

Telítetlen szénhidrogének gyökös reakcióinak elméleti vizsgálata

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Szóri Milán

Témavezető: Dr. Viskolcz Béla

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2008

1. Bevezetés

A számítási kémia hasznos eszköz a reakciómechanizmusok felállítására kedvezményezett reakciók kiválasztásához. Ez különösen igaz gyökös reakciók esetén, ahol a reaktáns rövid élettartalmú és a folyamatok gyorsak és nem szelektívek. Ez hatványozottan igaz a legerősebb oxidálószerként ismert hidroxilgyök reakcióira.

Munkám középpontjába a telítetlen és többszörösen telítetlen szénláncú molekulák hidroxil gyökös reakciói kerültek, melyek többek között fontos szerepet játszanak például a belsőégésű motorokban végbemenő égési folyamatokban, az atmoszféra szerves anyagainak lebomlásában, vagy a membránlipidek oxidációjában. A bemutatásra kerülő eredmények nagyobb részét az allil- és biállilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók alkotják, amelyekről az irodalomban viszonylag kevés ismeret állt rendelkezésre.

2. Alkalmazott módszerek

Az elméleti kémiai számítások legkritikusabb eleme a jó modell kiválasztása (módszer és bázis), melynek egyszerre kell megbízhatónak és nem túl lassúnak lennie. Ezen követelmények eléréséhez általában a molekula geometriáját (beleértve a molekula normálmód analízisét) és teljes energiáját két különböző elméleti szinten számítjuk.

A geometriai optimalizáció modelválasztásakor a tesztelt módszerrel kapott geometriát vetjük össze a fellelhető kísérleti geometriákkal, illetve az őket kiegészítő robusztus kvantumkémiai módszerekkel számított geometriákkal. A megfelelő elméleti modell kiválasztásánál számos hibrid funkcionál és *ab initio* módszerrel is meghatároztam az egyensúlyi geometriákat, illetve az átmeneti állapot szerkezeteket.

Habár jól megválasztott módszerek akár kis bázisméretnél is képesek jó egyensúlyi geometriákat szolgáltatni, a megbízhatóan pontos termokémiai eredményekhez azonban más stratégiát kell választanunk:

1. egyrészt, nagy bázison végzett, robusztus, elektronkorrelációt jól kezelő módszerek segítségével (QCISD(T) vagy CCSD(T)) számíthatjuk a teljes energiát.
2. másrészt, kihasználva azt a lehetőséget, hogy az MP2 és a QCISD(T) energiák közötti különbség közel bázisfüggetlen. Ekkor a QCISD(T) nagy bázisméretű energiátágot becsüljük, kis bázisú QCISD(T) energia és MP2 és a közötti energiakülönbség és nagybázisú MP2 energia összegeként. Ezen a felismerésen alapulnak a G3MP2 számítások.

A 2,5-heptadién reakciói esetén a számított termokémiai adatok segítségével a konvencionális átmenetiállapot-elmélet szerint meghatároztam a reakciók sebességi állandóit szobahőmérsékleten.

3. Új tudományos eredmények

A propén + •OH reakciórendszer [1,5]

- I. A propén + •OH allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció esetén különböző hibrid funkcionál és *ab initio* módszereket teszteltem: B3PW91, B1B95, B1LYP, MPW1PW91, PBE1PBE, BHH, B3LYP, BH&HLYP, HF, MP2, és CCSD, 6-31G(d) bázissal. A robosztus, de számításigényes CCSD/6-31G(d) módszer jól reprodukálja a kísérleti egyensúlyi geometriákat, illetve segítségével sikerült két átmeneti állapotot is meghatározni az allilhelyzetű hidrogénelvonási reakcióhoz. A B3LYP/6-31G(d) módszer nem képes reprodukálni a CCSD/6-31G(d) szinten meghatározott allilhelyzetű hidrogénelvonási átmeneti állapot szerkezeteket. A többi módszer körül, a gyorsan számítható BH&HLYP/6-31G(d) megfelelő pontossággal adta vissza a CCSD/6-31G(d) geometriákat.
- II. Belső reakciókoordináta számításával igazoltam, hogy létezik propén + •OH rendszer esetében olyan allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció, amely egy van der Waals komplexen keresztül megy végbe (indirekt allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció). Ez a komplex megelőző van der Waals komplexszel. Mindemellett, egy egylépéses (direkt) allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciócsatorna létét is bizonyítottam.
- III. A QCISD(T)/cc-pVTZ, QCISD(T)/6-311++G(3df,2p), illetve G3MP2 szintű energiaszámítások jól reprodukálták a kísérleti reakcióentalpiát.
- IV. G3MP2//BH számításaim azt mutatták, hogy az allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók aktiválási entalpiája kicsi. A direkt allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció esetén ez 0,7 kJ mol⁻¹-nak adódott. Az indirekt hidrogénelvonás esetén az átmeneti állapot 0,9 kJ mol⁻¹-al entalpiája a propén + •OH szintje alatt található (pszeudó negatív aktiválási entalpiájú reakció), alátámasztva a II. tézispontot.
- V. A direkt hidrogénelvonási reakciók közül a nemterminális vinilhelyzetű reakció bizonyult a legkedvezőbbnek, 6,3 kJ mol⁻¹-al aktiválási entalpiagáttal.

- VI.** Kiszámítottam az addíciós termékek (1-propanol-2-il és a 2-propanol-1-il gyökök) energetikailag legkedvezőbb továbbalakulási csatornáit. Ezek közül a legkisebb aktiválási gát ($\Delta^\ddagger H^\circ = 125,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) a metilgyök lehasadása a nemterminális adduktról (2-propanol-1-il gyök).
- VII.** Kvalitatív értelmezését adtam a propén + $\bullet\text{OH}$ kísérleti hőmérsékletfüggésére.

- VIII.** Meghatároztam az 1,4-pentadién + •OH reakciók két kiindulási van der Waals komplexét. Bemutattam, hogy az egyik (külső) komplex képződése a kiindulópontja a terminális, a nemterminális •OH-addíciónak, illetve a biallilhelyzetű hidrogénelvonási reakciónak.
- IX.** A QCISD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/6-31G(d) szintű számításaim igazolták, hogy mindkét addíció (terminális és nemterminális) és a biallilhelyzetű hidrogénelvonás átmeneti állapotának entalpiája az 1,4-pentadién + •OH entalpiaszintje alatt helyezkedik el. Ez alapján feltételeztem, hogy mindhárom reakció gyorsnak tekinthető (pszeudó negatív aktiválási entalpiájú reakciók).
- X.** Megvizsgáltam az addíciós reakciók termékeinek továbbalakulási lehetőségeit és azt találtam, hogy a nemterminális addíció termékeként képződő, 4-pentén-2-ol-1-il gyök gyűrűzáródási és kötéshasadási reakciói energetikailag kedvezményezettek. Az exoterm gyűrűzáródási reakció során ciklopentanol-3-il gyök képződik ($\Delta_r H^\circ = -78,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). A hozzátartozó aktiválási entalpiagát viszonylag magas $70,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, de az átmeneti állapot entalpiája még mindig $45,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al kisebb a reaktánsok (1,4-pentadién + •OH) entalpiaszintjéhez képest. Az enyhén endoterm kötéshasadás ($\Delta_r H^\circ = 20,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) termékeként allilgyök és vinil-alkohol keletkezik. Ezen átmeneti állapot entalpiája $25,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al van az 1,4-pentadién + •OH entalpiaszintje alatt.
- XI.** Az addíciót követő gyűrűzáródási és kötéshasadási reakciók analógiáján, javaslatot tettem a zsírsavláncok nemenzimatis oxidációjának egy lehetséges alternatív gyökös mechanizmusára.
- XII.** Elvégeztem a biallilhelyzetű hidrogénelvonás termékeként képződő 1,4-pentadien-3-il gyök teljes konformációsterének vizsgálatát. Az 1,4-pentadien-3-il gyök gyűrűzáródásra csak egy négylépéses mechanizmussal képes, ahol a gyűrűzáródási lépés aktiválási entalpiája igen magasnak bizonyult ($\Delta^\ddagger H^\circ = 149,0 \text{ kJ mol}^{-1}$).

XIII. A 2,5-heptadién hidroxil-, hidroperoxil-, metil-, illetve izopropil gyökös allilhelyzetű hidrogénelvonási reakcióit vizsgálva, meghatároztam a reakciót megelőző úgynevezett van der Waals komplexeket. Egyedül a 2,5-heptadién + •CH₃ esetén nem találtam van der Waals komplexet. A legstabilabbnak az •OOH komplexe bizonyult ($\Delta H^\circ_{\text{comp}} \approx -20 \text{ kJ mol}^{-1}$), amit a stabilitásban •OH-komplex követett ($\Delta H^\circ_{\text{comp}} \approx -10 \text{ kJ mol}^{-1}$). A legkevésbé stabilisnak az izopropilgyök van der Waals komplexe bizonyult ($\Delta H^\circ_{\text{comp}} \approx -5 \text{ kJ mol}^{-1}$).

XIV. A vizsgált reakciók nem mutattak jelentős *cisz-transz* izomerspecifikusságot, a legnagyobb eltérés is kevesebb, mint 4,5 kJ mol⁻¹. Az aktiválási entalpiák közül a hidroperoxil gyökös reakciók aktiválási entalpiája a legnagyobb, majd ezt követi a metil- és az izopropil gyökös hidrogénelvonások. A hidroxil gyökös reakciók esetében, átmeneti állapotok relatív entalpiái negatívak (**1. táblázat**).

1. táblázat A vizsgált hidrogén-elvonási reakciókhoz tartozó G3MP2//BH standard reakció- és aktiválási entalpia-értékek ($\Delta_r H^\circ$ és $\Delta^\ddagger H^\circ$) kJ mol⁻¹-ban, valamint standard reakció- és aktiválási entrópiák ($\Delta_r S^\circ$ és $\Delta^\ddagger S^\circ$) J mol⁻¹ K⁻¹-ban.

	X	<i>cisz – cisz (Z,Z)</i>		<i>transz – transz (E,E)</i>	
		Monoallil	biállil	monoallil	biállil
•OH	$\Delta_r H^\circ$	-130,5	-178,7	-127,3	-174,3
	$\Delta^\ddagger H^\circ$	-4,6	-14,1	-3,7	-13,3
	$\Delta_r S^\circ$	12,4	11,8	12,4	8,3
	$\Delta^\ddagger S^\circ$	-113,6	-128,0	-112,9	-116,0
•CH ₃	$\Delta_r H^\circ$	-72,7	-120,9	-69,5	-116,5
	$\Delta^\ddagger H^\circ$	44,9	29,6	46,9	30,9
	$\Delta_r S^\circ$	-13,3	-13,8	-13,3	-17,3
	$\Delta^\ddagger S^\circ$	-123,5	-133,7	-126,1	-127,1
• izo-C ₃ H ₇	$\Delta_r H^\circ$	-49,6	-97,8	-46,4	-93,4
	$\Delta^\ddagger H^\circ$	41,9	23,9	45,8	25,1
	$\Delta_r S^\circ$	-16,5	-17,1	-16,5	-20,6
	$\Delta^\ddagger S^\circ$	-158,6	-169,1	-152,6	-159,6
•OOH	$\Delta_r H^\circ$	-0,5	-48,7	2,7	-44,3
	$\Delta^\ddagger H^\circ$	58,7	40,8	60,6	40,9
	$\Delta_r S^\circ$	0,2	-0,3	0,2	-3,8
	$\Delta^\ddagger S^\circ$	-143,8	-159,4	-147,1	-148,8

XV. A 2,5-heptadiénből képződő biállilgyök 47,6 ± 0,4 kJ mol⁻¹-al stabilabb a monoállilgyökhöz képest.

XVI. Az Evans-Polányi ábrázolás alapján a vizsgált hidrogénelvonási reakciókat három csoportra osztottam:

- (1) metil gyökös direkt hidrogén absztrakció;
- (2) magas aktiválási entalpiájú indirekt hidrogénelvonás, ami az izopropil és a hidroperoxil gyökös reakciókat jellemzi; illetve
- (3) •OH gyök indirekt reakciója, amihez negatív látszólagos aktiválási entalpia tartozik.

XVII. Átmenetiállapot-elmélet segítségével a 2,5-heptadién reakciók szobahőmérsékletre vonatkozó sebességi állandóit számítottam, amiből megállapítottam, hogy biallilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók sebességi állandói minimálisan egy nagyságrenddel nagyobbak a monoallilhelyzetű absztrakcióinál (**2. táblázat**). A hidroxil gyökös reakciók közel hét nagyságrenddel bizonyultak gyorsabbnak a többi hidrogénelvonási reakcióhoz képest. A sebességi állandó *cisz-transz* izomeriától való függése háromszoros szorzófaktoron belüli értéknek adódott.

2. táblázat. Átmenetiállapot-elmélettel számított nagynyomású sebességi állandók ($\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

X	<i>cisz – cisz (Z,Z)</i>		<i>transz – transz (E,E)</i>	
	monoallil	Biallil	monoallil	biallil
$k_{\infty}^{298,15\text{K}} (\text{G3MP2//BH})$				
•OH	$7,65 \times 10^{-11}$	$6,19 \times 10^{-10}$	$5,84 \times 10^{-11}$	$1,92 \times 10^{-9}$
•CH ₃	$1,48 \times 10^{-19}$	$2,07 \times 10^{-17}$	$4,90 \times 10^{-20}$	$2,80 \times 10^{-17}$
•izo-C ₃ H ₇	$2,45 \times 10^{-21}$	$9,87 \times 10^{-19}$	$1,05 \times 10^{-21}$	$1,94 \times 10^{-18}$
•OOH	$1,65 \times 10^{-23}$	$3,48 \times 10^{-21}$	$5,16 \times 10^{-24}$	$1,20 \times 10^{-20}$

4. Doktori témával kapcsolatos közlemények

1. M. Szori, C. Fittschen, I. G. Csizmadia, B. Viskolcz: Allylic H-Abstraction Mechanism: The Potential Energy Surface of the Reaction of Propene with OH Radical *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 1575-1586. **IF= 3,627**
2. M. Szori, B. Viskolcz: Conformation Analysis of 1,4-Pentadien-3-yl Radicals by Ab Initio and DFT Methods. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2003**, 153, 666-667. **IF= 1,027**
3. M. Szori, I. G. Csizmadia, B. Viskolcz: Non-enzymatic Pathway of PUFA Oxidation. A First Principles Study on the Reactions of OH Radical with 1,4-Pentadiene and Arachidonic Acid *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, (elfogadva) **IF(2007)= 4,308**
4. M. Szori, T. Abou-Abdo, C. Fittschen, I. G. Csizmadia, B. Viskolcz: Allylic H-Abstraction II. Hydrogen Abstraction from 1,4 type Polyalkenes as a Model for Free Radical Trapping by Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1931-1940. **IF= 3,343**
5. M. Szori, I. G. Csizmadia, B. Viskolcz: Reaction of •OH radical with propene in temperature range between 200 K and 1500 K: a theoretical study *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, (benyújtásra előkészítve)

5. Egyéb közlemények

1. I. L. Hegedűs, M. A. Sahai, M. Labádi, M. Szőri, G. Paragi, B. Viskolcz, A. Bottoni: Selenocysteine derivatives I. Side-chain Conformational Potential Energy Surface of N-acetyl-selenocysteine-N-methylamide (MeCO-L-Sec-NHMe) in its β_L Backbone Conformation, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **2005**, 725, 111-125. **IF= 1,045**
2. G. Tasi, M. Szőri, A. G. Császár, Semispectroscopic and Quantitative Structure-Property Relationship Estimates of the Equilibrium and Vibrationally Averaged Structure and Dipole Moment of 1-Buten-3-yne, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 4824-4828. **IF= 2,898**
3. B. Viskolcz, S. N. Fejer, M. Szori, I. G. Csizmadia: Thermodynamic Functions of Conformational Changes I. A Comparative First Principle Study on 1,2-Disubstituted Ethanes, *Mol. Phys.*, **2006**, 104, 795-803. **IF= 1,690**

4. J. M. S. Law, M. Szori, R. Izsak, B. Penke, I. G. Csizmadia, B. Viskolcz: Folded and Unfolded Conformations of ω -3 Polyunsaturated Fatty Acid Family: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-[CH=CH-CH}_2\text{-]}_B\text{-[CH}_2\text{]}_M\text{-COOH}$. First principles Study. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6100-6111 **IF= 3,047**
5. B. Viskolcz, M. Szori, R. Izsak, S. N. Fejer, I. G. Csizmadia: Thermodynamic Functions of Conformational Changes: Functional Analysis of Conformational Entropy of Substituted Ethane and Methanol *Int. J. Quan. Chem.*, **2007**, 107, 1826-2834. **IF= 1,368**
6. M. A. Sahai, M. Szori, B. Viskolcz, E. F. Pai, I. G. Csizmadia, Transition State Infrared Spectra for the Trans \rightarrow Cis Isomerization of a Simple Peptide Model, *Journal of Physical Chemistry A*. **2007**, 111, 8384–8389. **IF= 2,918**
7. T. Bentz, B. R. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, F. Striebel, M. Szöri, The Reaction of Hydrogen Atoms with Propyne at High Temperatures – An Experimental and Theoretical Study, *J. Phys. Chem. A*. **2007**, 111, 3812-3818. **IF= 2,918**
8. Z. Mucsi, A. Tsai, M. Szori, G. A. Chass, B. Viskolcz, I. G. Csizmadia, A Quantitative Scale for the Extent of Conjugation of the Amide Bond. Amidity Percentage as a Chemical Driving Force *J. Phys. Chem. A*. **2007**, 111, 13245-13254. **IF= 2,918**
9. M. F. Andrada, J. C. G. Martínez, M. Szori, G. N. Zamarbide, F. T. Vert, B. Viskolcz, Mario R. Estrada, I. G. Csizmadia: Thermodynamics of Competing Oxidation Reactions of Allyl-Methyl Disulfide by Hydrogen Peroxide. A First Principle Molecular Computational Study on the Conformations of Allyl-Methyl Disulfide and its Oxidized Products *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 1-11. **IF= 1.593**

6. Poszterek az értekezés témakörében

1. THE ROLE OF CHEMISTRY IN THE EVOLUTION OF MOLECULAR MEDICINE
27-29 June, 2003, Szeged, Hungary
Ab Initio Study on the 1,4-Pentadienyl radical
2. 18TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GAS KINETICS
7-12 August, 2004, Bristol, UK
Allylic H-abstraction II. Ab initio study of allylic hydrogen abstraction reaction from polyalkenes

7. Előadások az értekezés témakörében

1. MTA REAKCIÓKINETIKAI ÉS FOTOKÉMIAI MUNKABIZOTTSÁGI ÜLÉSE
29 April 2004, Balatonalmádi, Hungary
Szőri Milán: *Allylhelyzetű H-atom leszakítási reakciók ab initio vizsgálta*
2. SUMMER WORKSHOP, SZEGED, HUNGARY
26 August 2006, Szeged, Hungary
Milan Szőri: *H-abstraction Reaction of Hepta-2,5-diene with a Variety of Radicals. Molecule-Radical Interaction*

8. További poszterek

1. THE ROLE OF CHEMISTRY IN THE EVOLUTION OF MOLECULAR MEDICINE
27-29 June, 2003, Szeged, Hungary
What is the Real Permanent Dipole Moment of 1-Butene-3-yne?
2. 18TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GAS KINETICS
7-12 August, 2004, Bristol, UK
The β bond dissociation reactions of "biallyl" type of radicals
3. COMPUTATIONAL TOOLS FOR MOLECULES, CLUSTERS AND NANOSTRUCTURES
23-26 January, 2005, Karlsruhe, Germany
Stability and secondary structures of isomeric long lifetime radicals formed from docosahexaenoic acid (DHA)
4. 19TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GAS KINETICS

22-27 July 2006, Orleans, France

First principle modeling of the reaction between isobutene and OH radical

5. HUNGARIAN COMBUSTION MEETING - HCM2006

6 October 2006, Szeged, Hungary

First principle modeling of the reaction between isobutene and OH radical

6. WATER INTERFACES IN PHYSICS, CHEMISTRY AND BIOLOGY: A MULTI-DISCIPLINARY APPROACH

8-13 December 2007, Obergurgl, Austria

Molecular modeling of water adsorption on mixed self-assembled monolayers as proxies for atmospheric organic surface

7. EUROPEAN GEOSCIENCES UNION GENERAL ASSEMBLY

13-18 April 2008, Vienna, Austria

Molecular modeling of water adsorption on hydrophobic and hydrophilic self-assembled monolayers as proxies for atmospheric organic surfaces

9. További előadások

1. KOHLENSTOFF AUS DER GASPHERE: ELEMENTARREAKTIONEN, STRUKTUREN, WERKSTOFFE (SFB 551) WORKSHOP

11 November, 2005, Karlsruhe, Germany

H. Hippler, M. Olzmann, F. Striebel, M. Szori: *Theoretical Study on C₃H₄ + H system*

2. WORKSHOP OF THE REACTION KINETICS COMMITTEE OF ACADEMY OF HUNGARY

27 April 2006, Balatonalmádi, Hungary

H. Hippler, M. Olzmann, F. Striebel, M. Szori: *Complex Kinetics Study on C₃H₄ + H system*

3. ECONET MEETING

3 May 2007, Szeged, Hungary

M. Szori: *High level ab initio potential energy surface of HOO + SO and HOO + ClSO reactions*

