



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

**Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék**

Tudományos diákköri dolgozat

Szilánok konformációs flexibilitásának vizsgálata

KÉSZÍTETTE:

Gyevi-Nagy László

Vegyész MSc szak

II. évfolyam

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Tasi Gyula

egyetemi docens

Szeged

2012

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés	3
2. Elméleti összefoglaló	5
2.1 Potenciális energiafelületek	5
2.2 Alkalmazott kvantumkémiai módszerek	6
2.2.1 Hartree-Fock-modell.....	6
2.2.2 Møller-Plesset perturbációs számítás	8
2.2.3 Csatolt-klaszter módszer.....	9
2.2.4 G2(MP2,SVP) kompozit módszer	10
2.2.5 SEOEM közelítő módszer	11
3. Irodalmi áttekintés	13
3.1 Normál alkánok konformációs tulajdonságai	13
3.2 Az alkánok és szilánok termodinamikai tulajdonságai	14
4. Eredmények és értelmezésük.....	16
4.1 Alkalmazott módszerek	16
4.2 Tetraszilán.....	16
4.3 Pentaszilán	17
4.4 Hexaszilán.....	20
4.5 Heptaszilán.....	22
Összefoglalás	23
Irodalomjegyzék	24
Függelék.....	25
Köszönetnyilvánítás.....	28

1. Bevezetés, célkitűzés

A kvantumkémiaiában alkalmazott Born-Oppenheimer-közelítésen belül létező potenciális energiafelület koncepciója alapvető fontosságú az elméleti kémiában. E hiperfelület fogalma nélkül a konformációs analízis, mely a konformerek energiáinak meghatározásával foglalkozik, elképzelhetetlen lenne.

A torziós szögek függvényében számított potenciális energiafelület lokális minimumaihoz egy-egyértelműen molekulaszervezeteket rendelhetünk. E struktúrákat nevezzük egy molekula konformereinek. Az energiaminimumok ismeretében írhatjuk le a molekula szerkezetét, amely annak tulajdonságait, köztük a kémiai reakciók kimenetelét is meghatározza.

A normál alkánok konformációs tulajdonságai jól ismertek különböző módszerekkel végzett vizsgálatok alapján, azokkal több cikk is foglalkozik [1-3]. Tasi és munkatársai korábbi *ab initio* számítások alapján meghatározták a normál alkánok konformereinek számát undekánig. Továbbá felállítottak négy szabályt a konformerek lehetséges torziós szögeinek szekvenciáira.

Munkám során a szilánok konformációs sajátosságait vizsgáltam, amellyel kapcsolatban hasonló eredményeket a szakirodalomban eddig nem közöltek. A legfontosabb vizsgált kérdés az, hogy a normál alkánokra felírt szabályok alkalmazhatóak-e a szilánok esetében is, vagy módosítani kell azokat, esetleg bővíteni kell a konformerek szerkezetének leírására alkalmazott szabályok halmazát.

A dolgozatban először bemutatom az alkánok és a szilánok tulajdonságai közötti különbségeket leíró eddigi eredményeket, illetve azok feltételezett magyarázatát [4], amelyek főleg a szén- és szilíciumvegyületek eltérő termodinamikai és reakciókinetikai sajátosságaira támaszkodnak. Ezután különböző kvantumkémiai módszerekkel végzett számítások alapján összehasonlítom a két vegyülettípus eddig ismert konformációs tulajdonságait, az eddig talált konformerek számát és azok energiasorrendjét, amelyek a számítások alapján jelentősen különböznek egymástól.

A számításokat különböző *ab initio* módszerekkel, Hartree-Fock-módszerrel [5-8], másodrendű Møller-Plesset [9-11], illetve csatolt-klaszter [12-13] poszt-Hartree-Fock-módszerekkel, valamint G2(MP2,SVP) kompozit módszerrel [14], illetve SEOEM közelítő kvantumkémiai módszerrel [15] végeztük. Kiindulási geometriákként mind az alkánoknál található öt torziós szög felhasználásával előállított összes n -edosztályú ismétléses variációt, mind Monte-Carlo módszerrel generált kiindulási szerkezeteket használtunk. A dolgozatban bemutatom az egyes módszerek közötti különbségeket is, valamint azok alkalmazhatóságát az adott problémára.

A szilánok konformációs tulajdonságainak leírásával jobban megismerhetnénk a szilíciumvegyületek tulajdonságait, azok eltérését a szénvegyületek konformációs flexibilitásától. A két vegyülettípus összehasonlítása a szénvegyületek biológiai rendszerek felépítésében játszott szerepét is érthetőbbé tenné.

2. Elméleti összefoglaló

2.1 Potenciális energiafelületek

Az adiabatikus közelítés lehetővé teszi az atommagok és elektronok mozgásának szétválasztását.

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R) \Psi_e(r; R), \quad (1)$$

ahol Ψ a rendszer állapotát leíró állapotfüggvény, r az elektron-, R pedig a magkoordinátákat jelöli. Az (1) egyenletben szereplő, a magok mozgását leíró állapotfüggvény Ψ_N csak a magkoordinátáktól függ, míg az elektron állapotfüggvény Ψ_e aktív változói az elektronkoordináták, az atommagok helyzetétől csak parametrikusan függ. Ezzel lehetővé válik az elektronenergia és az elektroneloszlás egy adott magkonfigurációnál történő számítása, tehát értelmezhetővé válik a molekula alakja. A potenciális energiát a magkonfiguráció függvényeként megadva kapjuk a potenciális energiafelületet.

A számítások során azonban további elhanyagolásokkal is élünk. Az elektron hullámfüggvény magkoordináták szerinti első és második deriváltjainak elhanyagolásával kapjuk a Born-Oppenheimer-közelítést [16].

$$\begin{aligned} \nabla_N^2 \Psi(r, R) &= \nabla_N^2 [\Psi_N(R) \Psi_e(r; R)] = \\ \Psi_e(r; R) \nabla_N^2 \Psi_N(R) &+ 2 \nabla \Psi_N(R) \nabla \Psi_e(r; R) + \Psi_N(R) \nabla_N^2 \Psi_e(r; R) = \\ \Psi_e(r; R) \nabla_N^2 \Psi_N(R) &+ C \end{aligned} \quad (2)$$

A Born-Oppenheimer-közelítésen belül tehát csak a (2) egyenletben szereplő első tagot vesszük figyelembe a kinetikus energia számítása során. Adott magkonfigurációnál a csatolási tag elhanyagolásával így a potenciális energiafelület függetlenné válik az atommagok tömegétől.

Ezen hiperfelületek stacionárius pontjai közül a lokális minimumok és elsőrendű nyeregponatok rendelkeznek kiemelt jelentőséggel. A felület lokális minimumai a stabil magkonfigurációkat adják meg. Ezeket a struktúrákat nevezzük a molekula konformereinek. Az elsőrendű nyeregponatokhoz tartozó szerkezetek a konformerek izomerizációjának átmeneti állapotai.

A potenciális energiafelületek tehát rendkívül fontosak a molekulák konformereinek energiaviszonyaival foglalkozó konformációs analízis szempontjából. Ebben az esetben ugyanis a vizsgált molekula potenciális energiáját a szabad torziós szögek értékének függvényében megadó konformációs potenciális energiafelületek lokális minimumainak felderítése a cél. Az így kapott konformerek energiasorrendje meghatározza az adott molekula konformációs tulajdonságait, amely a molekula többi tulajdonságára, többek között a kémiai reakciók kimenetelére is jelentős hatással van.

2.2 Alkalmazott kvantumkémiai módszerek

2.2.1 Hartree-Fock-modell

A Hartree-Fock (HF) modell [5-8] a legegyszerűbb *ab initio* kvantumkémiai módszer, egyben az elektronkorrelációs számítások kiindulási pontja. Korlátai ellenére fontos szerepet játszott és játszik a modern kémia megértésében.

A Hartree-Fock-modell egyik fontos összetevője a Slater-determináns alkalmazása. Ez a determináns állapotfüggvény a legegyszerűbb egyrészecske spinpályákból alkotott antiszimmetrikus függvény, mely így alkalmas egy molekula leírására a kvantummechanika alapelveinek figyelembevételével. Az alkalmazott közelítő állapotfüggvény tehát a következő formában írható fel a χ_i elektronkoordinátáktól függő egyrészecske spinpályák felhasználásával:

$$|\Psi_0\rangle = \left| \chi_i \ j \right| \quad (3)$$

Bár a korrelációs energia általában kisebb, mint a molekula teljes energiájának egy százaléka, így is jelentős, ezért számítása feltétlenül szükséges nagy pontosságú eredmények elérése érdekében. A Slater-determináns alkalmazásával azonban csak az elektronok közötti Fermi-, vagy kicserélődési korreláció vehető figyelembe.

A Hartree-Fock-modell másik fontos közelítése az elektronok közötti taszítás számítása során alkalmazott potenciál alakja. A modell ugyanis nem veszi figyelembe az egyes elektronokra ható változó potenciált, csupán egy átlagos erőtérrel számol az energia számítása során. Az alkalmazott Fock-operátor az i -edik részecskére tehát:

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{i,A}} + v^{HF}_i \quad (4)$$

ahol az első tag az elektronok kinetikus, a második pedig a mag-elektron vonzás energiája. Az utolsó tag írja le az elektronokra ható átlagos potenciált.

Az átlagos potenciállal történő számítás miatt ez a modell nem alkalmas a Coulomb-korreláció leírására. Ezt a járulék poszt-Hartree-Fock-módszerek segítségével számíthatjuk. Ennek lehetőségeit később ismertetem.

A kvantummechanika variációs elve szerint semmilyen próbafüggvénnyel nem kaphatunk az alapállapotnál alacsonyabb energiát a Hamilton-operátor várható értékeként. Ez lehetőséget ad az állapotfüggvény számítására az energia minimalizálásával. Az állapotfüggvény variációs flexibilitása a spinpályák megválasztásából származik. Az energia minimalizálása eredményezi a megoldandó Hartree-Fock-egyenleteket:

$$f_i \chi_{x_i} = \epsilon \chi_{x_i} \quad (5)$$

A sokelektronos problémát így egyelektronosra vezettük vissza.

Az (5) egyenletek nemlineárisak, a Fock-operátor függ a sajátfüggvényeitől. Ezért az egyenletek megoldása iteratív eljárás segítségével történik, melyet önkonzisztens tér, vagy *self-consistent field* (SCF) módszernek nevezünk.

A számítás végrehajtható úgy, hogy egy térpályára két elektront helyezünk ellentétes spinnel. Ezt megkötéses, *restricted* Hartree-Fock (RHF) módszernek nevezzük. Az RHF módszer csak zárt héjú rendszerek leírására alkalmas. A másik lehetőség az, hogy minden elektron különböző térpályára kerül. Ekkor megkötés nélküli, *unrestricted* Hartree-Fock (UHF) módszerről beszélünk. Az UHF állapotfüggvény azonban nem sajátértéke a spin operátornak, valamint az így kapott eredmények nem hasonlíthatók össze az RHF módszerrel számítottakkal.

Nagyobb rendszerek esetén a számítások megkönnyítése érdekében egy véges bázist alkalmazunk, e bázisfüggvények lineáris kombinációjaként keressük a megoldást:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \eta_{\mu} \quad (6)$$

A (6) egyenletben szereplő φ_i molekulapályákat tehát η_{μ} függvények bázisán írjuk fel.

Levezethető, hogy ebben az esetben a következő mátrixegyenlet megoldásával kapjuk meg a pályákat és azok energiáját:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}, \quad (7)$$

ahol $\mathbf{F}$ a Fock-operátor mátrixreprezentációja az η_μ függvények bázisán, $\mathbf{C}$ az expansziós koefficiensek mátrixa, $\mathbf{S}$ a bázisfüggvények átfedési integrálmátrixa, $\mathbf{E}$ pedig a pályae energiákat tartalmazó mátrix.

2.2.2 Møller-Plesset perturbációszámítás

Az elektronkorreláció számításának egyik legegyszerűbb módja a perturbációszámítás. Ennek legelterjedtebb módszere a soktest perturbációs elmélet, vagy Møller-Plesset perturbációszámítás [9-11], amely a Rayleigh-Schrödinger perturbációs elmélet [8] alkalmazása az elektronkorreláció számítására, a Born-Oppenheimer-közelítésen belül a Hamilton-operátor Møller-Plesset-féle felosztásával a következő módon

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda \hat{\mathbf{V}}, \quad (8)$$

ahol $\hat{\mathbf{H}}_0$ a perturbálatlan Hamilton-operátor, $\hat{\mathbf{V}}$ a perturbációs operátor, $\lambda \in [0,1]$.

A módszer alkalmazása során λ szerint hatványsorba fejtjük az energiát és az állapotfüggvényt:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E^i \\ \Psi &= \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \Psi^i \end{aligned} \quad (9)$$

A (9) egyenletekkel megadott energiát és állapotfüggvényt visszahelyettesítve az időtől független Schrödinger-egyenletbe megkapjuk a megoldandó egyenletet. Ezután a megoldást λ^k együtthatóinak egyenlővé tételével keressük.

A Hartree-Fock energiát a nullad- és elsőrendű korrekció összegeként kapjuk meg. Tehát az első tényleges korrekció másodrendnél jelenik meg. Erre a következő összefüggés vezethető le:

$$E_0^2 = \sum_n \frac{|\langle 0 | \hat{\mathbf{V}} | n \rangle|^2}{E_0^0 - E_n^0}, \quad (10)$$

ahol $|0\rangle = |\Psi_0\rangle$ és $|n\rangle \neq |0\rangle$ a rendszer összes lehetséges állapota.

2.2.3 Csatolt-klaszter módszer

Az 1966-ban Čížek által kifejlesztett csatolt-klaszter módszer [12-13] az állapotfüggvényt a következő formában állítja elő:

$$\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}} \Psi_0, \quad (11)$$

ahol Ψ_0 referencia hullámfüggvény általában a RHF megoldásból származik.

$\hat{\mathbf{T}} = \sum_{i=1}^{\infty} \hat{\mathbf{T}}_i$ klaszter operátor a gerjesztett determinánsokat állítja elő.

A (11) egyenletet visszahelyettesítve a Schrödinger-egyenletbe kapjuk a következő egyenletet

$$\hat{H} e^{\hat{\mathbf{T}}} \Psi = E e^{\hat{\mathbf{T}}} \Psi \quad (12)$$

Az exponenciális tényezőt sorbafejtve és az egyenletet balról megszorozva $\langle \Psi_0 |$ -val átrendezés után adódik a következő egyenlet a korrelációs energiára:

$$E_{\text{kor}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} - \hat{\mathbf{T}}_1^2 + \hat{\mathbf{T}}_2 | \Psi_0 \rangle \quad (13)$$

A gerjesztésekhez tartozó koefficiensek meghatározásához ezután a Schrödinger-egyenletet balról kell szorozni a gerjesztett determinánsokkal. Az így kapott csatolt, nemlineáris egyenletrendszert nevezzük csatolt-klaszter egyenleteknek.

2.2.4 G2(MP2,SVP) kompozit módszer

A G2(MP2,SVP) módszer [14] a Gaussian-2 (G2) [17] *ab initio* termokémiai modell módosított változata. A G2 módszer kifejlesztése során a cél az volt, hogy a kísérleti eredményeket $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ pontossággal reprodukálni lehessen.

A G2 elmélet, mint kompozit módszer alacsonyabb elméleti szinten, de nagyobb bázison végzett számítási eredményeket és magasabb szintű kisebb bázison végrehajtott számításokat használ. Az egyes járulékokat additívnak tekintve, és további empirikus korrekciókat végezve kapjuk meg a rendszer energiáját, melyet az alábbi lépések szerint határozunk meg.

1. Geometriai optimalizálás HF/6-31G(d) elméleti szinten, zárt héjú rendszereknél RHF, nyílt héjú rendszereknél UHF módszert használva.
2. Harmonikus rezgési frekvenciák számítása a zérusponthoz rezgési energia számításához.
3. A geometria további finomítása MP2(full)/6-31G(d) elméleti szinten, az összes elektron figyelembevételével.
4. Az energia meghatározásának alapjául szolgáló MP4/6-31G(d) energiaszámítás végrehajtása.
5. További korrekciós tagok számítása:
 - a. diffúz függvények korrekciója ($\Delta E+$)
 - b. polarizációs függvények korrekciója a nehéz atomokon ($\Delta E(2df)$)
 - c. magasabb rendű korrelációs számítások az elektronkorreláció pontosabb meghatározásához a kvadratikusan konfigurációs kölcsönhatás módszerével ($\Delta E(QCI)$)
 - d. nagyobb bázisok használata ($\Delta E(+3df,2p)$)
6. Magasabb rendű korrekciók alkalmazása empirikus paraméterek felhasználásával: $\Delta E(HLC) = -A n_\beta - B n_\alpha$, ahol $A=0,19$, $B=4,81$, n_i az i spinű vegyértékelektronok száma.
7. A rendszer energiáját a 4. pontban meghatározott energia, az egyes korrekciók és a zérusponthoz rezgési energia összegeként kapjuk meg.

A módszer számítási igényének csökkentése érdekében különböző módosított változatok is alkalmazhatók. Ezek közül a G2(MP2,SVP) modell alkalmazásakor a 4., 5.(a.), 5.(b.) és 5.(d.) pontokban leírt lépéseket MP2 szinten végezzük, valamint a kvadratikusan konfigurációs kölcsönhatásból származó tagot kisebb bázison (6-31G(d)) számoljuk. A leírt módosítások segítségével a G2 módszer számításigénye jelentősen csökkenthető.

2.2.5 SEOEM közelítő módszer

A legelső kvantumkémiai módszer a Hückel-féle molekulapálya módszer [18], melyek Erich Hückel alkotott meg 1931-ben. Ez még jelentős elhanyagolásokkal él. Az átfedési integrálmátrixot egységmátrixnak veszi, csak a nehéz atomok egy-egy p -pályájával, csak π -elektronokkal számol, valamint az egymással kötésben nem lévő atomok közötti rezonancia integrálokat is elhanyagolja. A kötésben lévő atomok rezonancia integráljait és az egyes atomok Coulomb-integráljait hipotetikus értékeként adjuk meg.

A Hückel-módszer kiterjesztését [19] Roald Hoffmann végezte el 1963-ban. A kiterjesztett Hückel elmélet (EHT) már az összes vegyértékelektronnal, illetve az összes atommal számol. A módszer nem hanyagolja el az átfedési integrálokat sem, explicite számolja az S átfedési integrálmátrixot. Azonban az elektrosztatikus kölcsönhatásokat továbbra sem veszi figyelembe explicite, a molekulapályákat és azok energiáját egy effektív egyelektron Hamilton-mátrix általánosított sajátértékegyenletének megoldásával kapjuk meg. E mátrix diagonális elemei a megfelelő atomok első ionizációs potenciáljaként adhatók meg, off-diagonális elemei pedig a Mulliken-Wolfsberg-Helmholtz-formula segítségével számíthatók:

$$H_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu} S_{\mu\nu}, \quad \mu \neq \nu, \quad K = 1,75 \quad (14)$$

A SEOEM módszer (*scaled effective one-electron method*) [15] a kiterjesztett Hückel módszer továbbfejlesztett változata. Az alkalmazott módosítások a következők. A SEOEM módszer figyelembe veszi a törzselektronokat is, számítja a mag-mag tasztási energiát, valamint módosítja a Hamilton-mátrix off-diagonális elemeinek számítására szolgáló formulát is:

$$\begin{aligned}
H_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} K_{\mu\nu} H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu} S_{\mu\nu}, \\
K_{\mu\nu} &= \kappa_{\mu\nu} \exp -\alpha_{\mu\nu} R_{AB}^{\beta_{\mu\nu}},
\end{aligned} \tag{15}$$

ahol R_{AB} az A és B atomok közötti távolság, $\kappa_{\mu\nu}$, $\alpha_{\mu\nu}$, $\beta_{\mu\nu}$ referenciamolekulákon végzett paraméterbecsléssel meghatározott állandók.

A mag-mag taszítási energia számítása az alábbi képlet segítségével az atommagok töltésének skálázásával történik.

$$E_{AB} = \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \exp \left[-\delta_A + \delta_B R_{AB}^{\varepsilon_A + \varepsilon_B} \right], \tag{16}$$

Z az atomok rendszáma, δ és ε atomi paraméterek.

3. Irodalmi áttekintés

3.1 Normál alkánok konformációs tulajdonságai

A legegyszerűbb, nagy konformációs flexibilitással rendelkező molekulák a normál alkánok. Konformációs tulajdonságaikat régóta vizsgálják különböző módszerekkel. Ilyen jellegű vizsgálatok elvégzésére többféle kísérleti, illetve elméleti módszer is alkalmas. A legjelentősebb kísérleti technikák a mikrohullámú- és infravörös-spektroszkópia, illetve az elektrondiffrakció.

Elméleti módszerek közül alkalmazhatók molekulamechanikai és molekuladinamikai számítások, szemienpirikus és *ab initio* kvantumkémiai módszerek, valamint algebrai és kombinatorikai módszerek. A molekulamechanikai és molekuladinamikai számítások klasszikus fizikai alapokon nyugszanak, ezért megbízhatóságuk kisebb a kvantumkémiai módszerekénél, az előnyük azonban az, hogy jelentősen kisebb számításigénnyel rendelkeznek. A kvantumkémiai módszerek közül a számítások megkönnyítése érdekében közelítéseket tartalmazó szemienpirikus módszerek alkalmazhatósága is megkérdőjelezhető. Számos példa mutatja, hogy ezek a módszerek sem minden esetben adnak kielégítő eredményeket.

Konformációs analízis végrehajtása szempontjából tehát a legmegbízhatóbban alkalmazható technikák a legkevesebb elhanyagolással élő *ab initio* kvantumkémiai módszerek, amelyek segítségével Tasi és munkatársai végeztek teljes konformációs analízist normál alkánokon [1].

Ennek során először a Gaussian-2 (G2) [17] kompozit kvantumkémiai módszerrel végzett számítások eredményére paraméterezett SEOEM közelítő módszerrel [15] meghatározták a pentán, hexán és heptán összes konformereinek számát. A kapott konformerek szerkezetét ezután HF (RHF/6-31G(d)) és MP2 (RMP2(FC)/6-311G(d,p)) szinten optimalizálva azok szintén lokális minimumoknak bizonyultak.

Az eredmények azt mutatták, hogy a konformerek szerkezetének kialakításban legfontosabb szerepet játszó kölcsönhatások az $i-i+3$ és $i-i+4$ atomok közötti nemkötő kölcsönhatások.

Az optimalizált geometriákban összesen ötféle torziós szög fordult elő: $\sim 180^\circ$, $\sim \pm 60^\circ$, $\sim \pm 95^\circ$. Korábban már feltételezték, hogy a normál alkánok konformereinek száma 3^n -nél nagyobb, ezen értékek ismeretében azonban egy felső korlátot is sikerült adni a lehetséges konformerek számára. Az eredmények alapján azonban bizonyos szekvenciákkal rendelkező szerkezetek nem léteznek a hidrogénatomok között fellépő taszító kölcsönhatások miatt.

Az így kapott eredményeket felhasználva levezettek négy egyszerű szabályt, melyek megadják a torziós szögek lehetséges szekvenciáit, visszaadva a pentánra, hexánra és heptánra kapott eredményeket. Az így felírt szabályok alkalmazhatóságának bizonyítására SEOEM módszerrel meghatározták a normál alkánok konformereinek számát undekánig. Ezeket összevetve a négy szabály alkalmazásával számítható értékekkel teljes egyezés mutatkozott.

Tasi és munkatársai a levezetett négy szabály alkalmazásával később algebrai-kombinatorikai tanulmányokat is végeztek a normál alkánokon [2-3]. Egy rekurziós egyenletrendszer felállításával algebrailag is sikerült leírni a normál alkánok konformereinek számát.

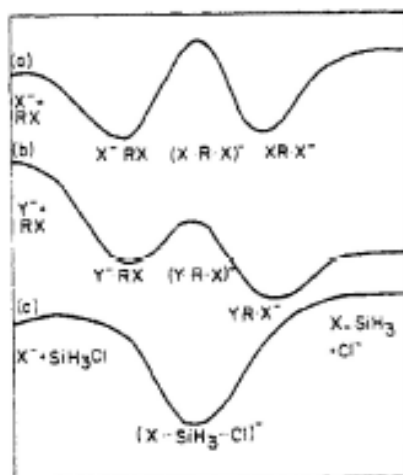
3.2 Az alkánok és szilánok termodinamikai tulajdonságai

Korábban a szénvegyületek kémiai inertségét azzal hozták összefüggésbe, hogy a szén nem rendelkezik alacsony energiájú, a kémiai reakciókban elérhető üres d -pályákkal. A szilíciumvegyületek reaktivitása ezek alapján azzal magyarázható, hogy a reakcióikban a nem betöltött $3d$ atomi pályák is részt vesznek.

Micheal J. S. Dewar eredményei [4] alapján azonban ez a magyarázat valószínűleg hibás. Dewar MNDO szemiempirikus kvantumkémiai módszerrel végzett számításokat szén-, illetve szilíciumvegyületek bimolekulás nukleofil szubsztitúciós reakcióira. Ennek alapján arra a következtetésre jutott, hogy a két vegyülettípus reakciói közötti különbség csupán a központi atomok méretbeli különbségéből származhat.

A korábbi elmélet szerint a szénatom d -pályák hiányában csak akkor tud új kötést kialakítani, ha az egyik már meglévő kötés elhasad. Ez a kötéselhasadás vagy –gyengülés eredményezi a szénvegyületek reakciói során jelentkező potenciálgátat.

A kvantumkémiai számítások eredményeiben is megfigyelhető a szénvegyületek átalakulása során fellépő aktiválási gát, amint az az 1. ábrán látható. A szilíciumvegyületek esetén a megfelelő szimmetrikus intermedier a szénvegyületek reakcióitól eltérően nem nyeregpont a potenciális energiafelületen, hanem lokális minimum, azaz köztitermék.



1. ábra

A szén- (a, b) és szilíciumvegyületek (c) S_N2 reakcióinak energiadiagramja [4]

Azonban mivel a számítások *d*-pályák használata nélkül történtek, Dewar szerint az eltérés a két vegyülettípus között más okra vezethető vissza. Az egyetlen lehetséges magyarázat az, hogy a kisebb méretű szénatom körül elhelyezkedő többi csoport közelebb kerül egymáshoz, és ezáltal megnöveli az intermedier energiáját a nagyobb szterikus taszítás miatt. Ezt a magyarázatot támasztják alá a kötéstávolságok reakció során történő változásai is. Míg a szénvegyületek esetén a kötéstávolságok a reaktánshoz viszonyítva akár 25 százalékkal is nagyobbak lehetnek, addig szilíciumvegyületeknél közel sem ilyen jelentős ez az eltérés, a kötéstávolságok mindössze 6-7 százalékkal változnak.

A szemiempirikus számítások eredménye ebben az esetben is megkérdőjelezhető. Érdekes lenne a leírt számításokat magasabb elméleti szinten is megismételni, továbbá a dolgozatban később ismertetett konformációs tulajdonságok hatását is megvizsgálni a reakciók kimenetelére.

4. Eredmények és értelmezésük

4.1 Alkalmazott módszerek

A szilánok konformációs tulajdonságainak meghatározásához kvantumkémiai számításokat végeztünk. Az alkalmazott módszerek a Hartree-Fock (RHF/6-31G(d)) módszer, az elektronkorrelációs energia számítására alkalmas másodrendű Møller-Plesset (RMP2(full)/6-31G(d) és RMP2(full)/cc-pVDZ) és csatolt-klaszter (CCSD(T)/cc-pVDZ//RMP2(full)/cc-pVDZ) poszt-Hartree-Fock-módszerek, a G2(MP2,SVP) [14] kompozit kvantumkémiai módszer, valamint a SEOEM közelítő kvantumkémiai módszer. Az utóbbi paraméterezése a legpontosabb G2(MP2,SVP) módszerrel kapott eredményekre történt.

A számítások során kiindulási geometriákként az alkánok leírására alkalmas öt torziós szög ($t \approx 180^\circ$, $g^\pm \approx \pm 60^\circ$, $x^\pm \approx \pm 95^\circ$) felhasználásával előállított összes n -edosztályú ismétléses variációt, valamint a teljes konfigurációs tér felderítése érdekében Monte-Carlo módszerrel generált szerkezeteket használtunk.

4.2 Tetraszilán

A tetraszilánra végzett Hartree-Fock számítások alapján a trans és a gauche konformer energiaviszonyai megegyeznek a butánéval. A gauche konformer energiája $1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al nagyobbak adódott a trans konformer energiájánál.

Korrelációs számítások során azonban ez a sorrend megfordul, a gauche konformer bizonyul stabilabbnak. MP2 szinten 6-31G(d) bázison a gauche konformer $3,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al, cc-pVDZ bázison $5,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al stabilabb a trans konformernél. A gauche torziós szögek értéke nagyjából $\pm 58^\circ$ -nak adódik.

Az MP2(full)/cc-pVDZ optimalizált geometriákon CCSD(T)/cc-pVDZ single point számításokat is végeztünk. Ebben az esetben az energiakülönbségre $1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ adódik, az energiasorrend megegyezik az MP2 szinten kapottal.

A G2(MP2,SVP) módszerrel kapott értékekre paraméterezett SEOEM közelítő módszer szintén a gauche konformerek energiáját mutatja alacsonyabbnak. Az ezzel a módszerrel optimalizált geometriák gauche torziós szögei körülbelül $\pm 62^\circ$ -osak.

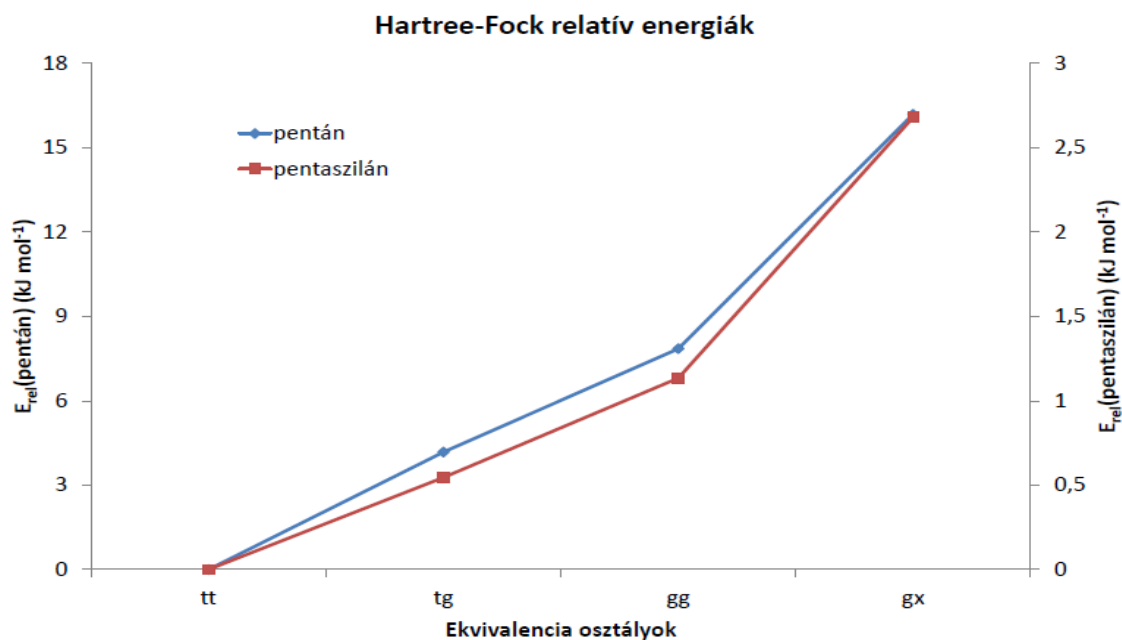
4.3 Pentaszilán

A Hartree-Fock számítások eredményeként a pentán konformereinek számával megegyező 11 lokális minimumot kaptunk. A torziós szögek értékei nagyjából megegyeznek az alkánokéval, amint az az 1. táblázatból látszik.

Konformer	Torziós szögek értékei (°)		Szekvencia
#1	180,00	180,00	t t
#2	178,50	66,71	t g+
#3	-178,50	-66,71	t g-
#4	66,71	178,50	g+t
#5	-66,71	-178,50	g-t
#6	63,05	63,05	g+g+
#7	-63,05	-63,05	g-g-
#8	60,64	-90,98	g+x-
#9	-90,98	60,64	x-g+
#10	-60,64	90,98	g-x+
#11	90,98	-60,64	x+g-

1. táblázat

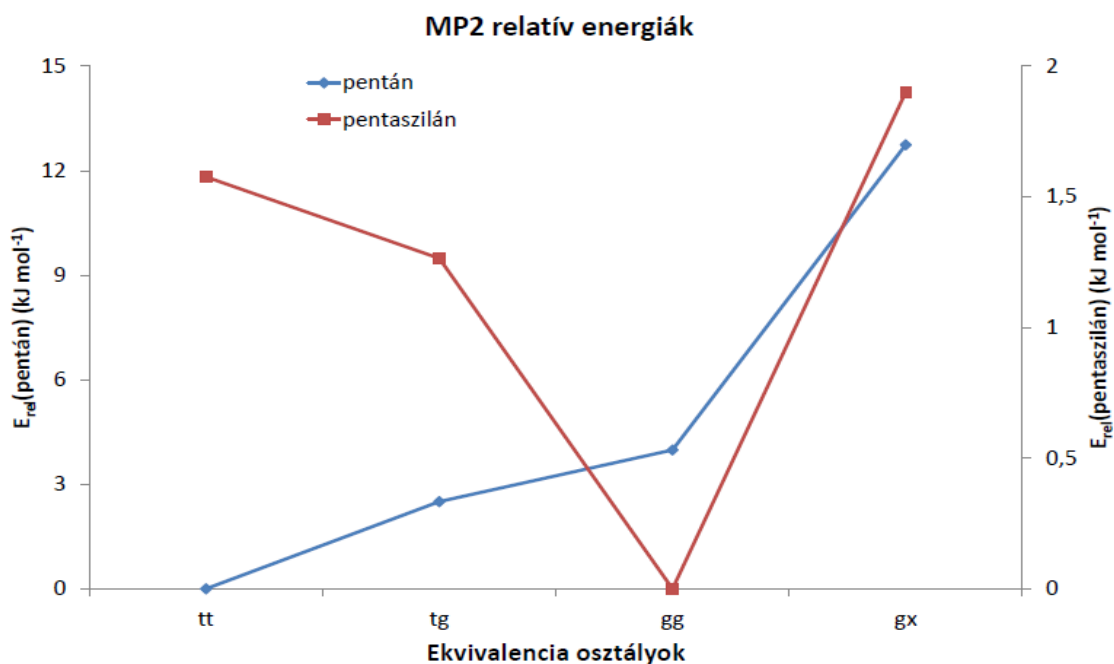
A pentán és pentaszilán Hartree-Fock szinten optimalizált geometriáinak torziós szögeinek szekvenciái.



2. ábra

A pentán és pentaszilán konformereinek legstabilabb konformerre vonatkoztatott relatív energiái Hartree-Fock (HF/6-31G(d)) szinten.

A konformerek energiasorrendje szintén úgy alakul, mint az alkánok esetében. Az 2. ábrán látható a pentán és a pentaszilán konformereinek Hartree-Fock szinten számított energiái a legstabilabb konformerre vonatkoztatva. Az ábrákon a diszkrét értékeket összekötő vonal csupán a jobb áttekinthetőséget szolgálja. Az ábrán jól látszik, hogy a két vegyület konformereinek energiasorrendje teljesen megegyezik. A legalacsonyabb energiájú konformer az „*all-trans*” forma. Az is látható, hogy a szilánok esetén a konformerek energiakülönbségei jelentősen kisebbek, mint alkánoknál.



3. ábra

A pentán és pentaszilán konformereinek legstabilabb konformerre vonatkoztatott relatív energiái másodrendű Møller-Plesset (MP2/cc-pVDZ) eredmények alapján.

A Hartree-Fock szinten kapott energiasorrend korrelációs szinten szinte teljesen megfordul. Ez látható a 3. ábrán. Amint az látható, az „*all-trans*” konformer stabilitása jelentősen csökken, míg a legstabilabb szerkezet már a csak gauche torziós szögekkel leírható helikális szerkezet. Ez a változás azt jelenti, hogy a szilánok esetén a diszperziós kölcsönhatások sokkal fontosabb szerepet játszanak az alkánoknál tapasztaltakhoz képest. Ez az oka annak, hogy a Hartree-Fock-módszer nem adja vissza megfelelően a szilánok energiáját, nem alkalmas a diszperziós kölcsönhatás leírására.

A torziós szögek értékei a 2. táblázat alapján továbbra is nagyjából azonosak az alkánok értékeivel, azonban az alkánoknál $\pm 60^\circ$ körüli gauche torziós szög a szilánok esetében már valamivel kisebb.

Konformer	Torziós szögek értéke (°)		Szekvencia
#1	-180,00	-180,00	t t
#2	176,58	57,12	t g+
#3	-176,58	-57,12	t g-
#4	57,12	176,58	g+t
#5	-57,12	-176,58	g-t
#6	51,79	51,79	g+g+
#7	-51,79	-51,79	g-g-
#8	-89,36	51,51	x-g+
#9	51,51	-89,36	g+x-
#10	89,36	-51,51	x+g-
#11	-51,51	89,36	g-x+

2. táblázat

A MP2 szinten számított pentán és pentaszilán konformerek torziós szögei.

Møller-Plesset szinten a konformerek száma továbbra is megegyezik az alkánok konformereinek számával.

Az ekvivalencia osztályok relatív energiájának sorrendje az MP2/cc-pVDZ optimalizált geometriákon történt CCSD(T)/cc-pVDZ számítások alapján megegyezik az MP2 számításoknál kapottakkal.

A SEOEM módszerrel számított energiasorrend a korrelációs számítások eredményéhez hasonlít leginkább. Az „*all-trans*” konformer ezen az elméleti szinten a legkevésbé stabil. A torziós szögek ezzel a módszerrel számítva is az alkánoknál megszokott öt torziós szöghöz hasonló értékek (3. táblázat).

Konformer	Torziós szögek értéke (°)		Szekvencia
#1	54,26	54,26	g+g+
#2	-54,26	-54,26	g-g-
#3	-63,50	-179,75	g-t
#4	63,50	-179,75	g+t
#5	-179,75	-63,50	t g-
#6	179,75	63,50	t g+
#7	-54,36	89,90	g-x+
#8	54,36	-89,90	g+x-
#9	89,90	-54,36	x+g-
#10	-89,90	54,36	x-g+
#11	180,00	180,00	t t

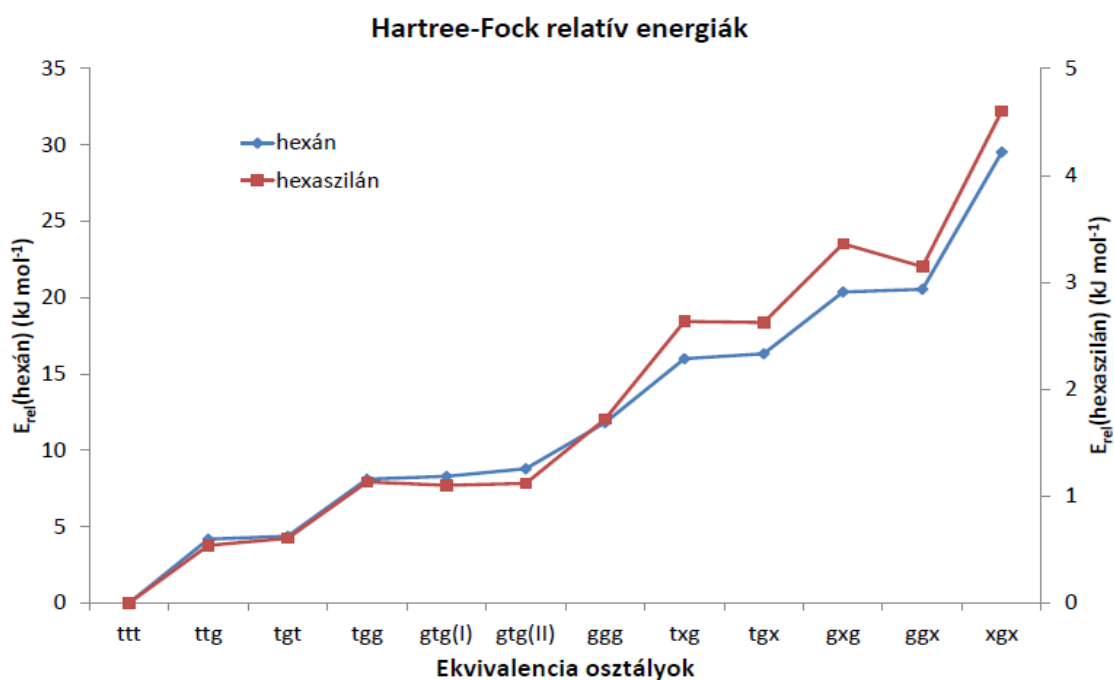
3. táblázat

A pentán és pentaszilán SEOEM szinten számított torziós szögeinek szekvenciái.

Az összes konformer számának meghatározása érdekében SEOEM módszerrel optimalizáltunk 1468 Mont-Carlo módszerrel generált kiindulási geometriát. Ennek eredményeként szintén 11 konformert kaptunk.

4.4 Hexaszilán

A hexaszilánra végzett Hartree-Fock számítások eredménye hasonló a pentaszilánra kapott eredményekkel. Az alkánok öt torziós szögének felhasználásával generált kiindulási geometriák a hexánra kapott 35 konformert adták eredményül. Ezek relatív energiái a 4. ábrán láthatók.



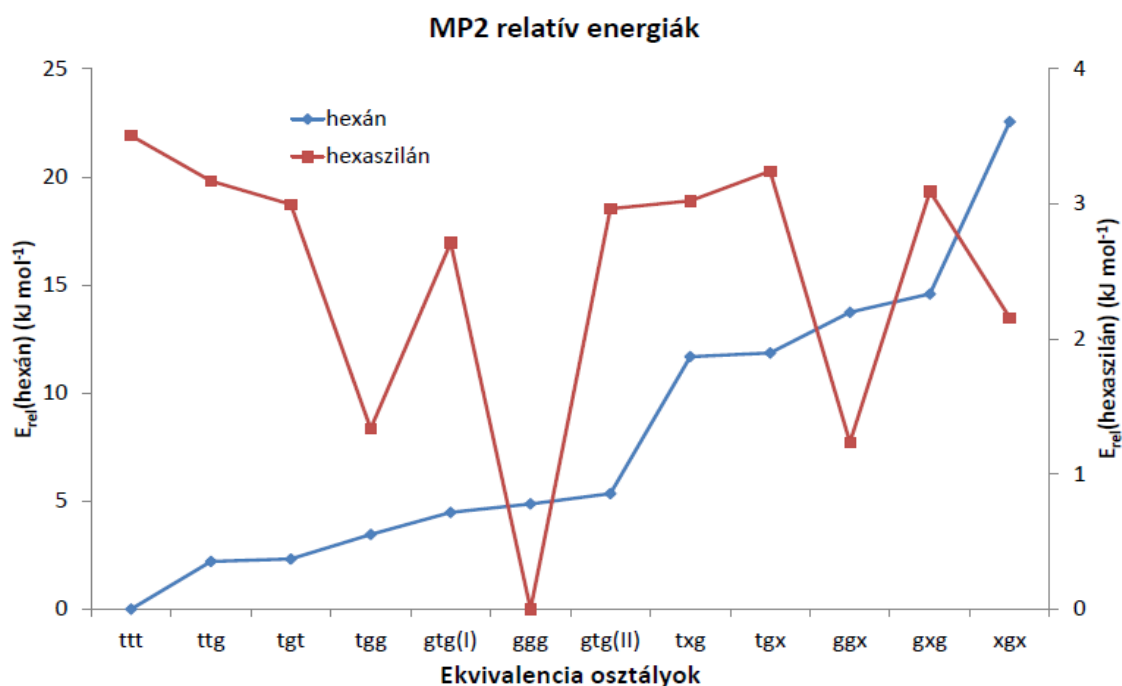
4. ábra

A hexán és hexaszilán konformereinek legstabilabb konformerre vonatkoztatott relatív energiái Hartree-Fock (HF/6-31G(d)) szinten.

Az ábrán a gtg(I) a két azonos, a gtg(II) a két különböző gauche torziós szöget tartalmazó konformereket jelöli. Látható, hogy az energiasorrend majdnem azonos a hexán és a hexaszilán esetén. A konformerek relatív energiája csak a gxg-ggx, a txg-tgx és tgg-gtg(I)-gtg(II) ekvivalencia osztályok esetén változik meg. A konformerek energiái közötti különbség azonban az utolsó két esetben nem jelentős, míg a gxg ekvivalencia osztályba tartozó konformerek szerkezete tér el leginkább a hexán konformereinek szerkezetétől.

A hexaszilán torziós szög szekvenciáit a függelékben elhelyezett 4. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a 30-33 számú konformerek egyik torziós szöge nagyjából 75° . Ez az érték jelentősen eltér az alkánok esetén előforduló öt torziós szög értékétől, ezt jelzi a szekvenciában található #. Ezek a konformerek tartoznak a gtg ekvivalencia osztályba a 4. ábrán, a relatív energiák hexántól eltérő sorrendje tehát ebben az esetben azzal magyarázható, hogy a konformerek szerkezete jelentősen eltér a két vegyületben. A táblázat alapján a többi érték nagyjából egyezik az alkánok torziós szögeivel.

Korrelációs számítások során ebben az esetben is teljesen eltérő sorrendet kapunk.



5. ábra

A hexán és hexaszilán konformereinek legstabilabb konformerre vonatkoztatott relatív energiái másodrendű Møller-Plesset (MP2/cc-pVDZ) eredmények alapján.

A 5. ábrán jól látható az energiasorrend megváltozása hexaszilán esetén. Az ábra csak a hexánnál is előforduló konformereket tartalmazza. Ezek közül a hexánnál legstabilabb konformer, az „*all-trans*” forma a legmagasabb energiájú. A legstabilabb konformer ebben az esetben is a csak gauche torziós szögekkel leírható helikális szerkezetű molekula. Kiemelkedő stabilitással rendelkeznek továbbá az egymás után több gauche torziós szöget tartalmazó szerkezetek is.

A torziós szögek értékeit a függelékben található 5. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a torziós szögek már néhány esetben eltérnek az eddigiektől (117° , 150°).

Az MP2 számítások eredményéhez hasonló energiasorrendet ad a SEOEM módszer is. Az „*all-trans*” konformer a legkevésbé stabil, míg a ggg ekvivalencia osztályba tartozó konformerek energiája a legmélyebb.

A konformerek száma az alkánoknál található öt torziós szög ismétléses variációit használva kiindulási geometriákként csak a Hartree-Fock-módszer alkalmazása esetében egyezik meg a hexánnál előforduló 35 konformerrel, MP2 és SEOEM szinten már ebben az esetben is 37 konformer található. A teljes konfigurációs térben 4617 Monte-Carlo geometrián végzett számítás alapján SEOEM szinten 45 konformer található, ami jelentősen több a hexán 35 konformerénél. A SEOEM módszerrel talált konformerekre Hartree-Fock és MP2 számításokat is végeztünk. Az előbbi esetben 35, az utóbbiban 41 struktúra bizonyult lokális minimumnak.

Ezek alapján a szilánoknál nem csak az alkánoknál fontos $i-i+3$ és $i-i+4$ atomok közötti nemkötő kölcsönhatások játszanak szerepet a szerkezet kialakításában. A szerkezet kialakításában résztvevő kölcsönhatások pontos azonosításához azonban további számítások szükségesek.

4.5 Heptaszilán

A heptaszilánra csak Hartree-Fock, illetve SEOEM számításokat végeztünk az öt torziós szög felhasználásával generált geometriákat használva. Azonban ezek eredményéből is jól látszik a heptánétól jelentősen különböző konformerszám. SEOEM módszerrel a 625 kiindulási geometriából 121 lokális minimumot kaptunk, valamint Hartree-Fock-módszerrel is 113-at. Ez jelentősen több, mint a heptán 107 konformere.

Összefoglalás

Munkánk során a szilánok konformációs tulajdonságait vizsgáltuk. Választ kerestünk arra a kérdésre, hogy a normál alkánokra korábban levezetett négy szabály alkalmas-e ezen vegyületek konformációs sajátságainak leírására is, esetleg módosítani kell őket vagy más szabályok bevezetésére is szükség van.

Ennek kiderítése érdekében kvantumkémiai számításokat végeztünk. Az alkalmazott módszerek között szerepel a Hartree-Fock-módszer, több elektronkorrelációs módszer (MP2, CCSD(T)), egy *ab initio* termokémiai modell (G2(MP2,SVP)), valamint a SEOEM közelítő kvantumkémiai módszer, amelyet a G2(MP2,SVP) eredmények felhasználásával paramétereztünk.

A számítások eredménye a Hartree-Fock-módszer esetén megegyezik az alkánoknál kapottakkal, míg korrelációs szinten mind a konformerek száma, mind azok energiasorrendje nagymértékben megváltozik.

Már a tetraszilánra kapott eredmények alapján jól látszik a szilánok és a normál alkánok konformereinek energiasorrendje közötti különbség. Az alkánoknál legstabilabb „*all-trans*” konformer minden vizsgált szilán esetében a legkevésbé stabilak között található. A szilánkonformerek közül korrelációs szinten a legmélyebb energiájúnak minden esetben a csak *gauche* torziós szögeket tartalmazó helikális szerkezet bizonyult.

A hexaszilán és heptaszilán konformereinek száma a Hartree-Fock-módszertől eltekintve minden esetben nagyobb volt a normál alkánoknál korábban talált konformerek számánál. Ez természetesen új, az alkánoknál nem megszokott torziós szögek és ekvivalencia osztályok megjelenését eredményezte.

Ezen eredmények alapján tehát megállapíthatjuk, hogy az alkánokra felírt szabályok nem alkalmasak a szilánok konformációs tulajdonságainak leírására. Ennek érdekében más nemkötő kölcsönhatások figyelembe vételére is szükség van. A szilánok szerkezetének kialakításában az alkánoknál tapasztaltakhoz képest a diszperziós kölcsönhatásoknak sokkal nagyobb szerepe van, ezért ezen szerkezetek leírására a Hartree-Fock-módszer már nem alkalmas, feltétlenül figyelembe kell venni az elektronkorrelációt a számítások során.

A szilánok lehetséges konformereinek leírásához további vizsgálatok szükségesek. A leírt eredmények alapján azonban jól látható a normál alkánoktól való igen nagymértékű eltérés.

Irodalomjegyzék

- [1] G. Tasi, F. Mizukami, I. Pálinkó et al., *J. Phys. Chem. A* **102**, 7698 (1998)
- [2] G. Tasi, F. Mizukami, *J. Math. Chem.* **25**, 55 (1998)
- [3] G. Tasi, F. Mizukami, J. Csontos et al., *J. Math. Chem.* **27**, 191 (2000)
- [4] M. J. S. Dewar, E. Healy, *Organometallics* **1**, 1705 (1982)
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, 89 (1924)
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930)
- [8] A. Szabo, N. S. Ostlund: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Macmillan, New York (1982)
- [9] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934)
- [10] R. J. Bartlett, D. M. Silver, *Int. J. Quantum Chem.* **S8**, 271 (1974)
- [11] J. S. Brinkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **9**, 229 (1975)
- [12] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966)
- [13] J. Paldus, J. Cizek, *Phys. Rev. A* **5**, 50 (1972)
- [14] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, B. J. Smith et al., *J. Chem. Phys.*, **104**, 5148 (1996)
- [15] G. Tasi, F. Mizukami, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **38**, 632 (1998)
- [16] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927)
- [17] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, et al., *J. Chem. Phys.*, **109**, 7764 (1998)
- [18] E. Hückel, *Z. Phys.* **70**, 204 (1931)
- [19] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963)

Függelék

Konformerek	Torziós szögek értékei (°)			Szekvencia
#1	-180,00	180,00	180,00	t t t
#2	179,83	178,62	66,83	t t g+
#3	-179,83	-178,62	-66,83	t t g-
#4	66,83	178,62	179,83	g+t t
#5	-66,83	-178,62	-179,83	g-t t
#6	178,46	67,11	178,46	t g+t
#7	-178,46	-67,11	-178,46	t g-t
#8	66,16	176,96	66,16	g+t g+
#9	66,16	-176,96	-66,16	g-t g-
#10	67,42	180,00	-67,42	g+t g-
#11	-67,42	180,00	67,42	g-t g+
#12	176,08	62,53	62,42	t g+g+
#13	-176,08	-62,53	-62,42	t g-g-
#14	62,42	62,53	176,08	g+g+t
#15	-62,42	-62,53	-176,08	g-g-t
#16	62,39	60,81	62,39	g+g+g+
#17	-62,39	-60,81	-62,39	g-g-g-
#18	176,11	60,70	-92,27	t g+x-
#19	-176,12	-60,70	92,27	t g-x+
#20	92,27	-60,70	-176,12	x+g-t
#21	-92,27	60,70	176,12	x-g+t
#22	173,20	-90,18	60,45	t x-g+
#23	-173,20	90,18	-60,45	t x+g-
#24	60,45	-90,18	173,20	g+x-t
#25	-60,45	90,18	-173,20	g-x+t
#26	63,03	61,44	-90,67	g+g+x-
#27	90,67	-61,44	-63,03	x+g-g-
#28	-90,67	61,44	63,03	x-g+g+
#29	-63,03	-61,44	90,67	g-g-x+
#30	60,64	-89,88	-75,19	g+x-#
#31	75,19	89,88	-60,64	# x+g-
#32	-60,64	89,88	75,19	g-x+#
#33	-75,19	-89,88	60,64	# x-g+
#34	89,20	-61,20	89,20	x+g-x+
#35	-89,14	61,20	-89,26	x-g+x-

4. táblázat

A Hartree-Fock szinten talált hexaszilán konformerek torziós szögeinek szekvenciái

Konformer	Torziós szögek értéke (°)			Szekvencia
#1	180,00	180,00	180,00	t t t
#2	177,99	172,18	54,15	t t g+
#3	-177,99	-172,18	-54,15	t t g-
#4	54,15	172,18	177,99	g+t t
#5	-54,15	-172,18	-177,99	g-t t
#6	170,95	52,22	170,95	t g+t
#7	-170,95	-52,22	-170,95	t g-t
#8	56,74	180,00	-56,74	g+t g-
#9	-56,74	180,00	56,74	g-t g+
#10	54,04	168,82	54,04	g+t g+
#11	-54,04	-168,82	-54,04	g-t g-
#12	172,49	51,48	52,61	t g+g+
#13	-172,49	-51,48	-52,61	t g-g-
#14	52,61	51,48	172,49	g+g+t
#15	-52,61	-51,48	-172,49	g-g-t
#16	175,56	51,82	-91,03	t g+x-
#17	91,03	-51,82	-175,56	x+g-t
#18	-91,03	51,82	175,56	x-g+t
#19	-175,57	-51,82	91,03	t g-x+
#20	53,91	51,55	53,91	g+g+g+
#21	-53,91	-51,55	-53,91	g-g-g-
#22	50,72	-89,98	-77,15	g+x-#
#23	-50,72	89,98	77,15	g-x+#
#24	77,15	89,98	-50,72	#x+g-
#25	-77,15	-89,98	50,72	#x-g+
#26	-150,10	85,09	-47,86	#x+g-
#27	150,10	-85,09	47,86	#x-g+
#28	47,86	-85,09	150,10	g+x-#
#29	-47,87	85,09	-150,10	g-x+#
#30	55,07	54,30	-84,73	g+g+x-
#31	84,73	-54,30	-55,07	x+g-g-
#32	-84,73	54,30	55,07	x-g+g+
#33	-55,07	-54,30	84,73	g-g-x+
#34	61,90	-117,31	61,90	g+#g+
#35	-61,90	117,31	-61,90	g-#g-
#36	84,21	-58,52	84,05	x+g-x+
#37	-84,10	58,52	-84,15	x-g+x-
#38	-47,90	-73,66	54,61	g-g-g+
#39	-54,61	73,66	47,90	g-g+g+
#40	54,61	-73,66	-47,90	g+g-g-
#41	47,90	73,66	-54,61	g+g+g-

5. táblázat

A hexaszilán MP2 szinten talált konformereinek torziós szögeinek szekvenciái

Konformer	Torziós szög értékek (°)			Szekvencia
#1	-55,43	-50,56	-55,44	g-g-g-
#2	55,43	50,56	55,44	g+g+g+
#3	-57,21	-56,81	88,28	g-g-x+
#4	88,28	-56,81	-57,21	x+g-g-
#5	57,21	56,81	-88,28	g+g+x-
#6	-88,28	56,81	57,21	x-g+g+
#7	66,83	91,62	-55,01	g+x+g-
#8	55,01	-91,62	-66,83	g+x-g-
#9	-66,83	-91,62	55,01	g-x-g+
#10	-55,01	91,62	66,83	g-x+g+
#11	179,22	63,57	62,71	t g+g+
#12	-179,22	-63,57	-62,71	t g-g-
#13	62,71	63,57	179,22	g+g+t
#14	-62,71	-63,58	-179,22	g-g-t
#15	-53,57	-76,11	67,02	g-# g+
#16	-67,02	76,11	53,56	g-# g+
#17	67,02	-76,11	-53,56	g+# g-
#18	53,56	76,11	-67,02	g+# g-
#19	-64,58	-179,89	-64,58	g-t g-
#20	64,58	179,89	64,58	g+t g+
#21	-64,82	180,00	64,82	g-t g+
#22	64,82	-180,00	-64,82	g+t g-
#23	58,80	-117,10	58,80	g+# g+
#24	-58,80	117,10	-58,80	g-# g-
#25	89,23	-59,05	89,23	x+g-x+
#26	-89,23	59,05	-89,23	x-g+x-
#27	-54,81	90,32	177,73	g-x+t
#28	54,81	-90,32	-177,73	g+x-t
#29	-177,73	-90,32	54,81	t x-g+
#30	177,73	90,32	-54,81	t x+g-
#31	-179,95	180,00	-65,07	t t g-
#32	65,04	-179,95	-179,98	g+t t
#33	-65,04	179,95	179,98	g-t t
#34	-179,96	-179,95	65,05	t t g+
#35	87,76	-58,80	-169,14	x+g-t
#36	169,14	58,80	-87,76	t g+x-
#37	-169,14	-58,80	87,76	t g-x+
#38	-87,76	58,80	169,14	x-g+t
#39	-179,90	65,86	-179,90	t g+t
#40	179,90	-65,86	179,90	t g-t
#41	53,59	-85,14	140,82	g+x-#
#42	140,82	-85,14	53,59	# x-g+
#43	-140,82	85,14	-53,59	# x+g-
#44	-53,59	85,14	-140,82	g-x+#
#45	180,00	180,00	-180,00	t t t

6. táblázat

A SEOEM szinten talált hexaszilán konformerek torziós szögeinek szekvenciái

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Tasi Gyulának, hogy lehetővé tette a dolgozat elkészítését, az abban nyújtott segítségét és útmutatásait.