ISBN: 1843-6293

Intermolekuláris kölcsönhatások fenotiazin alapú rendszerekben

Intermolecular Interactions in Phenothiazine Molecular Systems

Interacţii intermoleculare în sisteme moleculare de fenotiazină

Dr. Attila BENDE, Dr. Ioan TURCU

Molekuláris és Biomolekuláris Fizika Osztály, Izotóp és Molekuláris Tehnológia Nemzeti Kutatás-Fejlesztési Intézete, Dónáth út, 65 – 103, Ro-400293, Kolozsvár, Románia, Tel: +40-264-584037, Fax: +40-264-420042, E-mail: bende@itim-cj.ro.

ABSTRACT

The intermolecular π-π stacking interaction between some phenothiazine derivatives has been investigated using the Hartree-Fock (HF) and the local second order Møller-Plesset perturbation theory (LMP2) methods. Two different conformations (parallel and antiparallel stacking) of ethyl-phenothiazine and the parallel stacking of thio-methyl-phenothiazine were investigated. In all three cases the HF results show nearly unbounded dimers, while at LMP2 level they become stable structures, mainly due to the presence of large dispersion forces.

REZUMAT

Interacţia intermoleculară de tip „π-π stacking" în sisteme moleculare ale unor derivaţi de fenotiazină au fost infestigate folosind metodele de tip Hartree-Fock (HF), respectiv teoria perturbaţiilor de ordinul doi de tip Møller-Plesset în forma locală. Au fost studiate două conformaţii diferite (stacking-ul paralel şi antiparalel) al etil-fenotiazinei, respective stacking-ul paralel al tio-metil-fenotiazinei. În toate cele trei cazuri rezultatele de tip HF prezintă forme moleculare nelegate, până când cele de tip LMP2 sunt structuri legate, datorită forţelor de dispersie de atracţie.

ÖSSZEFOGLALÓ

Bemutatjuk a „π-π stacking" típusú intermolekuláris kölcsönhatásokat különböző fenotiazin származékokban Hartree-Fock (HF), illetve másodrendű Møller-Plesset féle lokális perturbációs elméletek (LMP2) segítségevel. Tanulmányoztuk az etil-fenotiazin két különböző (paralel és antiparalel stacking) konformációját, illetve a tio-metil-fenotiazin paralel konformációját. Mindhárom esetben azt találtuk, hogy a HF eredmények taszító kölcsönhatást mutatnak, míg az LMP2 eredmények vonzó kölcsönhatást adnak, ami egyértelműen a diszperziós erőknek jelenlétének tulajdonítható.

Kulcsszavak: intermolekuláris kölcsönhatás, diszperziós erők, lokál perturbációs módszerek, π-π kölcsönhatás, fenotiazin származékok;

1. BEVEZETŐ

Az utolsó két évtizedben egyre egyértelművé vált, hogy a gyenge molekuláris u.n. „Van der Waals" (VdW) kölcsönhatások elemi szerepet játszanak a szupramolekuláris és biomolekuláris rendszerek struktúrájának és tulajdonságainak a meghatározásában. A delokalizált π rendszerekre jellemző vonzó kölcsönhatás egyike a legfontosabb erőknek amelyek a molekulák önszerveződésében alapvető szerepet játszanak. Ezeket az aromás π – π kölcsönhatásokat gyakran használják különböző molekuláris tehnológiák esetében [1-4]. Meghatározó szerepük van a DNS bázisok párhuzamos rétegeződéseiben [5,6], a gyógyszer molekulák fehérjékhez való kapcsolódásában, illetve különböző szerves molekulák önszerveződésében [7-9].

A jelen dolgozat célja az, hogy tanulmányozza a fenotiazin származékok önszerveződési képességeit az elektron korrelációs hatások figyelembe vételével. Ennek megfelelően meghatározzuk a molekula párok (dimérek) egyensúlyi geometriáit és a köztük levő kölcsönhatási energiákat lokalizált elektron korrelációs (DF-LMP2) módszer segítségével.

2. MÓDSZEREK

A két etil-fenotiazin (EFT) (paralel és antiparalel) "stack" konfigurációjának, illetve a tio-metil-fenotiazin (TMFT) paralel "stack" optimalizált geometria struktúrája Hartree-Fock (HF), illetve másodrendű Møller-Plesset féle lokális perturbációs (LMP2) [10-13] elméletek segítségevel lett meghatározva. Az említett módszerek a MOLPRO [14] program csomagban vannak beépítve, a számolásokat pedig cc-pVDZ báziskészlettel végeztük. Mivel az LMP2 módszer felépítése alapján nem tartalmazza a báziskészlet kiterjesztési hibákat (BSSE) megfelelő módszernek bizonyul az intermolekuláris kölcsönhatások tanulmanyozására. Ugyanakkor a kicserélődési integráloknak a sűrűség illesztéssel való megközelítés módszere „density fitting" (DF-LMP2) újabb számolási egyszerűsítést jelent [15,16]. Hasonló megközelítés alkalmazható a HF módszer esetében is [17,18]. A DNS bázisok „stacking" kölcsönhatásaira egy nagyon jó összehasonlító tanulmány azt bizonyitja, hogy az LMP2, illetve a DF-LMP2 kölcsönhatási energiák nagyon közeliek a klasszikus MP2 eredményekhez képest [19]. Tekintve a lokál korrelációs módszerben megjelenő lokalizált jellegű betöltött, illetve virtuális pályákat, könnyen értelmezhetjük a korrelációs hozzájárulás diszperziós részét (intermolekuláris hatásként) [20].

3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

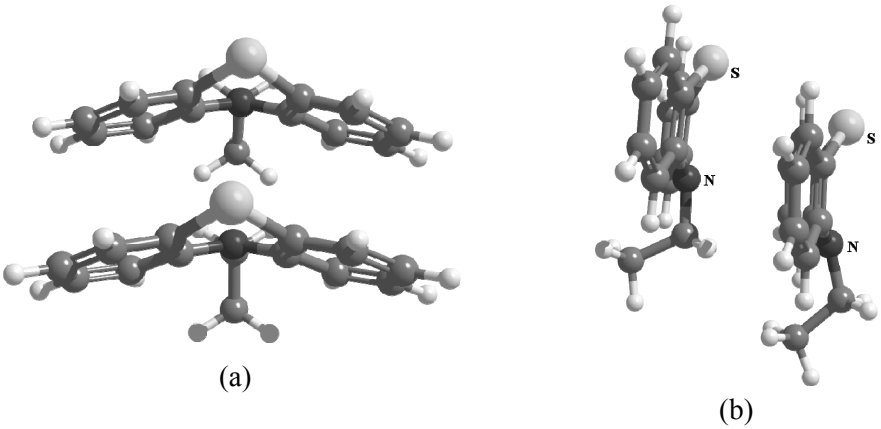
Az 1.-es táblzatban összefoglaljuk a három különböző geometriai konformációra (lásd 1.-3. ábrák) kapott intermolekuláris kölcsönhatási energiák, illetve a kölcsönhatásokra jellemző atomi távolságok értékeit, ahol ΔE^{LMP2} az LMP2-vel kapott teljes kölcsönhatási energia, $\Delta E^{LMP2}(HF)$ a HF energia az LMP2-vel kapott geometriára, ΔE^{HF} a HF módszerrel kapott teljes kölcsönhatási energia HF geometria esetében, ΔE^{disp} az LMP2 energia diszperziós komponense. Az 1.-es táblázat második felében pedig az egyes molekulákban (monomérekben) levő atomok közti intermolekuláris távolságokat mutatjuk be. A „Módszer" megjegyzés azt tükrözi, hogy az optimalizált geometria milyen módszerrel lett számolva.

1. Táblázat.

A fenotiazin származékok esetében kapott intermolekuláris kölcsönhatási energiák, illetve egyes atomi közti intermolekuláris távolságok értékei.

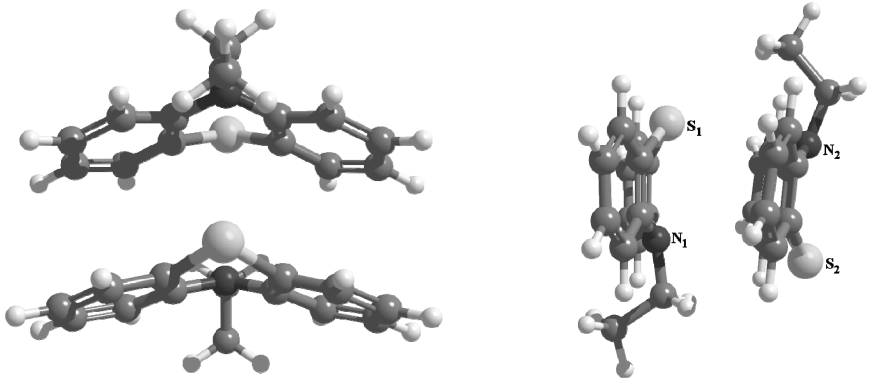
Paraméter	Érték	Paraméter	Érték	Paraméter	Érték	Módszer	Mértékegység
EFT-paralel		EFT-antiparalel		TMFT-paralel			
ΔE^{LMP2}	-8.667	ΔE^{LMP2}	-7.600	ΔE^{LMP2}	-10.250	DF-LMP2	kcal/mol
$\Delta E^{LMP2}(HF)$	+7.416	$\Delta E^{LMP2}(HF)$	+8.849	$\Delta E^{LMP2}(HF)$	+6.042	DF-LMP2	kcal/mol
ΔE^{HF}	-0.168	ΔE^{HF}	-0.367	ΔE^{HF}	-1.217	DF-HF	kcal/mol
ΔE^{disp}	-13.906	ΔE^{disp}	-14.198	ΔE^{disp}	-14.173	DF-LMP2	kcal/mol
d^{S-S}	3.891	$d^{S_1-N_2}$	3.704	d^{S-S}	3.867	DF-LMP2	Å
d^{S-S}	5.129	$d^{S_1-N_2}$	5.007	d^{S-S}	5.367	DF-HF	Å
d^{N-N}	4.054	$d^{N_1-S_2}$	3.925	d^{N-N}	4.114	DF-LMP2	Å
d^{N-N}	5.426	$d^{N_1-S_2}$	5.523	d^{N-N}	5.436	DF-HF	Å
				$d^{S'-S'}$	4.594	DF-LMP2	Å
				$d^{S'-S'}$	5.412	DF-HF	Å

Amint az 1-es táblázatban feltüntett értékekből kitűnik, mindhárom esetben gyengén kötött molekula rendszerekről beszélhetünk, ahol az intermolekuláris kölcsönhatási energiák (ΔE^{LMP2}) -7.6 és -10.25 kcal/mol értékek között változnak. Továbbá, az is egyértelmüen látszik, hogy a HF energia komponensek ($\Delta E^{LMP2}(HF)$) taszító jelleget mutatnak, amelyet csak a nagy diszperziós elektron korrelaciós hatás (ΔE^{disp}) tud csak ellensúlyozni. A molekulák felépítésében résztvevő kén, illetve nitrogén atomok közti távolságok 3,7 – 3,8 Å, valamint 3,9 – 4,1 Å közötti értékeknek felelnek meg.



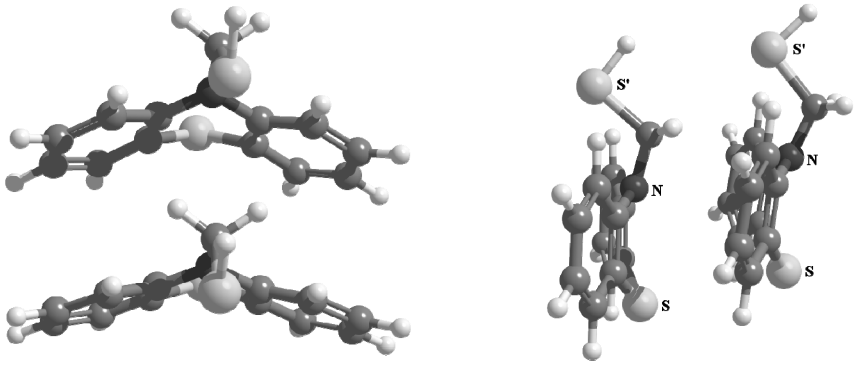
(a) (b)

1. ábra
A paralel EFT geometriai struktúrája.



(a) (b)

2. ábra
Az antiparalel EFT geometriai struktúrája.



(a) (b)

3. ábra
A paralel TMFT geometriai struktúrája.

Ha viszont, csak a HF módszert alkalmazzuk, akkor az található, hogy a molekuláris rendszerek alig mutatnak kötött állapotot, illetve az egyensúlyi intermolekuláris távolságok értékei 5 Å fölöttiek lesznek. Ezek az eredmények azt bizonyitják, hogy az elektron korrelációs hatásoknak alapvető szerepük van ab-

ban, hogy a molekuláris rendszerek kötött állapotokat mutatnak. A elektron korrelációs korrekciókból származó kölcsönhatási energia egyfelől arra szükséges, hogy az elektrosztatikus taszítást (HF komponens) semlegesítsék, másfelől pedig, hogy stabilizálják a molekulák közti kölcsönhatást. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a EFT, illetve TMFT molekulák két aromás benzol gyűrűje párhuzamosan el van tolva egymáshoz viszonyítva (lásd 1.-3. ábrák). Hasonló helyzet tapasztalható a grafitot felépítő rácssíkok esetében is ahol az adott szén atom vetülete az alatta levő rácssík hatos széngyűrűjének a közepén található. Míg az EFT és TMFT paralel struktúrák esetében a benzol gyűrűk síkjai egymással párhuzamosak, addig az EFT antiparalel konformaciót felépítő aromás gyűrűk egymással ≈ 7°-os szöget zárnak be. Ha a metil csoportot tiol csoportal helyetesítjük a kölcsönhatási energia mértéke növekszik, mivel a H atom a szomszédos S atommal egy gyenge hidrogén hídat is képes alkotni ami növeli a vonzó hatást. Ugyanakkor viszont ezek csökkenti az elektrosztatikus taszítást is (lásd a ΔE^{LMP2} és ΔE^{HF} energiák értékeit TMFT esetében).

4. KÖVETKEZTETÉSEK

A jelen dolgozat célja az, hogy kvantumkémiai módszerek segítségével tanulmányozzuk a különböző fenotiazin származékok molekuláris önszerveződő tulajdonságait. Másodrendű lokál perturbációs elmélet, illetve Hartree-Fock módszerek segítségével meghatároztuk a különböző molekuláris dimérek intermolekuláris kölcsönhatási energiáit, illetve az intermolekuláris kötés távolságokat. Azt találtuk, hogy a molekuláris rendszerek kötött állapotokat mutatnak, első sorban annak köszönhetően, hogy az elektron korrelaciós effektusok komoly vonzó hatást eredményeznek és amelyek egyfelől legyőzik az elektrosztatikus taszitást, másfelől pedig stabilizálják a molekula párokat.

5. KÖSZÖNETNILVÁNÍTÁS

A jelen dolgozat a Román Oktatási és Kutatási Minisztérium CEEX-CERES Program (Project No. 06-11-93/2006) támogatásával készült. Külön köszönet Dr. Ioan Grosu Profeszornak a hasznos és építő tanácsaiért.

IRODALOM

[1] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5525 (**1990**).
[2] R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science*, **261**, 1708 (**1993**).
[3] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.*, **100** 143 (**2002**).
[4] E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, Angew. *Chem., Int. Ed.*, **42**, 1210 (**2003**).
[5] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*; Springer-Verlag: New York (**1984**)
[6] P. Hobza, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **100**, 3 (**2004**).
[7] C. G. Claessens, J. F. Stoddart, *J. Phys. Org. Chem.*, **10**, 254 (**1997**).
[8] R. Glaser, L. R. Dendi, N. Knotts, C. L. Barnes, *Crystal Growth & Design*, **3**, 291 (**2003**).
[9] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives;* VCH: New York, (**1995**).
[10] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **100**, 151 (**1983**).
[11] G. Hetzer, P. Pulay, and H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 143 (**1998**).
[12] M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **111**, 5691 (**1999**).
[13] G. Hetzer, M. Schütz, H. Stoll, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9443 (**2000**).
[14] MOLPRO, version 2006.1, a package of *ab initio* programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, G. Rauhut, R. D. Amos, A. Bernhardsson, Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel and G. Hetzer, A.W. Lloyd, S. J. McNicholas,W. Meyer and M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni and T. Thorsteinsson.
[15] O. Vahtras, J. Amlöf and M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, **213**, 514 (**1993**).
[16] H.-J. Werner, F. R. Manby and P. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **118**, 8149 (**2003**).
[17] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4285 (**2002**).
[18] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby and P. Knowles, *J. Mol. Phys.*, **102**, 2311 (**2004**).
[19] J. G. Hill and J. A. Platts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 2785 (**2008**).
[20] M. Schütz, G. Rauhut and H.-J. Werner, *J. Phys. Chem.*, **102**, 5197 (**1998**).