

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM

Kémia Doktori Iskola

Primer alkoholok klasztereinek szerkezete és stabilitása folyadékfázisban, kölcönhatásuk aromás molekulával

PhD értekezés tézisei

Matisz Gergely

Témavezető:

Dr. Kunsági-Máté Sándor
egyetemi docens



PÉCS, 2012

1. Bevezetés

A hidrogénkötéses folyadékok jelenleg is intenzív vizsgálat tárgyát képezik, melynek oka, hogy saját szerkezetük meghatározó a bennük oldott anyag solvatációs héjára, a solvatációs héj pedig az oldott anyag konformációjára van hatással. Ugyanez visszafelé is igaz, tehát az oldott anyag jelenléte megváltoztatja a hidrogénkötéses folyadék solvatációs héjbeli szerkezetét.

Az előbbieket magukba foglalják az oldószer tömbfázisbeli szerkezetének vizsgálatának igényét, éppen úgy, mint az oldott anyag és oldószer kölcsönhatás vizsgálatát. A szerkezet és az említett kölcsönhatások vizsgálatára alkalmasak mind elméleti, mind kísérleti módszerek. Az elméleti módszerek lehetnek klasszikus erőkkel végzett molekuladinamikai (MD) vagy Monte-Carlo (MC) szimulációk, *ab initio* molekuladinamika (AIMD), vagy a statisztikus termodinamikán és elektronszerkezeti (kvantumkémiai) számításokon alapuló Quantum Cluster Equilibrium (QCE) modell. A folyadékok szerkezetének vizsgálatára alkalmazható kísérleti módszerek a diffrakciós (Röntgen-diffrakció, neutron-diffrakció), illetve a spektroszkópiai módszerek (infravörös és Raman-spektroszkópia).

Értekezésemben primer alkoholok (metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol) tömbfázisbeli szerkezetének vizsgálatával, illetve aromás szegmensnek az előbb említett alkoholok közül metanollal való kölcsönhatásainak vizsgálatával foglalkozom – a QCE modell, illetve vákuumbeli kvantumkémiai számítások alkalmazásával.

2. Célkitűzés

Máig nem teljesen konzisztens a kép arról, hogy milyen szerkezettel rendelkeznek akár a tiszta, akár a többkomponensű hidrogénkötéses folyadékok, mint a víz és a különböző (primer) alkoholok. Éppen így kérdéses, hogy a hidrogénkötéses folyadékok és aromás szegmensnek (pl. benzol – metanol, antracén – primer alkoholok elegyei) együttesen milyen meghatározó szerkezeti mintákat adnak a folyadékfázisban. A folyadékszerkezet természetesen a hőmérséklettől is függ.

Jelen munka célja ezeknek a folyadékbeli viszonyoknak elektronszerkezeti számításokon alapuló leírása a primer alkoholok esetén a butan-1-ol-ig, alkalmazva a QCE modellt, illetve a benzol – metanol klaszterszerkezetek esetén a folyadékszerkezetet valószínűsíthetően meghatározó szerkezetek számbavétele, vákuumbeli kvantumkémiai (*ab initio*, DFT) számítások segítségével.

3. Alkalmazott vizsgálati módszerek

A klaszterszerkezetek, illetve a molekulageometriák meghatározását, továbbá a klasztereken belüli molekulák kölcsönhatási energiájának számítását kvantumkémiai (*ab initio* és DFT) módszerekkel végeztem. Alapvetően a B3LYP funkcionált és a Møller-Plesset perturbációszámítást (MP2) alkalmaztam; a benzol-metanol klaszterek esetén az M06-2X funkcionál említendő az MP2 módszer mellett; a geometriák optimalizálásánál a 6-31+G(d,p) báziskészletet, míg az energiaszámításoknál a 6-311++G(2d,2p) ill. (d,p) báziskészletet használva, a kölcsönhatási energiákat pedig counterpoise-korrektóval helyesbítve. A számításokhoz a Gaussian 03 és Gaussian 09, a Gamess-US 2009 R3, ORCA 2.8 és NWChem 6.0 programokat használtam. A benzol – metanol klaszterek esetében az előzetes számításokat a DFTB módszerrel végeztem, a DFTB+ programot használva. A QCE modellt FORTRAN 77 nyelvű programban implementáltam, majd alkalmaztam a primer alkoholok homológ sorára, a butanollal bezárólag. A néhány elvégzett molekuladinamikai szimulációhoz a kiindulási szerkezeteket a PACKMOL programmal állítottam elő, magukat a szimulációkat a DFTB+ programmal végeztem.

4. Tudományos eredmények

Munkám során primer alkoholok (metanol, etanol, propan-1-ol, butan-1-ol) folyadék-szerkezetét a QCE modellt alkalmazva vizsgáltam. Az említett módszer kvantumkémiai számítások alkalmazásával (0K-en és vákuumban) meghatározott klaszterszerkezetekkel ad leírást a folyadékfázisról, a statisztikus termodinamika egyidejű alkalmazásával. Ezt követően vizsgáltam a metanol molekulák illetve metanol klaszterek benzolmolekulával való kölcsönhatását. Az eredményeket a következőkben foglalom össze:

1. A metanol esetében a modell legvalószínűbb szerkezetként öt- és hattagú gyűrűs klaszterek kialakulását mutatta. Ez alapján a következő megállapítások tehetők: A klaszterek geometriájának és az intraklaszter kölcsönhatási energiák meghatározása a másodrendű Møller-Plesset perturbációszámítás (MP2) alkalmazásával nem ad számottevően különböző eredményt a B3LYP funkcionál alkalmazásához képest. A B3LYP funkcionált korábban már alkalmazták a folyadék metanolra a QCE módszerrel együttesen. Mindezek alapján, a B3LYP geometriák és kölcsönhatási energiák a metanol klaszterek esetében elfogadhatónak mondhatók. Másképpen fogalmazva, a diszperziós és a gyenge C-H...O kölcsönhatások, melyeket az MP2 módszer figyelembe vesz, míg a B3LYP módszer nem vagy pedig kevésbé, nem

módosítják észrevehetően a QCE modell eredményezte klasztereloszlást a folyadék metanol esetében.

2. Az MP2 módszer és a QCE modell együttes alkalmazása elhanyagolható számban eredményezett lánc (tehát nem gyűrűs), illetve lasszó szerkezeteket. A lasszó szerkezet az, ahol gyűrűhöz kapcsolódik hosszabb vagy rövidebb lánc. Az MP2 módszer figyelembe veszi a klasztereken belüli gyenge kölcsönhatásokat, ez alapján azt lehet mondani, hogy a kapott eredmény a QCE modell jelenlegi implementációjához rendelhető. Úgy is lehetne fogalmazni, hogy a klaszterek közötti kölcsönhatások QCE modellen belüli kezelése (empirikus, kísérleti adatokhoz illesztett paraméterrel, mely révén az interklaszter kölcsönhatás az intraklaszter kölcsönhatáshoz képest gyengébb) vezet ahhoz az eredményhez, hogy a folyadékszerkezet strukturáltabbnak látszik, mint amilyen valójában.
3. A homológ sor magasabb tagjainál, tehát etanol, propan-1-ol és butan-1-ol esetében a QCE modellt a B3LYP funkcionállal alkalmaztam. Míg a metanol esetében a QCE modellen belüli folyadékszerkezetet döntően a klasztereken belüli O-H...O gyűrűs hidrogénkötéses hálózat határozza meg (melyre a B3LYP funkcionál megfelelő leírást ad, az előbbi pontoknak megfelelően), a homológ sor hosszabb alkillánccal rendelkező tagjai esetében, a számított termodinamikai függvények (állandó nyomásra vonatkozó hőkapacitás, C_p) kevésbé lesznek jók, különösen propan-1-ol és butan-1-ol esetében. Ennek megfelelően, butan-1-ol esetében alkalmaztam a B3LYP funkcionált diszperzió (van der Waals) korrekcióval, illetve az alkillánc konformációjának szerepét kiemelten vizsgáltam.
4. A butan-1-ol esetében, a diszperzió korrigált B3LYP funkcionál (B3LYP-D) a kísérleti és számított C_p értékek jelentősen jobb egyezését adta, mint korrekció nélkül.
5. A modellt a butan-1-ol esetére alkalmazva a QCE/B3LYP-D eredmények olyan klasztereket mutatnak kedvezményezettnek, melyeket kevesebb alkoholemlekkula képez, tehát ebben a közelítésben a négy- és öttagú gyűrűs klaszterek kialakulása a legvalószínűbb. Ezzel szemben, korrekció nélkül mind a butan-1-ol, mind az etanol és propan-1-ol esetében héttagú gyűrűs klaszterek is számottevőnek adódtak a modellben. Ez a tulajdonság különösen kifejezett az etanol esetében.
6. A benzol – metanol klaszterek szerkezetét vizsgálva azt az eredményt kaptam, hogy kétféle szerkezetű típus lehet jelentős. Az egyik esetben a metanol molekulák három,

négy-, öt-, vagy hattagú gyűrűt képeznek, és így kapcsolódnak a benzol molekulához gyenge $H_2C-H\cdots\pi$ és $(benzol)C-H\cdots O$ kötések révén. A másik esetben a metanol molekulák láncot képeznek, a lánc egyik végén lévő O-H csoport kapcsolódik a benzolhoz $O-H\cdots\pi$ kölcsönhatás révén. A lánc másik végén a metanolmolekula oxigénatomja a benzolmolekula H-atomjához kapcsolódik, tehát $(benzol)C-H\cdots O$ kötés jön létre. Ennek eredményeképp a metanol lánc a benzolmolekula részvételével gyűrűt képez.

7. Gyakorlati szempontból fontos, hogy a benzol a metanollal 2:3 molarányú minimális forráspontú azeotróp elegyet képez. Tekintettel arra, hogy a gázfázisú, alacsony hőmérsékletű IR/R2PI vizsgálatok során Pribble és mtsai. $(C_6H_6)_2(MeOH)_3$ összetételű klasztereket találtak, megvizsgáltam e klaszterek szerkezetét, illetve kölcsönhatási energiáját. Eredményeim hozzájárulhatnak a benzol mikroszolvatációjának megértésére irányuló vizsgálatokhoz.

5. Tudományos közlemények, előadások

I. A PhD értekezés alapjául szolgáló referált tudományos közlemények

1. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Coordination of Methanol Clusters to Benzene: A Computational Study
Journal of Physical Chemistry A, 115 (2011) 10556-10564. **IF: 2,732** (2010)
2. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W.M.F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Application of the Quantum Cluster Equilibrium (QCE) Model for the Liquid Phase of
Primary Alcohols Using B3LYP and B3LYP-D DFT Methods
Journal of Physical Chemistry B, 115 (2011) 3936-3941. **IF: 3,603** (2010)
3. **G. Matisz**, W.M.F. Fabian, A-M. Kelterer, S. Kunsági-Máté:
Weinhold's QCE model – A modified parameter fit. Model study of liquid methanol based on
MP2 cluster geometries
Journal of Molecular Structure –THEOCHEM, 956 (2010) 103-109. **IF: 1.288** (2010)

II. A PhD értekezés témakörében készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek

1. **G. Matisz**, S. Kunsági-Máté:
Molecular clusters in liquid methanol
Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2009), Cluj-Napoca,
Romania, April 2-4, 2009.
2. **G. Matisz**, S. Kunsági-Máté:
Thermodynamic properties of liquid methanol calculated by the quantum cluster equilibrium
theory
The 8th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Dobogókő, Hungary,
September 25-28, 2009.
3. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Hydrogen bonded clusters around aromatic π -systems
The 9th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Novy Smokovec, Slovakia,
September 12-15, 2010.
4. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Liquid structure of the primary alcohols (methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol) within the
QCE theory
The 9th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Novy Smokovec, Slovakia,
September 12-15, 2010.
5. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Methanol clusters around the aromatic ring of benzene
Molecular Modeling in Chemistry and Biochemistry (MOLMOD 2010), Cluj-Napoca,
Romania, May 25, 2010.

6. **G. Matisz**, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Primer alkoholok szerkezete folyadékfázisban, benzol mikroszolvatációja metanolban
XXXIII. Kémiai Előadói Napok (Chemistry Lectures), Szeged, Hungary, October 24-27, 2010.
7. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
A Quantum Cluster Equilibrium (QCE) modell alkalmazása primer alkoholok
folyadékszerkezetének modellezésére
MKE 1. Nemzeti Konferencia, Sopron, Hungary, May 22-25, 2011.
8. **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
The Structure of Benzene – Methanol Clusters
MKE 1. Nemzeti Konferencia, Sopron, Hungary, May 22-25, 2011.
9. **G. Matisz**, Á Eördög, S. Kunsági-Máté:
Rayleigh Scattering Study of Hydrogen-bonded Liquids – Connection with the Liquid
Structure
Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems - BioNanoSpec 2011.,
Cluj-Napoca, Romania, September 4-7, 2011.

III. A PhD értekezés témakörén kívül készült egyéb referált tudományos közlemények

1. G. Tasi, B. Nagy, **G. Matisz**, T. S. Tasi:
Similarity analysis of the conformational potential energy surface of n-pentane
Journal of Molecular Structure -THEOCHEM 963 (2011) 378-383. IF: **1.288** (2010)
2. B. Peles-Lemli, **G. Matisz**, A-M. Kelterer, W. M. F. Fabian, S. Kunsági-Máté:
Noncovalent Interaction between Aniline and Carbon Nanotubes: Effect of Nanotube
Diameter and the Hydrogen-Bonded Solvent Methanol on the Adsorption Energy and the
Photophysics
Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 5898-5905. IF: **4.520** (2010)
3. G. Tasi, R. Izsák, **G. Matisz**, A. G. Császár, M. Kállay, B. Ruscic, J. F. Stanton:
The Origin of Systematic Error in the Standard Enthalpies of Formation of Alkanes
Computed via Atomization Schemes
ChemPhysChem, 7 (2006) 1664-1667. IF: **3.449** (2006)

IV. A PhD értekezés témakörén kívül készült nem referált közlemények, konferencia absztraktok, előadások és poszterek

1. G. Tasi, **G. Matisz**, B. Nagy, I. Hannus, I. Kiricsi:
Exploring the Full Conformational Potential Energy Surface of n-Pentane
An International Conference in Honor of Professor Peter Pulay, Budapest, Hungary, May 29
– June 3, 2007.
2. B. Peles-Lemli, A-M. Kelterer, **G. Matisz**, S. Kunsági-Máté and W. M. F. Fabian:
 π - π Interactions between Single-walled Carbon Nanotubes and Aniline: a Photophysical
Study
The 8th Central European Symposium on Theoretical Chemistry, Dobogókő, Hungary,
September 25-28, 2009.