

Válasz Dr Lendvay György bírálatára

Köszönöm bírálóm munkáját. A mellékletben felsorolt elírásokat saját verziómban javítottam. A helyesírási és nyelvtani megjegyzéseket is köszönöm, egy kivételével megfogadtam ezeket, figyelembe vettem a javított változatban. A PES illetve PEF rövidítéssel kapcsolatban egyetértek azzal, hogy szóban talán nem szerencsés a „PES” használata. Ugyanakkor a magyar nyelvben sok esetben nem „fordítjuk” a rövidítéseket. Hasonló indokkal a dolgozatban az IR spektroszkópiát IV-re kellene átjavítani, a dolgozatom elektronikus változatát pedig CD helyett TL-en kellett volna bekérnie az MTA-nak.

A többes számú fogalmazással kapcsolatban szeretném megemlíteni, hogy a dolgozatban szereplő eredményeket szinte minden esetben együttműködő kollegákkal és/vagy hallgatóimmal értük el. Olyan szerencsés helyzetben vagyok, hogy hallgatóim egy része már MSc-s, sőt BSc-s korában is kreatívan, saját ötletekkel járult hozzá a kísérletekhez, a kiértékelésekhez, sőt a műszerfejlesztési feladatokhoz is. Emiatt az egyes számú fogalmazást inkorrektnek tartottam volna. A dolgozat elején, néha a fejezeteken belül is igyekeztem megmutatni saját hozzájárulásomat.

A bírálóm által feltett kérdésekre a következő válaszokat adom:

Számos nitrilszulfid és -szelenid rezgési spektrumát meghatározta és értékelte. A mintavegyületek olyan sorozatokat alkotnak, melyekben a rezgési frekvenciákból a sorozatokon belül a kötés természetének változására lehet következtetni. Egy esetben erre mutatott is példát, de véleményem szerint több lehetőség volna a kötéstermészet elemzésére. A kérdéseket a nitril-szulfidok és -szelenidek esetére fogalmaztam meg, de valószínűleg ki terjeszthetők a nitril-oxidokra illetve az C,N,X permutációjával kialakítható vegyületek kötésviszonyainak összehasonlítására is. Ezzel kapcsolatban hét röviden megválaszolható kérdésem van. Minden kérdésnek akkor van értelme, ha az egyes kötésnyújtási módusok határozottan elkülönülnek, és a köztük fellépő csatolás az egy, esetleg kétkvantumos gerjesztések esetén is minimális marad.

Teljes energia eloszlás ('Total energy distribution', TED) analízis alapján a CN nyújtási rezgésként azonosított módus a nitril-szulfidokban és -szelenidekben vegyülettől függően kb. 80–91%-ban CN nyújtás, pl. a HCNS-ben 91%-ban, míg a FCNS-ben ~80%. Ebbe a rezgési módusba elsősorban az YC nyújtás (Y a szubsztituens) keveredik bele. Mivel nem ugyanakkora mértékben csatolnak ezek a rezgések, ráadásul az YC nyújtások erőállandója is eltérő, ezért a CN nyújtási rezgésekben észlelt különbségek nemcsak elektronszerkezeti különbségekből, hanem az eltérő rezgési csatolásokból is adódhatnak. Továbbá – ahogy a megfelelő táblázatok lábjegyzeteiben utaltam is rá – az NCCNS esetében a két CN nyújtás erősen csatol, ezek jobban jellemezhetők szimmetrikus és antiszimmetrikus CN nyújtási rezgésekkel, mint NC és CN nyújtással. A CN nyújtási rezgések hullámszámából csak óvatosan, megfelelő fenntartásokkal vonható le közvetlenül következtetés.

A CH nyújtási rezgések esetében általában erős mátrixeltolódás lép fel. (Lásd dolgozat A45-ös hivatkozás 4. ábrája.) Ezeket csak igen jelentős eltolódás esetében érdemes elemezni.

Szintén TED analízis alapján megállapítható, hogy az NS és NSe nyújtások – a nemlineáris FCNS molekulát leszámítva – nem csatolnak jelentős mértékben más rezgésekkel, így ezek összehasonlíthatók.

Szintén összehasonlíthatók az azonos szubsztituenst tartalmazó lineáris S- és Se-analógok azonos rezgési módusai, hiszen a NS és NSe nem csatol jelentősen a többi módussal. (Ahogy fent említettem, a hajlott FCNS molekulában ez nem mondható el.)

Az acetonitril-szulfid és a dicián-szulfid C-C nyújtási frekvenciája alig különbözik egymástól, pedig a CH₃ és a NC csoport jellege erősen különbözik.

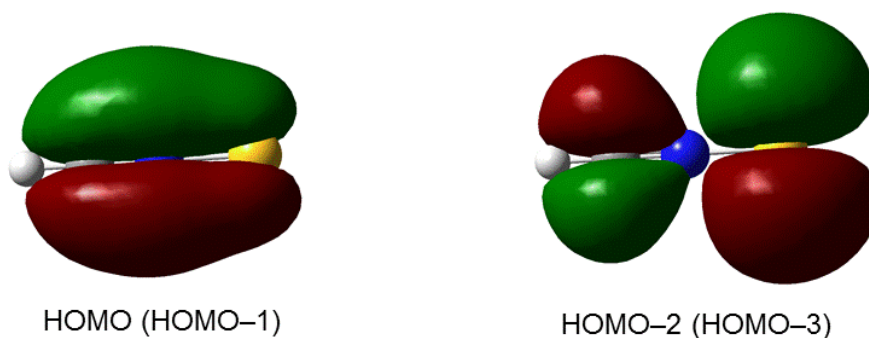
a) Lehet-e az erőállandók közelségét a metilcsoport és a CNS hiperkonjugációjának megnyilvánulásaként értelmezni?

A hiperkonjugációnak is van szerepe, de az acetonitril-szulfidban a CC és CN rezgések erősebb csatolása is növeli a CC rezgés hullámszámát. Továbbá kisebb mértékben az eltérő tömegek is hozzájárulnak ehhez a hatáshoz.

A 41. oldalon a HCNS és HCNSe nyújtási frekvenciáit összehasonlítja a HCN-ével. A C–H nyújtás esetén minimális eltérést detektál mindkét molekulában és a Se esetén nagyobb a frekvenciacsökkenés. A C=N nyújtás esetén a frekvenciacsökkenés mértéke jelentősebb és a Se esetén kisebb az effektus. Ez utóbbit a N–Se kötés gyengébb mivoltának tulajdonítja. Ha a rezgési frekvenciákból a redukált tömegek segítségével megbecsüljük a harmonikus erőállandók viszonyát, akkor arra mindkét nyújtás esetén a Se vegyületében adódik nagyobb érték, a C–H és C=N nyújtásra rendre 1 és 17%-kal.

b) Feloldható ez az ellentmondás?

Ahogy azt fent említettem, a CH nyújtási rezgések hullámszámában jelentkező kis effektust a mátrixhatások miatt nem érdemes analizálni. A CN nyújtások esetében megfigyeltek pedig a bíráló számításával és a dolgozat kijelentésével is konzisztensek. (Én valamivel kisebb eltérést, kb. 14%-ot kaptam.) Az N–X (X=S,Se) σ -kötést ugyanis az X-atom nemkötő (p) és a CN π -pályái közötti átfedés is erősíti (1. ábra). Minél erősebb ez az átfedés, annál inkább delokalizálódik a π -rendszer, azaz gyengül a CN kötés. A S-analógok esetében erősebb a N–X kötés, ennek megfelelően a CN nyújtás erőállandója kisebb. (A VB módszer terminológiájával élve a Y–C=N=X határszerkezet arányának növekedése – a Y–C $\equiv$ N–X határszerkezet kárára – a CN kötést gyengíti, míg az NX kötést erősíti.)



1. ábra A HCNS legnagyobb energiájú betöltött pályái.

Érdekes módon mind a C–C, mind a C=N nyújtás becsült erőállandóinak viszonya a CH₃CNX és a NCCNX vegyületepárokban is a fent idézett durván 1,2-es érték közelében van. Ebből két

sejtést lehet származtatni. Az egyik, hogy ha 1,2-re becsüljük a C=N erőállandók viszonyát, akkor az HlgCNS sorozatra mért érték alapján becsülni lehet a HlgCNSe vegyületek C=N nyújtási frekvenciáit.

c) Lát erre alapot?

Igen, ahogy fent említettem, a lineáris S- és Se-analógok esetében hasonlóak a csatolási sémák, így az eltérések elektronszerkezeti okokra, azaz az N–X kötés erősségére vezethető vissza.

A másik sejtés: ha a nyújtási módusok szeparálhatóak, akkor az erőállandók növekedése alapján azt lehet gondolni, hogy a S–Se csere a C–C kötés erősödésével jár.

d) Lehet ennek fizikai értelmet tulajdonítani?

Olyan kis hatásról van szó (hullámszámban 2%, erőállandóban 4%), ami akár mátrixhatásból is eredhet. (Lásd dolgozat A45-ös hivatkozás 4. ábrája.)

A HCNO – HCNS – HCNSe sorozatban megmutatja a kötéserősségek csökkenésének mértékét.

e) Érvényes ebben a sorozatban az N – X kötés erőssége és a nyújtási erőállandója közt a Badger-szabály?

Az $F = A / (R_e - B)^3$ képlettel felírt Badger-szabály esetében, ahol F az erőállandó, R_e az egyensúlyi magtávolság, $A = 1.734 E_h \text{ Bohr}$ (B3LYP/6-31G* szinten) a következő B értékek kaphatók az NO, NS és NSe nyújtásra: 0,97 Bohr, 1.30 Bohr, 1.43 Bohr. Ezek az értékek benne vannak a különféle 2.–2., 2.–3. és 2.–4. periódusbeli elemek közötti erőállandókra meghatározott B értékek szórásában. (Lásd pl. J. M. Wittbrodt, H. B. Schlegel J. Mol Struct. (Theochem) 398–399, 55–61, 1997.) Azaz érvényes HCNX vegyületekre a Badger-szabály.

Az RCNX ($R=H, CH_3, NC, X=S, Se$) sorozatban az N–X nyújtásra fenti módon becsült erőállandók alig változnak a H, CH_3 , NC sorozatban, ez esetben a Se esetén alacsonyabb az

érték. A N–S nyújtás frekvenciája a R=F, Cl sorban növekszik a fenti három szubsztituenséhez képest, a becsülhető erőállandó pedig majdnem kétszeresére ill. háromszorosára nő.

f) Lehetséges, hogy a halogének beépülésével az N–X kötés erősödik?

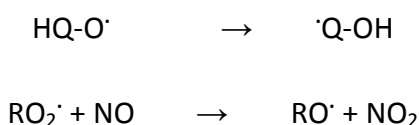
A halogén származékok esetében a π -rendszerrel a halogének p-pályája is kölcsönhatásba lép, a delokalizáció a teljes molekulára kiterjed. Lineáris molekulák esetében a kötésrendszeren keresztül a halogének polarizálják a S-atomot, emiatt erősítik a CN(π)–S(p) kölcsönhatást. A hajlott F-származék esetében ez kevésbé érvényesül, de itt az eltérő csatolási séma miatt is nagyobb a nyújtási rezgés hullámszáma.

g) Ha igen, várható ez a tendencia a nitrilszelenidek esetén is?

A CN(π)–Se(p) kölcsönhatás gyengébb, így jóval kisebb ez a stabilizáló effektus, kevésbé kompenzálja az elektronszívó csoport hatására párhuzamosan bekövetkező NSe σ -kötés gyengülését. Az ClCNSe és a BrCNSe YCNX $\rightarrow$ YCN + X disszociációs energiája alig tér el a HCNSe disszociációs energiájától, míg az FCNSe esetében ez már határozottan kisebb érték. (Lásd M. Krebsz, T. Pasinszki, Curr. Org. Chem. 2011, 15, 1734.)

2. A dolgozatban többször említi, hogy az alkoxil- és aril-peroxil gyökök reakcióit szeretné a jövőben vizsgálni. Várhatóan milyen reakciók tanulmányozása lesz lehetséges mátrixizolációs körülmények között?

Mátrixizolációs körülmények elsősorban az intramolekuláris átrendeződések, valamint az olyan reakciók tanulmányozására adnak lehetőséget, amelyekben az egyik reakciópartner a mátrix hőkezelésével könnyen mobilizálható kismolekula. Az alacsony hőmérséklet miatt gátnélküli vagy alacsony reakciógátas klasszikus úton végbemenő, illetve alagút-mechanizmussal végbemenő exoterm reakciók vizsgálhatók. Két példa:



3. A glicin UV fotodisszociációjának vizsgálatával kapcsolatban említi, hogy a dolgozatban közöltek kívül újabb technikák alkalmazását tervezi. Ha sikerült a PEPICO és/vagy a konformerek reaktivásbeli különbségének vizsgálata, kérem, ossza meg velünk az eredményeket!

Mindkét projektben történtek előrelépések, de egyiket sem zártuk még le. A Svájcban végzett fotoionizációs kísérletek kiértékelése még részben folyik. Ezek egyik érdekes tanulsága az, hogy kis mértékben ugyan, de COOH-gyök kilépése mellett CO₂-vesztést is meg lehet figyelni az ionizált glicinnél. Asztrokémiai szempontból érdekes eredmény, hogy ionizációs hatáskeresztmetszeteket határoztunk meg a H Lyman vonalak hullámhosszánál. A glicin UV-bomlási sebességének konformerfüggését diákkörös hallgatómmal, Kovács Benjáminnal végeztük. Ezekben a kísérletekben NIR-lézer-besugárással eltérő kiindulási konformerarányokat állítottunk be, majd a konformerek UV-besugárzás hatására történő koncentrációváltozását követtük. A kiértékeléseket az nehezíti, hogy a konformerek nemcsak bomlanak, hanem egymásba is alakulnak a besugárzás hatására. A kinetikai kiértékeléseket Turányi Tamás csoportjával együttműködve, Varga Tamással végeztük. Egyelőre egy egyszerűbb kinetikai modellt illesztettünk, amely mintegy 30% különbséget mutatott a két fő konformer disszociációjának sebességében. A modell hiányossága, hogy a konformerek eltérő abszorpcióját nem veszi közvetlenül figyelembe. Teljesebb modell illesztéséhez viszont további kísérleti adatokra van szükség. Ezeket a kísérleteket a következő hónapok során szeretnénk elvégezni. Szintén tervezünk olyan további kísérleteket, amelyekkel meg szeretnénk győződni arról, hogy 210–240 nm-es sugárzás hatására bekövetkező bomlás nem kétfotonos folyamat.

4. A konformációanalízisben számos esetben becsli meg termodinamikai úton az egyes izomerek relatív populációját. Kiszámította ezekben az esetekben az állapotösszegeket; ha igen, hogyan?

Az állapotösszegeket a PQS és/vagy a Gaussian programcsomagok beépített kódjaival számoltuk, amelyek a klasszikus irodalom, McQuarrie: Molecular Thermodynamics alapján számítják az állapotösszegeket. Minden esetben a minta elpárologtatásának (beeresztésének) hőmérsékletével számoltunk.

5. Az aminosavak konformációváltásakor megnyilvánuló alagúteffektust tárgyalva egy esetben az Eckart-potenciál esetén érvényes módszerrel számította a transzmissziós koefficiens értékét a glicin ttc-Vlp izomerjének átalakulási sebességének megbecsléséhez (133. old.). Számított adatot csak prócium-izotopomerre mutat be (mértet a glicin- d_3 -ra is – a propos: mely H-atomok helyett van D?). Mekkora lenne ezzel a modellel a deutérium izotópeffektus mértéke?

A glicin- N,N,O - d_3 esetében az egyszerű Eckart modell (MP2/6-311++G** szinten számított geometriákra és energiákra) 140 év felezési időt ad. Ez öt nagyságrenddel nagyobb, mint a mért érték. Mivel a deuterálatlan molekulára is 2–3 nagyságrenddel túlbecsli a modell a felezési időt, ezért az izotópeffektus mértékére is hozzávetőleg 2–3 nagyságrendes túlbecslés adódik. A kísérlet és az elmélet közötti eltérés kisebb részben az elektronszerkezeti számítás pontatlanságának, nagyobb részben a modell hiányosságának tudható be. (A modell a potenciálgát alakját leegyszerűsített analitikus formával becsli.)

Budapest, 2015. február 5.

Tarczay György