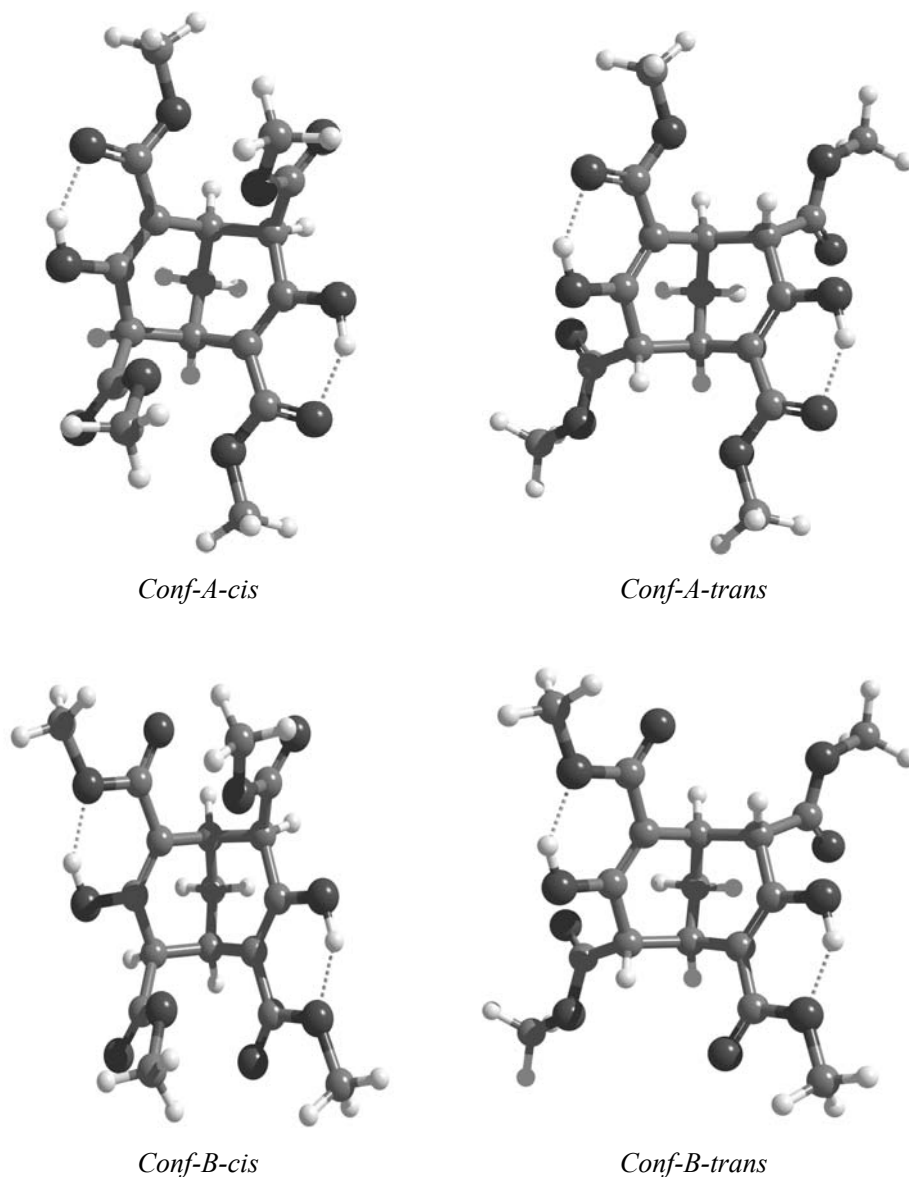
A kvantumkémiai számolásokat a Gaussian03[7] kvantumkémiai programcsomag segítségével a heidelbergi Rákkutató Intézet szuperszámítógépein végeztem. A 3,7tetrametil-dihidroxibiciklo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetrakarboxil különböző geometriáit és elektron konfigurációit a sűrűség funkcionál elmélet keretén belül a B3LYP kicserélődési-korrelációs funkcionál segítségével határoztam meg, melyhez a 6-31G Pople-féle bázis-függvény rendszert használtam.

1. táblázat

A TBNDT molekula különböző konformeréhez tartozó BHK hossza (Å) és a konformerek teljes energiája (a.u.)

Struktúra	R(O...H) (Å)	E _{tot} (a.u.)
Conf-A-cis	1.6895	-1411.66663736
Conf-A-trans	1.6966	-1411.67429028
Conf-B-cis	1.6788	-1411.65846899
Conf-B-trans	1.6915	-1411.66672397

Az 1-es táblázatban a különböző konformerekhez tartozó belső hidrogén-híd kötések hossza van feltüntetve (az 1.-es ábrán a szaggatott vonallal jelölt kötés), valamint a neki megfelelő teljes energia. A táblázatban feltüntetett eredményekből az látható, hogy a hidrogén-híd kötések hossza nagyából megegyezik. Mégis egy kicsit alaposabban áttekintve azt tapasztaljuk, hogy a legmélyebb energia állapothoz tartozó struktúra hidrogén-híd kötése a leghosszabb. Ez elsőre ellentmondásnak tűnik, de az eltérés azzal magyarázható, hogy a többi, nagyobb távolsággal rendelkező O...H „kötés” ezt az eltérést ellensúlyozni tudja. Továbbá a különböző konformerek teljes energiája nagyon közeli értéket mutat, habár a karboxil csoportok formája eltérő. Ez esetben is a magyarázat hasonló, vagyis a *trans* típusú rendszereken belül több olyan lazább O...H kötés létezik amely egy mélyebb energia állapotot eredményez.



1. ábra

A TBNDT molekula különböző konformerének térbeli strukturája

Amint az az 1-es ábrán is látható a *trans* típusú rendszerek egy viszonylag szétterülő, ú. n. lapított formát mutatnak. Ebben a szétterülő rendszerben a különböző O atomok sokkal hatékonyabban képesek úgy helyezkedni, hogy számos laza hidrogén-híd kötést (2.3 – 2.5 Å nagyságú kötéstávolságok) tudnak kialakítani. Ezt a tényt támasztja alá a Röntgen-diffrakciós szinkép vizsgálata is, amely abban áll, hogy az elméleti úton meghatározott különböző geometriával kapott diffrakciós szinképet összehasonlítjuk a kísérleti szinképpel. A legjobb egyezést a *conf-A-trans* esetében találtam, de ennek a bővebb tárgyalása egy folyamatban levő munkák témáját képezi.

Ha viszont a belső hidrogén-híd kötésben résztvevő –O–H kötés rezgéseit vizsgáljuk akkor az tapasztalható, hogy az IR-spektrumban, a frekvencia eltolódásokat nem annyira a *cis-trans* különbség adja, hanem sokkal inkább az *A-B* típusok közötti eltérés. Az *A* esetben az –O–H kötés rezgéseit magában foglaló normál módus frekvenciái: *cis* esetben 3138.3 cm^{-1} és 3139.0 cm^{-1} , valamint *trans* esetben 3148.6 cm^{-1} és 3149.4 cm^{-1} , míg a *B* típusú strukturára *cis* esetben 3330.5 cm^{-1} és 3331.5 cm^{-1} , illetve *trans* esetben 3338.1 cm^{-1} és 3339.4 cm^{-1} értéket kaptam. Ez a 200 cm^{-1} körüli különbség azt mutatja, hogy ha a kísérleti IR-spektrumot összehasonlítjuk a különböző elméleti IR-spektrummal akkor eldönthető az a tény, hogy melyik feltételezett struktúra áll közelebb a valódi rendszerhez.

ÖSSZEFOGLALÓ

A jelen dolgozatban a 3,7-tetrametil-dihydroxibicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxil molekula négy különböző lehetséges geometriai struktúráját vizsgáltam. Összehasonlítottam a konformerek teljes energiáját, geometriai struktúráját, illetve az –O–H kötés rezgéseit magában foglaló normál módus frekvenciáit. Az eredmények azt mutatják, hogy az energetikailag preferált rendszer a *conf-A-trans*-val jelölt geometria. Tekintettel arra, hogy az alkalmazott bázis-függvény rendszer (6-31G) ne ad megfelelő leírást a hosszútávú kölcsönhatások leírására, ebben az esetben alaposabb tanulmányra van szükség. Ugyanakkor a kísérleti eredményekkel való aprókékosabb összehasonlításra is szükség lenne. Ezekkel a szándékaim szerint a közeljövőben szeretnék foglalkozni.

IRODALOM

- [1] R. F. W. Bader, „*Atoms in Molecules. A Quantum Theory*”, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [2] I. Mayer, „An Exact Chemical Decomposition Scheme for the Molecular Energy”, *Chem. Phys. Lett.*, **382**, (2003), 265-269.
- [3] A. Bende, S. Suhai: "BSSE-corrected geometry, harmonic and anharmonic vibrational frequencies of formamide-water and formamid-formamide dimers", *Int. J. Quantum Chem.*, **103**(6), (2005) 841-853.
- [4] A. Bende, S. Suhai: "*H-Bond Vibrations in Ammonia - Ammonia and Ammonia - Water Dimers*", *Acta Physica et Chimica Debrecina*, (elfogadva).
- [5] N. Toşa, A. Bende, I. Bratu, I. Grosu, „Theoretical Modeling and Experimental Study of Intramolecular Hydrogen-bond in Tetramethyl 3,7-Dihydroxybicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate”, *UBB Studia Physica* (2005) – nyomdába.
- [6] N. Toşa, A. Bende, S. Cîntă-Pînzaru, I. Grosu, E. Surducun, „Structure and Vibrational Spectra of Tetramethyl 3,7-Dihydroxybicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene-2,4,6,8-tetracarboxylate and Bicyclo[3.3.1]nonane-3,7-dione”, *UBB Studia Physica* 44(3), (2004), 289 - 292.
- [7] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.