

# Computerkemi som redskab i løsningen af kemiske problemer

## Kvantekemiske modelberegninger og infrarød spektroskopi er en stærk kombination

Af Jens Spanget-Larsen, Institut for Natur, Systemer og Modeller (NSM), Roskilde Universitet

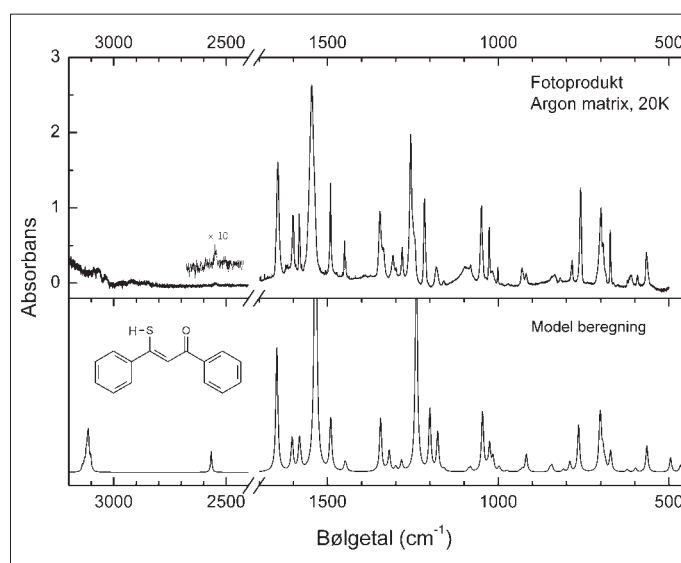
I dag er anvendelsen af matematisk-fysiske modeller inden for kemien en selvfølge, men sådan har det ikke altid været. Gennem århundreder var kemien en empirisk videnskab, og i 1830 udtalte den franske filosof Auguste Comte [1], grundlæggeren af positivismen, at anvendelsen af matematiske modeller inden for kemi ville være en fatal misforståelse, der ville føre til kemiens undergang som seriøs videnskab. Men Comte kunne ikke forudse udviklingen inden for atomfysikken og indførelsen af kvantemekanikken 100 år senere. Denne udvikling medførte en helt ny situation for den teoretiske kemi.

### Den historiske udvikling

Den første eksakte kvantemekaniske behandling af et system med en kovalent kemisk binding blev gennemført i 1926-27 af danskeren Øjvind Burrau [2], og i 1929 kunne den britiske fysiker P.A.M. Dirac fastslå, at alle grundlæggende matematisk-fysiske love, der er nødvendige for en beskrivelse af kemien, er fuldstændigt kendte [3,4]. Kvantemekanikken var imidlertid svær at forstå og vanskelig at anvende. Desuden så mange kemikere stadig med stor skepsis på brugen af matematisk-fysiske metoder inden for kemien. Der skulle således gå endnu en del år, før de nye teoretiske ideer fik betydning for praktisk arbejdende kemikere.

Et bemærkelsesværdigt gennembrud var opklaringen af reaktionsmekanismerne for de pericykliske reaktioner i den organiske kemi vha. "Woodward-Hoffmann reglerne" [5]. Disse "regler", baseret på kvalitativ molekylorbital-teori og symmetriargumenter, forklarede med ét slag disse reaktioners specifikke forløb (hvis årsag hidtil havde været noget af et mysterium).

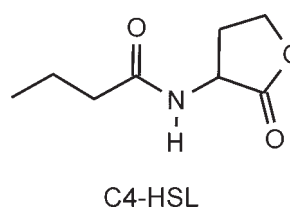
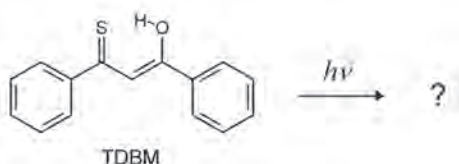
Siden er udviklingen og anvendelsen af mere eksakte kvantekemiske beregningsmetoder blevet af stadig større betydning i takt med den forrygende teknologiske udvikling på databehandlingsområdet. Her præsenteres tre eksempler på anvendelsen af moderne kvantekemiske beregningsmodeller i opklaringen af konkrete kemiske problemer. Der er anvendt tæthedsfunktionsteori (Density Functional Theory, DFT), der har vist sig at være særdeles velegnet til beregning af en lang række molekyllære egenskaber. Eksemplerne knytter sig til beregning af molekylvibrationer og IR-spektroskopiske overgange inden for den harmoniske tilnærmelse [6]. De nævnte beregninger kan gennemføres på få timer på en kraftig pc.

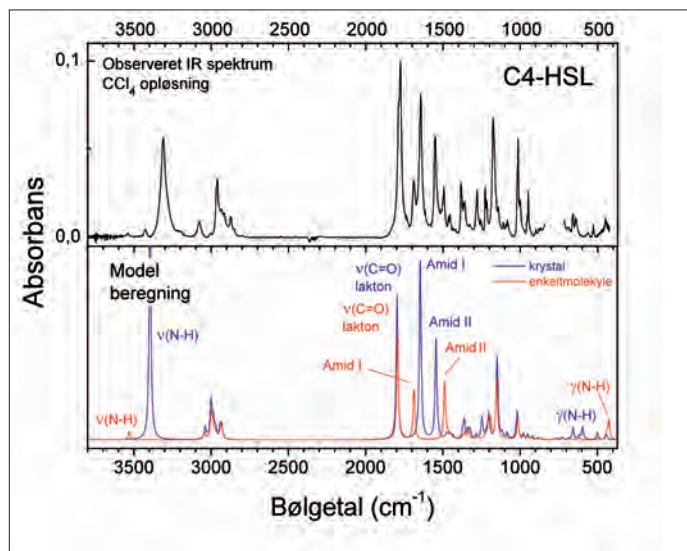


Figur 1. Øverst: IR-spektrum af TDBMs fotoprodukt opfanget i en argonmatrix ved 20 K. Nederst: Teoretisk beregnet IR-spektrum af *exo*-SH-rotameren af TDBMs enethioltautomer. Der er anvendt B3LYP/cc-pVTZ tæthedsfunktionsteori, skaleringsfaktor  $\alpha = 0.977$  og Lorentz linjeform med halvhøjdebredde =  $10 \text{ cm}^{-1}$  [7].

### Thiodibenzoylmethan enol (TDBM)

Ved bestråling af TDBM (og andre enoliserede  $\beta$ -thioxoketoner) med ultraviolet eller synligt lys ved lav temperatur opstår et metastabilt fotoprodukt. Der er i litteraturen foreslået forskellige modstridende tilordninger af fotoproduktets struktur, men spørgsmålet forblev længe uafklaret. Den endelige identifikation lykkedes vha. IR-spektroskopi af fotoproduktet opfanget i en argonmatrix ved 20 K, kombineret med resultaterne af kvantekemiske modelberegninger (figur 1). Sammenligning af det observerede spektrum med beregnede spektre for en række mulige strukturer førte til den konklusion, at det dannede fotoprodukt er en SH-rotamer af TDBMs enethioltautomer (se strukturformel i figur 1) [7]. Den fotokemiske reaktionsmekanisme, der fører til omlejringen af TDBM, er endnu ikke fuldt opklaret.





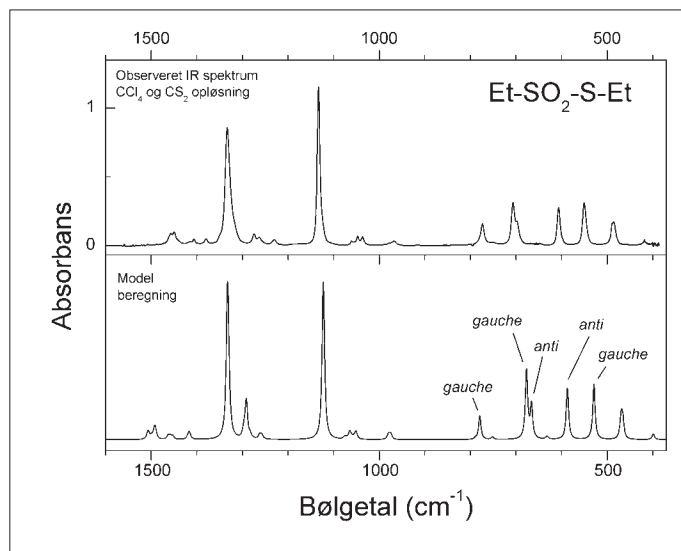
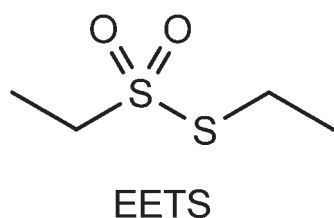
Figur 2. Øverst: IR-spektrum af af *N*-butryl-homoserinlaktone (C4-HSL) i  $\text{CCl}_4$ . Nederst: Teoretisk beregnede IR-spektre af C4-HSL, dels som monomer (rød kurve), dels i krystalfase (blå kurve). Sidstnævnte fase er repræsenteret ved en simpel model, der simulerer effekten af amid-amid hydrogenbindinger mellem nabomolekyler i krystalgitteret. Der er anvendt B3LYP/cc-pVTZ tæthedsfunktionsteori, skaleringsfaktor  $\alpha = 0.97$ , og Lorentz linjeform med halvhøjdebredde =  $14 \text{ cm}^{-1}$  [8].

## *N*-Butryl-homoserinlaktone (C4-HSL)

C4-HSL er et af de vigtigste signalmolekyler i kolonidannende bakteriers indbyrdes kommunikation. Undersøgelser af forbindelsen hæmmes imidlertid af dens ringe opløselighed i gængse opløsningsmidler, og de sparsomme spektroskopiske data i litteraturen er til dels modstridende. Figur 2 (øverst) viser et IR-spektrum af C4-HSL delvis opløst i  $\text{CCl}_4$ . Spektret kan fortolkes som en overlejring af bidrag fra opløste enkeltmolekyler og mikrokrySTALLINSKE aggregater [8]. Denne fortolkning støttes af resultaterne af kvantekemiske modelberegninger. Figur 2 (nederst) viser de beregnede IR-spektre for C4-HSL hhv. som monomer og i krystalfase. Den krystallinske fase er approksimeret vha. en simpel model, der simulerer effekten af amid-amid hydrogenbindinger mellem nabomolekyler i krystalgitteret [8]. Vha. den teoretiske modellering er det muligt utvetydigt at tilordne forbindelsens "signaturbånd", der er knyttet til molekylets amid- og lakton-funktioner.

## *S*-Ethylethanthiosulfonat (EETS)

Thi Xuan Thi Luu og Fritz Duus på Roskilde Universitet har syntetiseret et antal thiosulfonater, herunder en serie *S*-alkyl-alkanthiosulfonater [9]. Forbindelsernes IR-spektre viser sig at indeholde interessant information om molekylernes struktur og dynamik. Betragt f.eks. *S*-ethylethanthiosulfonat (EETS). Figur 3 (øverst) viser et udsnit af forbindelsens IR-spektrum i flydende opløsning. Kvantekemiske beregninger forudsiger, at *anti*- og *gauche*-konformationerne af ethanthiosulfonat-



Figur 3. Øverst: Udsnit af det observerede IR-spektrum af *S*-ethylethanthiosulfonat i  $\text{CCl}_4$  (1600-850, 650-370  $\text{cm}^{-1}$ ) og  $\text{CS}_2$  (850-650  $\text{cm}^{-1}$ ) [9]. Nederst: Teoretisk beregnet IR-spektrum. Kurven repræsenterer en superposition af beregnede spektre for *anti*- og *gauche*-konformationer af ethanthiosulfonat-gruppen. Der er anvendt B3LYP/cc-pVTZ tæthedsfunktionsteori, skaleringsfaktor  $\alpha = 1$  og Lorentz linjeform med halvhøjdebredde =  $6 \text{ cm}^{-1}$ .

fragmentets C-C-S-S-skelet har praktisk talt samme energi, men signifikant forskellige IR-spektre. Figur 3 (nederst) viser en overlejring af de beregnede spektre. Flere af de observerede IR-signaler i området under  $800 \text{ cm}^{-1}$  må specifikt tilordnes enten *anti*- eller *gauche*-konformeren. Analysen viser, at *S*-ethylethanthiosulfonat foreligger som en ligevægt mellem omtrent lige store andele *anti*- og *gauche*-konformere.

De tre eksempler viser, at moderne computerkemi er et særdeles nyttigt og effektivt redskab, også i studiet af relativt komplicerede molekyler. Det skal dog nævnes, at den harmoniske tilnærmelse, der er grundlaget for de beregnede IR-spektre [6], er mindre anvendelig for molekyler med stærke hydrogenbindinger eller andre strukturelementer, der medfører betydelige anharmoniske effekter.

E-mail-adresse

Jens Spanget-Larsen: spanget@ruc.dk

## Referencer

1. A. Comte, Cours de philosophie positive, Schleicher, Paris 1830
2. Ø. Burrau, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser 7, 1-18 (1927)
3. P. A. M. Dirac, Proceedings of the Royal Society of London A123, 714-733 (1929)
4. W. Kutzelnigg, Theoretical Chemistry Accounts 103, 182-186 (2000)
5. R. B. Woodward, R. Hoffmann, The conservation of orbital symmetry, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1970)
6. P. Scott, L. Radom, The Journal of Physical Chemistry 100, 16502-16513 (1996)
7. K. V. Hansen, A. Gorski, Y. Posokhov, F. Duus, P. E. Hansen, J. Waluk, J. Spanget-Larsen, Vibrational spectroscopy 43, 53-63 (2007)
8. J. Bak, J. Spanget-Larsen, Vibrational spectroscopy 49, 237-241 (2009)
9. T. X. T. Luu, F. Duus, personlig meddelelse (2009)