



NITROGÉN TARTALMÚ HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEK REZGÉSI SPEKTROSZKÓPIÁJA

Készítette: Endrédi Henrietta

Témavezető: Dr. Billes Ferenc

Fizikai Kémia Tanszék

2004

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	1
1. KVANTUMKÉMIAI BEVEZETŐ	3
1.1 A csoportelmélet alapjai	4
1.1.1 <i>Szimmetria elemek és szimmetriaműveletek</i>	4
1.1.2 <i>A Pontcsoport fogalma és jellemzői</i>	4
1.1.3 <i>A szimmetriaoperációk mátrixreprezentációi</i>	5
1.2 Kvantumkémia alapjai	6
1.2.1 <i>A nem relativisztikus kvantummechanika</i>	7
1.2.2 <i>A Born-Oppenheimer tétel</i>	8
1.2.3 <i>Egyelektron módszer</i>	10
1.2.4 <i>Független részecske modell</i>	11
1.3 Hartree-Fock modellek	12
1.3.1 <i>A Hartree-Fock módszer</i>	12
1.3.2 <i>A Hartree-Fock-Roothan módszer</i>	14
1.3.3 <i>A post-Hartree-Fock módszerek</i>	16
1.4 Az elektronsűrűség elmélete	18
1.4.1 <i>Sűrűségfukcionál elmélet DFT</i>	19
1.5 Alkalmazott módszerek	22
1.6 Normálkoordináta-analízis	23
1.6.1 <i>A molekularezgések kvantummechanikája</i>	23
1.6.2 <i>Belső koordináták</i>	24
1.6.3 <i>Mozgásegyenlet a belső koordináták terében</i>	25
1.6.4 <i>A $\nabla^2 \psi + E\psi = 0$ sajátértékegyenlet megoldása</i>	27
1.6.5 <i>A rezgési módok jellege</i>	27
2. INFRAVÖRÖS ÉS RAMAN SPEKTROSKÓPIA:MÉRŐMŰSZEREK ÉS MÉRÉS	29
2.1 Infravörös spektroszkópia	29
2.1.1 <i>Mérési alapfogalmak</i>	29
2.1.2 <i>Az infravörös spektrométerek típusai</i>	30
2.1.3 <i>Infravörös színeképek mérése</i>	32
2.2 Raman spektroszkópia	34
2.2.1 <i>Mérési alapfogalmak</i>	34
2.2.2 <i>Fourier transzformációs Raman spektrométerek</i>	34
2.2.3 <i>Raman színeképek mérése</i>	35

3. NITROGÉNTARTALMÚ ÖTTAGÚ HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEK	
REZGÉSI SPEKTROSZKÓPIÁJA	36
3.1 Az azolok biológiai jelentősége	37
3.2 A vizsgált vegyületek szerkezetének és rezgési spektroszkópiájának irodalmi áttekintése	37
3.2.1 Pirrol	37
3.2.2 Pirazol	38
3.2.3 Imidazol	38
3.2.4 Triazolok	39
3.2.5 Tetrazol	40
3.3 Kísérleti munka	40
3.3.1 A deuterio vegyületek előállítása	40
3.3.2 A spektrumok mérése	41
3.4 Számítások	43
3.4.1 Kvantumkémiiai számítások	43
3.4.2 Normálkoordináta analízis	43
3.5 Eredmények, értékelés	45
3.5.1 Optimált geometria	45
3.5.2 Molekula energia és tautomerizáció	47
3.5.3 Rezgési erőállandók	50
3.5.4 Rezgési frekvenciák	51
3.5.4.1 Síkbeli rezgési módok	51
3.5.4.2 Merőleges rezgési módok	59
3.6 Összefoglalás	62
4. A PIRAZINOK REZGÉSI SPEKTROSZKÓPIÁJA	64
4.1 A pirazinok biológiai jelentősége	64
4.2 A pirazinok irodalmának áttekintése	64
4.3 Kísérleti adatok	65
4.4 Kvantumkémiiai számítások	65
4.4.1 Geometriai adatok	66
4.4.2 Rezgési erőállandók	68
4.5 Rezgési frekvenciák	69
4.5.1 CH rezgési módok	70
4.5.1.1 Pirazin gyűrű	70

4.5.1.2 <i>A metil csoport</i>	72
4.5.2 <i>Szubsztituens effektusok</i>	73
4.5.3 <i>A szubsztituensek rezgési módjai</i>	75
4.5.4 <i>Izotóp effektus</i>	76
4.6 Összefoglalás	78
5. A FENOTIAZINOK REZGÉSI SPEKTROSKÓPIÁJA	79
5.1 A fenotiazinok biológiai jelentősége	79
5.2 A fenotiazinok irodalmi áttekintése	79
5.3 Kísérleti adatok	80
5.4 Kvantumkémiai számítások	80
5.4.1 <i>Geometriai paraméterek</i>	81
5.5 Rezgési frekvenciák	83
5.5.1 <i>C-H vegyértékrezgések, síkbeli és síkra merőleges rezgési módok</i>	83
5.5.2 <i>A metil csoport rezgésifrekvenciái</i>	85
5.5.3 <i>Az aldehid csoport jellemző C-H és C-O rezgési frekvenciái</i>	87
5.5.4 <i>Az alkohol csoport jellemző C-H és C=O és O-H rezgési frekvenciái</i>	89
5.5.5 <i>Az S=O rezgési frekvenciái</i>	90
5.5.6 <i>A fenotiazin gyűrű rezgési frekvenciái</i>	91
5.6 Összefoglalás	92
6. IRODALOMJEGYZÉK	93
FÜGGELÉK	
<i>Nitrogéntartalmú öttagú heterociklusos vegyületek rezgési spektroszkópiája</i>	2
<i>Ábrák (F.3.1 – F.3.9)</i>	2
<i>Táblázatok (F.3.1 – F.3.20)</i>	6
<i>Pirazinok rezgési spektroszkópiája</i>	25
<i>Ábrák (F.4.1 – F.4.8)</i>	25
<i>Táblázatok (F.4.1 – F.4.12)</i>	28
<i>Fenotiazinok rezgési spektroszkópiája</i>	42
<i>Ábrák (F.5.1 – F.5.6)</i>	42
<i>Táblázatok (F.5.1 – F.5.8)</i>	45
<i>Publikált folyóiratcikkek másolata</i>	

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni **Dr. Billes Ferencnek**, témavezetőmnek azt, hogy felkeltette érdeklődésemet a rezgési spektroszkópia iránt, lehetővé tette számomra a diplomamunka majd doktori disszertáció megírását. Időt és türelmet nem kímélő segítségét, magyarázatait, és áldozatkész munkáját.

Köszönet illeti a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai és Kémiai Tanszék Spektroszkópia Csoportjában dolgozókat, akikhez megoldásra váró problémáimmal fordulhattam. Köszönetemet szeretném kifejezni Dr. Zrinyi Miklós tanszékvezetőnek a tanszékre történő befogadásáért, a Varga József alapítványnak az anyagi támogatásért.

Szeretnék köszönetet mondani a MTA KKKI Rezgési Spektroszkópia Csoport tagjainak, kiemelten Dr. Keresztury Gábornak, akik lehetővé tették számomra a Raman és infravörös spektrumok felvételét, valamint szakmai tanácsaikkal bővítették ismereteimet.

Végül köszönöm szüleimnek és férjemnek, a türelmet és a támogató légkört, amellyel segítették munkámat.

Bevezetés

Doktori munkám keretében N-tartalmú heterociklusos vegyületek rezgési spektroszkópiájával foglalkoztam. Az N-tartalmú heterociklusos vegyületek számos biológiailag aktív vegyületben előfordulnak, azonosításukhoz, az élőszervezetben kifejtett hatásmechanizmusok jobb megismeréséhez szükségünk van ezen vegyületek szerkezetének, spektroszkópiai tulajdonságainak minél teljesebb ismeretére.

A **N-heterociklusos** vegyületek vizsgálatának hagyományai vannak a Budapesti Műszaki Egyetem Fizikai Kémia Tanszéken. Szerettem volna ezt a munkát kibővíteni a N-tartalmú öttagú heterociklusos vegyületek (az imidazol, a pirazol, az 1,2,3,-triazol, az 1,2,4-triazol és a tetrazol) vizsgálatával.

A hamburgi egyetemről német kolléga kérésére kutatásom kiterjedt egy **N-tartalmú hattagú heterociklusos** vegyületre (a pirazolra), valamint metil és klór szubsztituált származékaira.

Munkám során foglalkoztam **N-metil-(10H)-fenotiazinokkal** és **N-metil-(10H)-fenotiazin-oxidokkal** gyógyhatású készítmények szintézisének alapanyagai. Ezeket a kolozsvári Babeş-Bolyai Egyetem Biokémia Tanszékén magyar kollégák szintetizálták.

A N-tartalmú heterociklusos vegyületek szerkezetének és rezgési spektroszkópiai tulajdonságainak vizsgálatával céлом átfogó, részletes kép kialakítása a vizsgált vegyületekről. Céloom elérésének érdekében mind kísérleti, mind elméleti munkát végeztem.

- A kísérleti munka nagyobb része a vizsgált vegyületek infravörös és Raman spektrumainak felvétele, valamint ezen spektrumok számítógép segítségével történő értékelése volt.
- A N-tartalmú öttagú heterociklusok esetében az NH csoportokat deuteráltam, és mértem a színképeiket.
- Az elméleti munka során kvantumkémiai számításokat végeztem, a N-tartalmú öt és hattagú heterociklusos vegyületek esetében töltés sűrűség funkcionál (DFT) módszert alkalmaztam, míg a vizsgált fenotiazinoknál HF számításokat végeztem. Céloom az volt, hogy a skálafaktor optimalizálás révén a számított frekvenciákat a kísérletihez illesszem, és ezúton meghatározzam a rezgési módok jellegét.

A vizsgált vegyületek közül a N-tartalmú öt és hattagú heterociklusokkal részletesebben is foglalkoztunk, mely munka eredményeit közleményekben foglaltunk össze [1, 2, 3, 4, 5]. A A fenotiazinokkal kapcsolatban elért eredményeink publikálása most van előkészületben.

Értekezésemben először röviden összefoglalom számításaim kvantumkémiai alapjait, a normálkoordináta analízis módszerét, az infravörös és Raman spektroszkópia alapjait, majd a fenti sorrendben vegyületcsoportokként ismertetem munkám irodalmi előzményeit, a végzett vizsgálatokat és az eredményeket.

1 Kvantumkémiai bevezető

A kvantumkémia [6-10] a modern szerkezetvizsgáló módszerek fontos eszköze. Adatokat szolgáltat a molekula számos tulajdonságáról, többek között térszerkezetéről és spektroszkópiai tulajdonságairól. A számított töltéseloszlás információt ad a molekula reaktivitásáról, míg energiája alapján becsülhető a molekula stabilitása. Felhasználható szintézisek tervezéséhez, a lehetséges reakcióutak vizsgálatához, vagy akár a végtermékek tulajdonságainak (pl. konformációs vagy energetikai) jellemzéséhez.

A molekulák térszerkezetének és jellemzőinek kvantumkémiai úton történő számítására alkalmas módszerek három csoportra oszthatók.

- Jól alkalmazhatók az *ab initio* módszerek, melyek az elektron és az atommagok töltésén és tömegén, közelítő geometriai paramétereken kívül semmilyen más bemenő paramétert nem igényelnek. A módszer nagyon számítás igényes. Napjainkban a felső határ körülbelül 50-60 atomot tartalmazó molekuláknál húzható meg, de nagyszimmetriájú molekuláknál ez magasabb is lehet.
- A *szemiempirikus* eljárások egyes integrálok kísérleti értékekkel való helyettesítésével, míg mások elhanyagolásával közelítőleg oldják meg a Schrödinger egyenletet.
- A *molekulamechanikai* módszerek a molekulában lévő atomokra a molekulán belül ható erőket veszik figyelembe az erőállandó paramétereken keresztül. Ezek modellezhetők a klasszikus mechanikai modellel: rúgókkal összekötött tömegpontokkal, elektrosztatikus kölcsönhatásokkal kiegészítve.

Mielőtt a fent említett számításhoz kémiai módszerek ismertetésébe kezdenék, szeretném a témához szervesen kapcsolódó csoportelmélet alapjait röviden összefoglalni. Teszem ezt azért, mert a molekuláris szimmetria felismerése és felhasználása segít eligazodni a molekulapálya-elméletben, a forgási, a rezgési, valamint az elektronszínképek értelmezésében, egyszerűvé teszi a kiválasztási szabályokat.

1.1. A csoportelmélet alapjai

1.1.1 Szimmetriaelemek és szimmetriaműveletek

Szimmetrikus objektumok esetén mindig található olyan szimmetria művelet, melyet elvégezve az illető objektumon a transzformáció után kapott alak az eredetitől megkülönböztethetetlen lesz.

Általánosan *szimmetriaelemnek* nevezzük azokat a geometriai fogalmakat, melyek segítségével szimmetriaműveletek hajthatók végre. A szimmetriaelemekhez tartozó *szimmetriaműveletek* (operációk) az adott testet önmagára képezik le.

1.1.1.táblázat: Szimmetriaelemek és szimmetriaműveletek

Szimmetriaelemek	Szimmetriaműveletek	Szimbólum
Sík	Tükrözés a síkra	σ
Tengely	Forgatás a tengely körül	C
pont (szimmetriacentrum)	Tükrözés a szimmetria centrumon keresztül	i
Giroid	Forgatásos tükrözés	S
Azonosság	Azonosság operáció	E

A szimmetriaműveletek szimbólumait alsó indexekkel szokás ellátni. Ha $360/n$ fokkal forgatunk, a művelet jele C_n^k . Ha a műveletet többször egymásután elvégezzük, ezt felső indexben jelöljük. Egy szimmetriaelem több szimmetriaműveletet is generálhat. Pl. $C_6^2 = C_3^1$, $S_6^3 = i$. Az alakzat fő szimmetriatengelyét (legnagyobb fogású tengely) magában foglaló szimmetriasíkot vertikálisnak nevezzük és σ_v -vel jelöljük. Az erre merőleges szimmetriasík a horizontális sík jele σ_h . Ha a vertikális sík a főtengetyre merőleges tengelyek között van, a síkot és a műveletet diagonálisnak nevezzük és σ_d betűjellel látjuk el.

1.1.2. A pontcsoport fogalma és jellemzői

Csoportnak nevezünk egy halmazt, ha a halmaz bármely elemei között elvégezve az adott műveletet igaz a műveleti zártság, az asszociativitás, létezik egységelem és a csoport minden

elemének létezik a csoporton belül inverze. Amennyiben a fentiekén kívül a kommutativitás is érvényes, a csoport neve kommutatív csoport.

Esetünkben a halmaz elemei a szimmetriaműveletek, vagy *operációk*, a csoporton belüli művelet pedig az operációk szorzása, azaz egymás utáni elvégzése. A csoport neve *szimmetriacsoport* vagy *pontcsoport*. A függelékben helyeztem el egy algoritmust, amely az egyes alakzatok szimmetriacsoportba való besorolását könnyíti meg.

A csoport elemeinek azon részhalmaza, melynek elemei egymáshoz algebrai értelemben hasonlóak, a csoport egy *osztályát* alkotják. A csoport elemeinek számát a *csoport rendjének* nevezzük. Végigtekintve az összes lehetséges pontcsoporton azt tapasztaljuk, hogy E , i , σ_h műveletek mindig különálló osztályokat alkotnak, míg ugyanazon osztályba kerülnek a csoport σ_v műveletei is.

1.1.3 A szimmetriaoperációk mátrixreprezentációi

Vizsgáljuk meg egy $P(x, y, z)$ térbeli pont viselkedését egy szimmetriaművelet hatására. Tegyük fel, hogy a művelet a P pontot a P' (x' , y' , z') pontba viszi át, tehát

$$\hat{A} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \Rightarrow \hat{A} \text{ a szimmetriaművelet.}$$

Pl. ha $\hat{A} = C_2$

$$C_{2z} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

Ez a művelet egy mátrixszal reprezentálható:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x \\ -y \\ z \end{pmatrix}$$

A teljes szimmetriacsoport reprezentálásához olyan mátrixsorozatot kell találnunk, melynek mindegyik tagja egy-egy szimmetriaművelethez rendelhető, valamint együttesen a csoport minden tulajdonságát képviseli. Ebben segít az a matematikai tétel mely szerint a

négyzetes mátrixok megfelelő hasonlósági transzformációval *blokkdiagonális* alakra hozhatóak. Speciális esetben a hasonlósági transzformáció eredménye *diagonális* mátrix.

A hasonlósági transzformáció lépcsős mátrix alakra hozza, így a transzformált mátrixokon a mátrixszorzás művelete a blokkos szerkezetet megőrzi, a szorzatmátrix is azonos dimenziójú blokkokból áll, mint a kiindulási mátrix, vagyis a mátrixok azonos indexű blokkjai együttesen szintén a csoportot reprezentálják. Egy ilyen mátrixreprezentációt *reducibilisnek* mondunk, ha dimenziója ismétlődés miatt csökkenthető. Ha egy mátrix reprezentáció dimenziója tovább nem csökkenthető, a mátrix *irreducibilis*.

Az irreducibilis reprezentációk konvencionális jelölése a következő: az egydimenziós reprezentációk betűjele A vagy B, a kétdimenziósaké E, a háromdimenziósakat T-vel vagy F-vel jelöljük. Ha az egydimenziós reprezentáció a főténgely körüli forgatásra szimmetrikus (azaz karaktere +1), a jele A, ha antiszimmetrikus (azaz karaktere -1), a jele B. A főténgelyre merőleges C₂ forgatásra, illetve ha ez nincs, a σ_v síkra való tükrözésre a szimmetria jele alsó indexben 1, az antiszimmetriáé 2. A σ_h tükrözésre a szimmetriát felső indexben ' jel, az antiszimmetriát '' jel mutatja. Inverziós centrumra való szimmetriát alsó indexben g, az antiszimmetriát u betű jelöli.

1.2 A kvantumkémia alapjai

Egy N atommagból és n elektronból álló rendszer Schrödinger egyenlete $\hat{H}\Psi = E\Psi$ formában írható fel, ahol \hat{H} a rendszer Hamilton operátora, E a rendszer sajátenergiája. Elektronokból és atommagokból álló rendszer Hamilton operátorát a következőképpen írhatjuk fel:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + e^2 \left[\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_{j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right] \quad (1.2.1)$$

Az első tag n darab elektron kinetikus energia operátora, az egyes elektronok kinetikus energia operátorainak egyszerű összege (T_e). A második tag a magok kinetikus energiáját írja le (T_n). A szögletes zárójelben vannak a potenciális energia tagok, ezek rendre a következők: mag-mag taszítás (V_{nn}), elektron-elektron taszítás (V_{ee}), valamint a mag-elektron vonzás (V_{ne}),

ahol Z a magtöltés, m az elektronok, M az atommagok tömege. A szummajelemben az $\alpha < \beta$ és $i < j$ feltételek kizárják, hogy a magok közötti, illetve az elektronok közötti kölcsönhatást duplán vegyük figyelembe.

A V_{nn} gyakorlatilag nem függ az elektronok koordinátáitól, mivel az atommagok az elektronokhoz képest relatíve mozdulatlanok, így a kifejezés konstansnak tekinthető.

A Hamilton operátornak vannak olyan tagjai, melyek csak egy elektron koordinátájától függenek:

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \quad (1.2.2)$$

Vannak olyan tagok is melyek két elektron koordinátájától függenek

$$\hat{H}_2 = \sum_i \sum_{j < i} \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i \sum_j \hat{h}(i, j) \quad (1.2.3)$$

Az így felépített Schrödinger egyenletet a hidrogén molekulaionnál nagyobb molekulánál zárt analitikus formában nem lehet megoldani. A numerikus megoldásnak a számítógépek teljesítőképessége szab határt, ezért a kvantumkémia módszerei a hullámfüggvények változók szerinti szétválasztásán alapulnak, melyek valamilyen közelítéssel járnak. Arra kell törekedni, hogy ezek a közelítések ne zavarják meg a fizikai képet, de a számításokat egyszerűsítsék.

1.2.1 A nem-relativisztikus kvantummechanika

A Schrödinger-egyenlet már önmagában is tartalmaz egy komoly elhanyagolást, a relativisztikus effektusok elhagyását. Ilyen relativisztikus effektus a spin-pálya csatolás, mely az elektronok spinmomentumának és pályamenti mozgásából adódó mágneses momentumának a kölcsönhatásából származik. A nem-relativisztikus elméletben a spin-pálya csatolás bevezetését a tapasztalat teszi szükségessé, a spektrumvonalak felhasadását, az elmélet által jósolt degenerációtól való eltérést csak így lehet értelmezni.

A hullámfüggvénynek több változót kell tartalmaznia, a térbeli koordináták mellett a spinkoordinátákat is. Ahhoz, hogy a Ψ spinpálya függvényt szét tudjuk választani egy pálya és egy spinfüggvény szorzatára, az szükséges, hogy a relativisztikus egyenlet Hamilton-operátorában a spinoperátort el tudjuk különíteni a nem relativisztikus résztől. Ezt legegyszerűbben úgy tehetjük meg, ha minden $\hat{L} \cdot \hat{S}$ (impulzusmomentum operátor \times spinoperátor) alakú operátort elhanyagolunk. Ekkor jutunk a nem-relativisztikus egyenletekhez, és kapjuk a következőket:

- A spinpálya függvény szétesik egy pálya és egy spin függvény szorzatára.
- A spintől az energia nem függ, a spin és a pályamomentumok egymástól teljesen függetlenek, spin- pálya csatolás nincs.

A relativisztikus effektusokat, melyek nagyobb rendszámú elemeknél jelentősek, a nem-relativisztikus elmélethez illesztett egyszerű összefüggésekkel vesszük figyelembe.

1.2.2 A Born-Oppenheimer tétel

A kvantummechanika fontos közelítése a Born-Oppenheimer tétel, melynek lényege a mag- és az elektronmozgás szétválasztása. Az elektronok tömege a magok tömegéhez képest elhanyagolható, így a két részecsketípus sebessége jelentősen különbözik, ami lehetővé teszi szeparálásukat.

A rendszer Hamilton operátora (amiben $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$) az elektronok és a magok Hamilton operátorainak összege, így a parciális differenciálegyenlet változói szétválaszthatók, a két egyenlet külön-külön megoldható.

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \text{ az elektronmozgás Schrödinger-egyenlete.} \quad (1.2.4)$$

$$\hat{T}_n \Psi_n = E_n \Psi_n \text{ ebben csak a magok kinetikus energiája szerepel} \quad (1.2.5)$$

a magmozgás Schrödinger egyenlete :

$$(\hat{T} + E_e) \Psi_n = E \Psi_n \quad (1.2.6)$$

Az $E_e = E_e(1, 2, \dots, N)$ adott, rögzített magkonfigurációnál jelenti az elektronenergiát.

A magmozgást leíró egyenletből (1.2.5) következik, hogy E_n a magmozgás potenciális energiája. A különböző magkonfigurációkhoz tartozó elektronenergiák a **potenciális-energia hiperfelület** egy-egy pontját jelentik. E felület kritikus pontjai igen nagy jelentőséggel bírnak. A felület minimumai jelentik az adott molekula stabilis állapotait, vagyis az izomereket, az elsőrendű nyeregpontok pedig az átmeneti állapotokat.

A potenciálfelület a koordináták szerinti első és második differenciálhányadosokkal jellemezhető. Az első parciális deriváltak egy vektor elemeiként értelmezhetők, ezt nevezzük *gradiens vektornak*, melynek egyes elemei az illető atomra ható erőkomponenseket képviselik. A második deriváltak mátrixba rendezhetők, ezt a $3n \times 3n$ -es mátrixot nevezzük *Hess-mátrixnak* vagy *erőállandó mátrixnak*.

A sokváltozós potenciálfelületen a Hess-mátrix sajátértékei döntik el a kérdéses pont jellegét. Ha minden sajátérték pozitív, a sokdimenziós felület lokális minimumában vagyunk, ha közülük egy, kettő, stb. negatív akkor első-, másod-, stb. n -rendű nyeregpontról beszélünk. A molekulák rezgési spektroszkópiai szempontból értékes adatait a lokális minimumnál számítjuk. Az elsőrendű nyeregpontoknak a minimumokhoz viszonyított energiáit azonosíthatjuk a reakciók aktiválási energiáival. Értelemszerűen ez a pont két minimumot köt össze, melyek megkereshetők, ha mindkét irányba elindulunk a legmeredekebb lejtőn, ezáltal megadva egy-egy reakció lehetséges útját. Különböző elektronállapotokhoz különböző hiperfelületek tartoznak, melyek között az átmenet az elektronok gerjesztésével valósulhat meg.

A fent tárgyalt sztatikus modell nem megfelelő, mivel a magok rezgését és forgását teljesen elhanyagolja. A potenciálfelületet kvantumkémiai számításokból kapjuk, de a magmozgásokat folytonosaknak tekintjük. Megbízhatóbb eredményt érünk el, ha olyan módszerrel dolgozunk, melyben figyelembe vesszük a rezgési állapotokat, még hozzá úgy, hogy a potenciálmínimumokhoz parabolát illesztünk. Ez az ún. *harmonikus közelítés*, mely elég jó becslést ad az energiamínimumok környezetében, azaz a kis rezgési kvantumszámú állapotokban ($v=0$, $v=1$).

A valódi Born-Oppenheimer modellben figyelembe kell vennünk az atommagok kinetikus energiáját is. Ha megoldjuk a magmozgás Schrödinger egyenletét (1.2.4), akkor megkapjuk a magok rezgő- és forgómozgását leíró hullámfüggvényt, Ψ_N -t, valamint a rendszer teljes E energiáját. Ekkor a mikrorendszer állapotát a $\Psi_e \Psi_N$ szorzathullámfüggvény írja le, és E

jellemzi. Az E-r diagramot **energia-hiperfelületnek** nevezzük, és a potenciálfelületnek csak azon pontjai értelmezhetők rajta, amelyek megoldásai az 1.2.7 egyenletnek.

$$\hat{H}\Psi_e \Psi_n = E\Psi_e \Psi_n \quad (1.2.7)$$

Mivel a rezgések és a forgások kvantáltak, a potenciálfelület stabilis tartományai mentén diszkrét pontokat, illetve a rezgési amplitúdó bejelölésével diszkrét szakaszokat kapunk, melyek mutatják a molekula lehetséges rezgőmozgását az adott állapotban.

1.2.3 Az egyelektron módszer

A következő lépésben az elektronok koordinátáitól függő hullámfüggvényt egyelektronos hullámfüggvények szorzataként írjuk fel, ezek a függvények csak egy-egy elektron koordinátáitól függenek.

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)$$

Ez a hullámfüggvény azonban nem tesz eleget a Pauli-elvnek, miszerint a rendszert leíró hullámfüggvénynek két elektron felcserélésére nézve antiszimmetrikusnak kell lennie. Ezen a gondon úgy lehetünk úrrá, ha determináns alakú hullámfüggvényt, ún. Slater-determinánst alkalmazunk:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(n) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(1) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.2.8)$$

Itt $\varphi_i(j)$ a j-edik elektron állapotát leíró i-edik *egyelektron hullámfüggvény*.

Ezt nyugodtan megtehetjük, mivel a determináns kifejtése tulajdonképpen az egyes elemeinek (az egyelektron hullámfüggvényeknek) a lineárkombinációja, és tudjuk, hogy hullámfüggvények lineárkombinációja is hullámfüggvény. Mivel a Pauli-elv a teljes hullámfüggvényre vonatkozik, nem hagyhatjuk figyelmen kívül a spint, így a determináns hullámfüggvény spinpályafüggvényekből tevődik össze.

Ahhoz, hogy a hullámfüggvényt szorzat alakban írassuk fel, a Hamilton operátort egyelektronos operátorok összegeként kell felírunk. Ebből a szempontból közelítve a Hamilton operátort felbonthatjuk nulla, egy, illetve két elektrontól függő részekre, melyek a következők:

A Hamilton operátornak csak a magok koordinátájától függő része:

$$\hat{H}_0 = e^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (1.2.9)$$

Mivel az atommagok relatíve mozdulatlanok, a fenti kifejezés konstansnak tekinthető.

A Hamilton operátornak vannak olyan részei, amelynek tagjai egyetlen elektron koordinátáitól függenek:

$$\hat{H}_1 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{e^2 Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \right) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \quad (1.2.10)$$

illetve két elektron koordinátájától függenek :

$$\hat{H}_2 = \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} = \sum_i \sum_j \hat{h}_2(i, j) \quad (1.2.11)$$

A \hat{H}_2 biztosítja, hogy a teljes Hamilton operátort ne egyelektronos operátorok összegeként írjuk fel. Ezt a tagot elhanyagolva egy hidrogénszerű atom modelljét kapjuk.

1.2.4 A független részecske modell

Minden egyes elektron a többi által létrehozott térben mozog, de formálisan az összes többitől függetlenül, így a reál ható potenciál csak az illető elektron koordinátáitól függ, tehát egy elektronos.

$$\sum_i \sum_{\langle j} \frac{e^2}{r_{ij}} \rightarrow \sum_i V_i^{eff}(i) \quad (1.2.12)$$

Ily módon sikerült szétbontanunk a Hamilton operátort egyelektronos operátorok összegére:

$$\hat{H} \cong \sum_{i=1}^n \left(\hat{h}(i) + V_i^{eff}(i) \right) = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i) \quad (1.2.13)$$

$\hat{F}(i)$ – a Fock operátor.

Ha egyetlen elektront a magok erőterébe helyezve megoldjuk a Schrödinger egyenletet, eredményül egyértelműen egymáshoz rendelhető molekulapálya és sajátérték sorozatot kapunk. Az elektronokat a lehető legalacsonyabb energiájú pályára párosával és ellentétes spinnel elhelyezve felépíthető a molekula elektronszerkezete, és az elektronok közti tasztási potenciál számítható.

1.3 Hartree-Fock modellek

1.3.1 A Hartree-Fock módszer

Az egyelektronos közelítésből kiindulva a (1.2.9)-(1.2.11) egyenleteket felhasználva felírhatjuk az energia várható értékét:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H}_0 | \Phi \rangle + \left\langle \Phi \left| \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi \left| \sum_i^n \sum_j^n \hat{h}_2(ij) \right| \Phi \right\rangle \quad (1.3.1)$$

ahol Φ a keresett Slater determináns:

Keressük az energia minimumához tartozó φ_i függvényeket. Ez variációs probléma. Kikötjük, hogy a φ_i -k ortonormáltak. Bevezetve az átlagos elektrontasztási potenciált az un. Hartree-Fock egyenlethez jutunk:

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.3.2)$$

ahol n az elektronok száma és $\hat{F}(i)$ a Fock operátor.

Írhatjuk az egyenletet mátrix alakban is

$$\hat{F}\varphi = \varphi\varepsilon = \hat{F}(\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_n) = (\varphi_1\varphi_2\ldots\varphi_n) \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \ldots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \ldots & & \\ \vdots & & & \\ \varepsilon_{n1} & \ldots & & \varepsilon_{nn} \end{pmatrix} \quad (1.3.3)$$

Ahol φ sorvektor, ε (epszilon) négyzetes mátrix, mely szimmetrikus, így hasonlósági transzformációval diagonalizálható, Q legyen a megfelelő transzformáló mátrix:

$$\hat{F}\varphi Q = \varphi Q Q^{-1} \varepsilon Q = \hat{F}\varphi' = \varphi' \varepsilon' \quad (1.3.4)$$

Ennek komponensei:

$$\hat{F}(i)\varphi'_i = \varepsilon'_i \varphi'_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1.3.5)$$

Ezt az egyenletet *kanonikus Hartree-Fock* egyenletnek nevezik.

A Hartree-Fock egyenlet megoldása tipikus iterációs probléma. \hat{F} -ben szerepelnek a kiszámítandó egyelektron függvények. Felveszünk valahogy egy kezdeti egyelektron függvény sorozatot, megszerkesztjük vele a Fock operátort, majd megoldva vele a HF egyenleteket új függvényt sorozatot kapunk. Ezzel új operátorhoz jutunk, majd folytatjuk az eljárást egészen a konvergenciáig. Ha elérjük, azt mondjuk, hogy a rendszer önkonzisztens. A módszer neve SCF (Self Consistent Field). Megoldva a HF egyelektronos egyenleteket, megkapjuk a keresett determináns hullámfüggvényt, valamint a rendszer energiáját.

Bár a φ_i függvényeknek és a hozzájuk tartozó ε sajátértékeknek nincs fizikai értelmük, mégis rendelkezünk hozzájuk szemléletes képet, nevezetesen a *molekulapálya modellt*. A φ_i írja le az i -edik elektron állapotát, ε_i pedig az energiáját. Ezeket az egyelektron függvényeket pályáknak nevezzük, az ε_i mennyiségeket pedig pályaenergiának.

Egyszerűsödik a HF módszer, ha a φ_i függvényekre megszorításokat vezetünk be. Az egyelektronos pályákat célszerű úgy választani, hogy a molekula pontcsoportjának valamely irreducibilis reprezentációjának a bázisát képezzék. Ezeket a pályákat szimmetriapályáknak nevezzük. Szokásos megszorítás az, hogy Ψ_i pályára két elektron ültethető az egyik α , a másik β spinnel. Amíg tehát a megszorítás nélküli HF pályák mind különböző energiájúak, addig a

megszorításos HF (RHF) módszer kétszeresen betöltött térbeli pályákat vesz figyelembe. Amennyiben minden egyes pálya kétszeresen betöltött, zárt héjú rendszerekről beszélünk, ha léteznek félig betöltött pályák is, nyílthéjú a rendszerünk. Zárthéjú rendszereknél az energia-kifejezés némiképp módosul:

$$E = E_0 + \sum_{j=1}^{n/2} \varepsilon_i + \langle \psi_i(i) | \hat{h}_1 \psi_i(i) \rangle \quad (1.3.6)$$

ugyanis minden ψ_i pályafüggvény kétszer szerepel a determinánsban, egyszer α , egyszer pedig β spinnel. Azok az integrálok, melyekben ellentétes spinű függvények vannak, a spinfüggvények ortogonalitása miatt kiesnek.

1.3.2 A Hartree-Fock-Roothan módszer

A Hartree-Fock egyenletek numerikus megoldása az atomok esetében a gömbszimmetria miatt viszonylag egyszerű, mivel a háromváltozós függvények szögfüggő részét változtatás nélkül átvehetjük a H atom megoldásából, és csak az r függő részét kell variálnunk.

A molekulák alacsonyabb szimmetriája és sokkal bonyolultabb térbeli alakja ezt a numerikus megoldást használhatatlanná teszi. Roothan eljárása szerint a molekulapályákat ismert, 3 dimenziós atompályafüggvények lineáris kombinációjaként írjuk fel (LCA-MO):

$$\psi_i = \sum c_{i\mu} \chi_\mu \quad (1.3.7)$$

χ_μ bázis függvény.

Feladatunk a megfelelő számú és minőségű bázisfüggvény kiválasztása. Az RHF modellből kiindulva legyen egy zárthéjú rendszerünk $2n$ elektronnal és n kétszeresen betöltött pályával. Ha behelyettesítjük (1.3.7)-et a kanonikus HF egyenletbe (1.3.5) a következőt kapjuk:

$$\hat{F}(i) \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_\mu = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_\mu \quad (1.3.8)$$

Ha az egyenletet balról megszorozzuk χ_ν -vel és képezzük a megfelelő skalárszorzatot, a következő eredményre jutunk:

$$\sum_{\mu=1}^m F_{\nu\mu} c_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu=1}^m S_{\nu\mu} c_{i\mu} \quad (1.3.9)$$

$$\text{ahol } F_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | \hat{F}(i) \chi_\mu \rangle \text{ és } S_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle$$

A (1.3.9)-es egyenlet mátrixformában is írható:

$$\mathbf{F}\mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S}\mathbf{c}_i \quad (1.3.10)$$

Az \mathbf{F} és \mathbf{S} ($m \times m$) -es mátrixok, \mathbf{c}_i pedig m elemű oszlopvektor. Az n darab egyenletet egyetlen mátrixegyenlet segítségével is leírhatjuk, ha \mathbf{c}_i vektorokat egymás mellé téve mátrixot képezünk:

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\varepsilon \quad (1.3.11)$$

Választunk egy kiindulási $c_{i\mu}^o$ sorozatot, melynek segítségével egy kiindulási \mathbf{F}^0 mátrixot képezünk ezután megoldva a (1.3.11) Hartree-Fock-Roothan-egyenleteket új $c_{i\mu}^1$ -ket számítunk, az eljárást addig folytatjuk míg az előírt SCF kritériumot el nem érjük. A módszer neve **Hartree-Fock-Roothan-(HFR)**-eljárás.

χ_μ bázisfüggvényként használhatunk Slater típusú (STO), Ae^{-kr} alakú pályákat és Gauss típusú (GTO) Ae^{-kx^2} függvényeket. A Slater típusú pályák abban különböznek a hidrogénszerű függvényektől, hogy nincs bennük csomógömb, de a függvény lefutása nagyon hasonló. A Gauss típusú pályák nem adják vissza a hidrogénszerű függvények éles csúcsát az atommag helyén, és az exponenciális is túl hirtelen lefutású, viszont sokkal gyorsabb velük a számítás. Ezért gyakori módszer, hogy az STO-kat GTO-k lineáris kombinációjával állítják elő:

$$\chi_{\text{STO}} = \sum_{i=1}^r d_i g_i \quad (1.3.12)$$

A fenti kifejezésben a g_i függvényeket primitív Gauss függvényeknek, az így definiált bázist (χ_{STO}) pedig kontrahált bázisnak nevezik.

A bázisokat gyakran egészítik ki polarizációs és diffúz függvényekkel. A polarizációs függvények a bázisfüggvények deriváltjait szimulálják. A derivált az atom helyi környezetéről ad információt, ez a módszer helyettesíti az atomok közé elhelyezett bázisfüggvényeket.

A polarizált függvényeket vagy a bázis neve után tett * -gal vagy zárójelben megfelelő betűkkel jelöljük. Például a 6-31G* azt jelenti, hogy a molekula minden atomján 6-31G bázist használunk, és a nem hidrogén atomokon egy sorozat (6 db) d típusú függvényt, a 6-31G** esetében az előző bázist még kiegészítjük a H atomokon 3-3 p-típusú függvénnyel is.

A diffúz függvények kisebb impulzusmomentum-kvantumszámú és kis pályaeponensű függvényeket jelentenek, és gyengén kölcsönható rendszerek, valamint anionok vizsgálatánál használjuk. Jelölésük: + (ha csak a nehéz atomokon alkalmazzuk) vagy ++ (ha minden atomra teszünk belőlük), például 6-31+G**.

Az elektroneloszlást nagyon erősen befolyásolja a bázisba felvett atompályák exponense. Ha eltérő molekulákban azonos exponensű atompályákat használunk, akkor merevséget viszunk a rendszerbe. A bázispályák számának megduplázásával (double zeta) vagy triplázásával (triple zeta) elérjük, hogy a számítás során hol a diffúzabb, hol a kompaktabb komponens lesz az atom környezetétől függően jobban betöltött. A javulás a legbelső pályák esetében nem nagy, de a vegyérték pályák esetében jelentős. Ezért olyan bázist is használhatunk, ahol csak a vegyértékhéj pályáit duplázunk vagy triplázunk meg (valence split DZ, TZ).

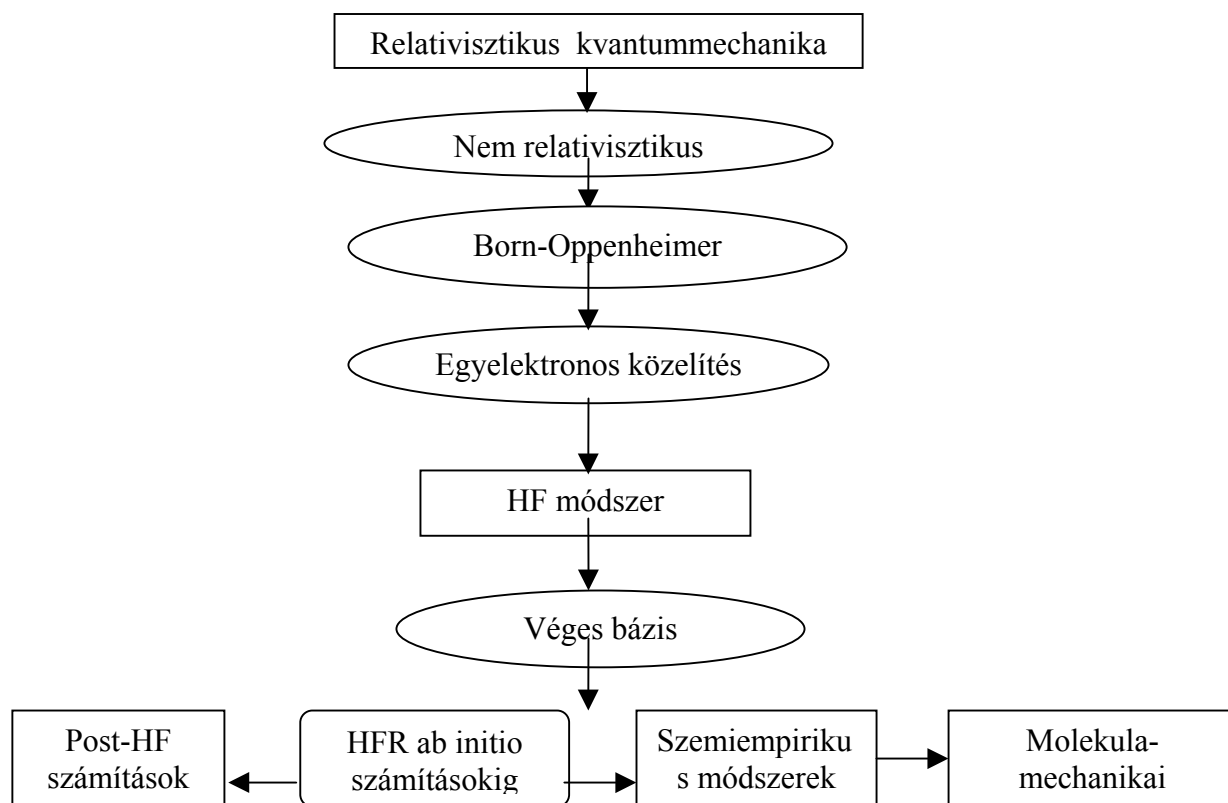
A bázis növelése során energia határértékhez tartunk, ezt hívják Hartree-Fock limitnek, mely az egyetlen elektronkonfigurációval végezhető legjobb számítást jelenti. Ha nagyobb bázist alkalmazunk, a meghatározandó koefficiensek száma nő, és egy bizonyos határ felett nem tudjuk megoldani az egyenletet.

1.3.3 A post-Hartree-Fock módszerek

A Hartree-Fock módszer fő hiányossága, hogy az elektronok mozgása közötti korrelációt nem írhatjuk le pontosan. Egy elméleti modell két irányban javítható. Ha a kiindulási pont kis bázison végzett Hartree-Fock számítás, akkor a modell finomítása történhet a bázis javításával, az elektron korreláció figyelembevételével, vagy mindkettővel egyszerre.

Gyakorlati szempontból mind a nagyon nagy bázis, mind a teljes konfigurációs hatás figyelembevétele kivitelezhetetlen. Általában korlátozott bázison az elektronkorreláció korlátozott mértékű figyelembevételével dolgozunk, és a fő feladat olyan optimum megtalálása, ahol a modell a lehető legkisebb számítási munka mellett a kívánt pontossággal leírja a molekula jellemzőit.

A Schrödinger egyenletet nem lehet egyetlen elektronkonfigurációval, azaz a pályák és az elektronok egyértelmű egymáshoz rendelésével pontosan kifejezni, és ezen a bázis növelése sem segít, csak olyan hullámfüggvény, amely több elektronkonfigurációt képvisel. Ekkor a rendszer hullámfüggvényét a különböző elektronkonfigurációk lineáris kombinációjából állítjuk elő. Teljes konfigurációs kölcsönhatáson (angolul full CI) az összes elképzelhető elektronkonfiguráció figyelembevételét értjük. Ez az adott bázison elvégezhető legpontosabb számítás, végtelen nagy bázis esetén ez a Schrödinger egyenlet megoldása nem relativisztikus esetben.



1.3.1 ábra. A kvantumkémiai számítások az egzakt relativisztikus kvantummechanikától a ma alkalmazott módszerekig

A másik irány a nyitás a nagy rendszerek felé. Mivel a HF számítások leginkább időigényes része a fellépő kételektron integrálok kiszámítása, kézenfekvő megoldás a kevésbé fontos integrálok elhanyagolása, a megmaradók empirikus formulákkal való közelítése. Így jutunk el az ab initio számításokból az ún. szemiempirikus módszerekig, melyek alkalmazásával több száz atomos rendszerek tanulmányozhatók.

A még több atomot tartalmazó molekuláris módszerek számítógépi modellezésére létezik egy alapvetően más megközelítés is. Az atomokat tömegpontoknak tekintve, a kötéseket tömegpontok közötti rugókkal helyettesítve, az így nyert rendszert klasszikus mechanikai módszerekkel számítva molekulamechanikai eljárást alkalmaztunk, mely eljárások viszonylag használható eredményre vezetnek több ezer atomos rendszerek konformációs és egyéb kérdéseinek megválaszolásában.

1.4 Az elektronsűrűség elmélete

A Hohenberg-Kohn tétel lehetővé teszi, hogy a hullámfüggvényen alapuló módszereket olyan módszerrel váltsuk fel, melynek alapja az elektronsűrűség.

Az elektronsűrűség megmutatja, hogy a tér egyes tartományaiban milyen valószínűséggel találunk elektronokat. Az elektronsűrűség 3 változós térbeli függvény $\rho(r)$, melyet ha a három változó szerint az egész térre integrálunk, az elektronok számát kapjuk:

$$\int \rho(r) dr = n \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(1,2,\dots,n) \Psi(1,2,\dots,n) dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (1.4.1)$$

Valamely molekula elektronsűrűség eloszlása attól függ, hogy az elektronokra milyen $V(r)$ külső potenciál hat. Az adott elektronsűrűség a külső potenciált egyértelműen meghatározza. Ezt a megállapítást nevezzük az első *Hohenberg-Kohn tételnek*.

A fenti tétel igen lényeges következménnyel jár: egy kvantummechanikai rendszerben az alapállapot elektronsűrűsége minden megfigyelhető mennyiséget egyértelműen meghatároz.

Az elektronsűrűsége jellemző, hogy mérhető fizikai mennyiség, közvetlen kapcsolatban áll a rendszer energiájával és geometriájával. A háromdimenziós tér függvénye, lehetőség van arra, hogy a molekulán belüli atomi illetve, kötési sajátságok szerint partícionáljuk, és így megkülönböztetjük pl. a molekula reaktív centrumait és egyéb karakterisztikus részeit.

1.4.1 A sűrűségfunkcionál elmélet (DFT)

A sűrűségfunkcionál elmélet fő kérdése az, hogy adott részecskeszám mellett hogyan számítható az alapállapot elektronsűrűsége, ha az elektronra ható külső potenciált ismerjük.

A molekulát úgy építjük fel, hogy n elektronból álló felhőt képezünk, és ebbe tesszük bele a magokat. A magok hatását az elektrongázra külső potenciálként tekintjük, és e szerint csoportosítjuk a rendszer egyes kölcsönhatásait.

Az energia várható értéke:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (1.4.2)$$

Az (1.4.2) egyenletben szereplő $T[\rho]$ a kinetikus energia funkcionál, V_{ne} a külső potenciál energia járuléka, míg V_{ee} az elektronok potenciális energiáját veszi figyelembe. A V_{ne} kifejezhető az elektronsűrűség segítségével. Ezt behelyettesítve a fenti egyenletbe az energia funkcionál a következő alakban írható:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (1.4.3)$$

Az $F[\rho]$ két részből áll, a kinetikus energia funkcionálból valamint az elektrontaszítási funkcionálból:

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (1.4.4)$$

az un. Hohenberg-Kohn funkcionál, adott részecske szám mellett tekintet nélkül a molekula típusára mindig ugyanaz, mivel a külső potenciáltól független.

Az elektronsűrűség meghatározásának lehetőségét a *második Hohenberg-Kohn tétel* nyújtja. E szerint létezik egy $E_{HK}[\rho]$ energiafunkcionál, melyre igaz az, hogy ha $\rho_0(r)$ az adott rendszer alapállapotának sűrűsége, és E_0 az alapállapot energiája, akkor $E[\rho] > E_0$ bármely $\rho \neq \rho_0$ "próba" sűrűségre, és $E[\rho_0] = E_0$.

Keressük tehát az energiafunkcionál minimumát.

$$\delta \left[E_{HK}[\rho] - \mu \left(\int \rho(r)dr - n \right) \right] = 0 \quad (1.4.5)$$

melyből a következő egyenletek adódnak:

$$\frac{\delta E_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu, \text{ illetve } \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) = \mu \quad (1.4.6)$$

Sajnos, az $E_{HK}[\rho]$ -ban szereplő $F[\rho]$ ismeretlen. A probléma megoldására Kohn és Sham fejlesztett ki eljárást, melynek lényege, hogy a feladat megoldása során olyan referenciarendszerrel dolgozunk, melyben nincsenek az elektronok közti kölcsönhatások, és melynek az alapállapotához tartozó sűrűsége éppen olyan, mint a kölcsönható rendszeré. Az ilyen rendszer Schrödinger egyenlete szétesik egyelektronos egyenletekre.

A kérdés már csak az, hogy hogyan lehet megválasztani az egy elektronos függvényeket, hogy az energia várható értéke minimális legyen. E kérdés megválaszolásban a *Kohn-Sham egyenlet* segít:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + v_{eff}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.4.7)$$

Ahol v_{eff} :

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1.4.8)$$

$J[\rho]$ jelenti a V_{ee} -ből a klasszikus Coulomb tagot, E_{xc} a kicserélődési–korrelációs funkcionál, $v(r)$ pedig a rendszerre ható külső potenciál.

Az 1.4.7 számú egyenlet tökéletes formai hasonlóságot mutat a HF egyenlettel. Azt is mondhatjuk, hogy a Hartree-Fock elmélet a sűrűségfunkcionál elmélet egy olyan speciális esete, melyben az E_{xc} -ből a korrelációs tagokat elhagyjuk, a kicserélődési tagot pedig a kicserélődési integrállal helyettesítjük.

A (1.4.7) egyenletet az SCF módszerek szerint kezeljük, tehát iteratív úton jutunk az optimális Kohn-Sham-pályákhoz. A sűrűség ismeretében a rendszer energiája a következőképpen fejezhető ki:

$$E[\rho] = \sum_i \left\langle \varphi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i \right. \right\rangle + \int \rho(r) v(r) dr + \int \rho(r) \frac{1}{r_{ij}} dr + E_{xc}[\rho] \quad (1.4.9)$$

A fenti kifejezésben az E_{xc} kicserélődési funkcionál ismeretlen. Szétválasztva az E_{xc} funkcionált egy kicserélődési és egy korrelációs részre:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.4.10)$$

Az $E_x[\rho]$ kicserélődési funkcionál alakját homogén elektrongázra Dirac vezette le, mely formulát az ún. lokális sűrűség közelítésben használjuk (local density approximation, LDA):

$$E_x^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{3/4} dr \quad (1.4.11)$$

A korrelációs tag számítására Vosko, Wilk és Nusair dolgozott ki egy sorozat LSD (local spin density) közelítésen alapuló funkcionált (VWN funkcionál).

Ha figyelembe vesszük a funkcionáloknak nemcsak ρ -tól, hanem azok deriváltjaitól ($\nabla\rho$ -tól, $\nabla^2\rho$ -tól) való függését, az így származtatott formulákat nem lokális, vagy gradienssel korrigált funkcionáloknak nevezzük. Ilyen pl. a Becke által 1988-ban kidolgozott formula:

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} - b \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6b \sinh^{-1} x)} dr \quad (1.4.12)$$

melyben b empirikusan illesztett paraméter, és x tartalmazza az elektronsűrűség gradiensét.

A hibrid módszerekben az E_{xc} , a HF kicserélődési és a DFT kicserélődési-korrelációs funkcionálok valamilyen kombinációját alkalmazzák. A Becke hibridfunkcionál módszereket a következő kifejezéssel jellemezhetjük:

$$A * E_X^{\text{Slater}} + (1-A) * E_X^{\text{HF}} + B * \Delta E_X^{\text{Becke}} + E_C^{\text{VWN}} + C * \Delta E_C^{\text{non-local}} \quad (1.4.13)$$

ahol: $A * E_X^{\text{Slater}}$ a Slater kicserélődési tag, $(1-A) * E_X^{\text{HF}}$ a Hartree-Fock kicserélődési tag, $B * \Delta E_X^{\text{Becke}}$ a Becke kicserélődési tag, E_C^{VWN} a korrelációs tag, $C * \Delta E_C^{\text{non-local}}$ a nem lokális korrelációs tag, mely tartalmaz lokális és nem lokális korrelációs tagokat, melyeket Perdew határozott meg.

Az 1.4.13 kifejezésben szereplő (A, B, C) konstansok értékét Becke határozta meg kísérleti értékek alapján. (A=0,80, B=0,72, C=0,72)

1.5 Az alkalmazott módszerek

Munkám során a 94-es és 98-as Gaussian programcsomag Becke3P86/6-311G** [3,4] DFT módszerét használtam az általam vizsgált N-tartalmú öt és hattagú heterociklusos molekulákkal kapcsolatos kvantumkémiai számítások elvégzésére. Ez szintén tartalmazza a Slater, a HF, és a Becke kicserélődési tagot, valamint lokális és nem lokális korrelációs függvényt. A Becke által meghatározott konstansokkal ebben a módszerben közvetve kísérleti értékeket is beviszünk a számításokba.

Az általam vizsgált fenotiazin származékok színeképeinek értelmezésének elősegítésére HF/6-31G** számításokat alkalmaztam.

1.6 Normálkoordináta-analízis

1.6.1 A molekularezgések kvantummechanikája

Az előző fejezetekben a kvantumkémia fő feladatának megoldásához a Hamilton operátor potenciális-energia tagját szedtük szét elemeire. A kérdést azonban más oldalról is megközelíthetjük, ha az időtől független Schrödinger egyenletet rezgő mozgásokra szeretnénk megoldani. Ehhez szükség van a potenciális energia konkrét alakjára. Ezért azt a molekula egyensúlyi helyzete körül Taylor-sorba fejtjük (kisamplitúdójú rezgések).

A nullad- és az elsőrendű tagok értéke zérus, mivel az egyensúlyi helyzet a potenciális energia zérus pontja, és ebben a helyzetben a rezgést fenntartó erők összege zérus (a potenciális energia első, koordináták szerinti deriváltja adja meg az erőt). Mivel az egyensúlyi helyzet az origó, a tőle való kitérés megegyezik a koordinátával ($\delta q = q$).

Harmonikus közelítésről beszélünk, ha csak a másodrendű tagokat vesszük figyelembe, egyébként anharmonikus a kisamplitúdójú rezgés. Ekkor a potenciális energia:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_j \partial q_i} \right)_0 q_i q_j \quad (1.6.1)$$

A képletben szereplő együtthatók (a potenciális energia koordináták szerinti második deriváltjai) az f_{ij} erőállandók.

A Schrödinger egyenlet megoldását olyan koordináták (Q) rendszerében keressük, melyekben az szétesik egyetlen koordinátától függő differenciálegyenletekre. Ez akkor következik be, ha a potenciális energia felírható tiszta kvadratikusan alakban:

$$2V = \sum_{i=1}^n \lambda_i Q_i^2 = \underline{\tilde{Q}} \underline{\Lambda} \underline{Q} \quad (1.6.2)$$

λ_i –k állandók, $\underline{\Lambda}$ ezek diagonális mátrixa.

Ily módon a megoldandó differenciálegyenletek a következő alakot öltik:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (1.6.3)$$

Megoldásként kapjuk az energia sajátértékeket:

$$E_{i,v_i} = \hbar \sqrt{\lambda_i} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (1.6.4)$$

valamint a sajátfüggvényeket:

$$\Psi_{i,v_i} = H_{v_i} \left(\frac{\sqrt{\lambda_i}}{\hbar} Q_i \right) \exp \left(-\frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2 \right) \quad (1.6.5)$$

v_i : az i -edik rezgési módhoz (normálkoordinátához) tartozó rezgési kvantumszám, H_{v_i} pedig v_i -ed rendű Hermite polinom.

A λ_i állandók pedig a rezgések klasszikus mechanikai leírását figyelembe véve:

$$\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2 \quad (1.6.6)$$

ν_i a rezgés sajátfrekvenciája.

1.6.2 Belső koordináták

A molekulák rezgő mozgását nem inerciarendszerben, hanem a molekula tömegközéppontjához kötött *belső koordináta* rendszerben tárgyaljuk. Ezek a koordináták a molekula geometriai elemeinek a változásai (*S koordináták*), ezért sokkal jobban tükrözik a molekula geometriai felépítését, mint a Descartes koordináták.

Az S koordinátáknak négy alaptípusa van:

1. Kötéshossz-változás (nyújtás)
2. Vegyértékszög-változás (síkbeli hajlítás)
3. Azimutszög-változás (térbeli hajlítás)
4. Torziósszög-változás (csavarás)

A derékszögű kitérés-koordináták áttanszformálhatók S koordinátákba:

$$\underline{S} = \underline{\underline{\tilde{B}}} \cdot \underline{r} \quad (1.6.7)$$

és fordítva:

$$\underline{r} = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{S} \quad \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{B}} = \underline{\underline{E_r}} \quad \underline{\underline{B}} \cdot \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{E_s}} \quad (1.6.8)$$

$\underline{\underline{E_s}}$, és $\underline{\underline{E_r}}$ egységmátrixok, az A és B általános (nem négyzetes) mátrixok. A B mátrix elemeit a kvantumkémiai számítások során, vagy más módon kapott geometriai paraméterekből számíthatjuk.

1.6.3 Mozgásegylet a belső koordináták terében

A derékszögű koordináták rendszerében a mozgási energia a következőképpen írható fel:

$$2T = \underline{\underline{\dot{r}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\dot{r}}} \quad (1.6.9)$$

ahol - M egy 3N méretű négyzetes diagonális mátrix, elemei az atomok tömegei.

Behelyettesítve az (1.6.8) összefüggést megkapjuk a belső koordinátákban kifejezett mozgási energiát:

$$2T = \underline{\underline{\dot{S}}} \underline{\underline{\tilde{A}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\tilde{A}}} \underline{\underline{\dot{S}}} = \underline{\underline{\dot{S}}} \underline{\underline{G^{-1}}} \underline{\underline{\dot{S}}} \quad (1.6.10)$$

melyben a $\underline{\underline{G^{-1}}}$ a kinetikus energia mátrix a belső koordináták terében:

$$\underline{\underline{G^{-1}}} = \underline{\underline{\tilde{A}}} \underline{\underline{M}} \underline{\underline{\tilde{A}}} \quad (1.6.11)$$

Ugyanitt a potenciális energia a következő alakot ölti:

$$2V = \underline{\underline{\tilde{S}}} \underline{\underline{F}} \underline{\underline{S}} \quad (1.6.12)$$

ahol F – erőállandó mátrix.

A mozgásegyenlet ebben a térben:

$$\frac{\delta}{\delta t} \frac{\delta L}{\delta \dot{S}} - \frac{\delta L}{\delta S} = 0 \quad (1.6.13)$$

Ahol az L Lagrange függvény:

$$L = T - V \quad (1.6.14)$$

Ezt behelyettesítve, és figyelembe véve, hogy a kinetikus energia csak a koordináta idő szerinti deriváltjától, a potenciális energia pedig csak a koordinátától függ, a megoldandó differenciálegyenlet mátrix alakban a következő lesz:

$$\underline{\underline{G}}^{-1} \ddot{\underline{S}} + \underline{\underline{F}} \underline{S} = 0 \quad (1.6.15)$$

Ennek a homogén másodrendű differenciálegyenlet-rendszernek a megoldását a következő alakban keressük:

$$\underline{S} = \underline{S}_0 \exp(j\sqrt{\lambda} t)$$

Így homogén lineáris egyenletrendszerhez jutunk, melynek nem triviális megoldása, ha az \underline{S}_0 sajátvektor együttható-mátrixának determinánsa zérus:

$$|\underline{G}^{-1}\lambda - \underline{F}| = 0 \quad \text{vagy} \quad |\underline{G}\underline{F} - \lambda \underline{E}| = 0 \quad (1.6.16)$$

Ennek az egyenletnek a sajátértékei a λ_i mennyiségek, sajátvektorai az $\underline{S}_{0,i}$ vektorok, \underline{G} pedig az inverz kinetikus energia mátrix. A molekula normálrezgéseit a λ_i értékek ismeretében a következő egyenletrendszerből lehet meghatározni:

$$\underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}} \underline{L} = \underline{\underline{L}} \underline{\underline{\Lambda}} \quad (1.6.17)$$

melyben \underline{L} az $\underline{S}_{0,i}$ vektorok mátrixa, $\underline{\Lambda}$ pedig a sajátértékek diagonális mátrixa.

A normálrezgések frekvenciáját a λ_i sajátértékekből kapjuk meg következő összefüggés alapján:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$$

1.6.4 A $|GF-\lambda E|=0$ sajátértékegyenlet megoldása

A $|GF-\lambda E|=0$ sajátértékegyenlet megoldásához ismernünk kell a G és az F mátrixok elemeit.

A G mátrix elemei viszonylag könnyen meghatározhatóak az 1.6.8 és az 1.6.11 kifejezések alapján, mivel az 1.6.8 -ban szereplő B mátrix elemeit - mint említettük - a molekula geometriai adataiból számíthatjuk.

A rezgési sajátérték-egyenlet megoldására, a rezgési frekvenciák és rezgési módok (rezgésalakok) számítására és átlátható formába hozására számítógépes programok állnak rendelkezésünkre, melyek bemenő adatai mindössze az atomok minősége, a geometriai paraméterek (melyekből az atomi koordináták számolhatók), valamint a belső koordináták definíciója és a kvantumkémiai úton számított erőállandók.

A kvantumkémiai módszerrel számított rezgési erőállandók kissé eltérnek a tényleges erőállandóktól, ezért a velük számított rezgési frekvenciák nem adják vissza pontosan a mért értékeket. A kémiailag azonos vagy hasonló atomokat tartalmazó belső koordináták erőállandóinak számításakor fellépő rendszeres relatív hibák nagyjából azonosak. Ha tehát a számított erőállandó mátrix megfelelő sorait és oszlopait megfelelő szorzó faktor, a skálafaktor négyzetgyökével, beszorozzuk, közelítőleg a helyes frekvenciákat kapjuk. Így a számított erőállandókat a vizsgált vegyület jól hozzárendelt kísérleti frekvenciáira skálázzuk, olyan skálafaktorokat (s_i) számítunk ki, hogy a kísérleti és számított frekvenciák eltérése minimális legyen.

$$F_{ij}=(s_i/s_j)^{1/2}F_{ij,\text{szám}} \quad (1.6.18)$$

Az így számított skálafaktorok jó eredménnyel alkalmazhatók más, elsősorban rokon vegyületek hasonló kémiai jellegű belső koordinátáira.

1.6.5 A rezgési módok jellege

A rezgési módok jellegén azt értjük, hogy az adott rezgési módban az egyes belső koordináták (szimmetriakoordináták) milyen súllyal vesznek részt. Ezt az energiának az adott

koordinátára eső része határozza meg. A normál rezgések ennek megfelelően kétféle módon jellemezhetők:

- (a) a rezgésalakok leírásával (geometriai ábrázolásával)
- (b) a rezgési energia belső koordináták köti eloszlásának megadásával.

A normál koordináta analízis célja az, hogy megállapítsuk, hogy az egyes rezgési módokban a molekula egyes alkotórészeinek mozgása, azaz a belső koordináták, milyen súllyal vesznek részt. Ennek egyik egyszerű lehetősége azt megnézni, hogy az adott rezgési módhoz tartozó sajátvektorban (az \mathbf{L} mátrix megfelelő oszlopában), az egyes belső koordinátákhoz tartozó komponenseket. A gyakorlat azonban azt mutatatta, hogy a belső koordináták valódi súlyát a rezgési energiában való súlyuk adja meg. A Q_i normálrezgés energiájának az S_j belső koordinátára eső része:

$$\underline{\underline{P}}_{ij} = \frac{L_{ji}^{-1} L_{ij}}{\sum_{j=1}^n L_{ji}^{-1} L_{ij}} \quad (1.6.19)$$

ahol P_{ij} az ún. potenciális energiaeloszlási mátrix (PED) egy eleme, L_{ij}^{-1} és L_{ij} pedig annak az L^{-1} mátrixnak és inverzének az eleme, amely kapcsolatot teremt a normálkoordináták és a belső koordináták között. A PED mátrix a következőképpen határozható meg:

$$\underline{\underline{P}} = \underline{\underline{\tilde{L}}}^{-1} \otimes \underline{\underline{L}}^{-1} \quad (1.6.20)$$

Ha vizsgáljuk az egyes rezgési módok PED-jét, egyes belső koordináta típusok dominálnak. Ilyen esetekben *csoportrezgésekről* beszélünk. Ha adott típusú nyújtások dominálnak, *vegyértékrezgésekről* van szó, szokásos jelölésük: ν . Ha a síkbeli deformáció dominál, jele általában β , merőleges deformáció dominálása esetén γ , általános deformációs dominancia esetében δ , a torziós rezgési módé τ .

A normál koordináta analízishez szükséges, a fent részletezett mátrixokkal való műveletekhez a BME Fizikai Kémia Tanszéken készült, megfelelő programokat használtam.

2. Infravörös és Raman spektroszkópia: mérőműszerek és mérés

A kutató munkám során mértem az általam vizsgált vegyületek infravörös és Raman színeképeit. Ebben a fejezetben kívánom összefoglalni az említett két optikai rezgési spektroszkópai módszer elméleti háttérét, az infravörös és a Raman spektrométerek felépítését, működési elvüket, jellemző paramétereiket, valamint a mintakészítési technikákat [11].

2.1. Infravörös spektroszkópia

2.1.1. Mérési alapfogalmak

A mintára érkező I_o intenzitású fény arról részben visszaverődik (I_r), részben a mintában elnyelődik (I_a), a maradék az, amit a minta átterszt (I_t). Ennek megfelelően:

$$I_r + I_a + I_t = I_o \quad (2.1)$$

Végigosztva mindkét oldalt I_o -val

$$r + a + t = 1 \quad (2.2)$$

ahol r neve *reflektancia*, a neve *abszorptancia*, míg t a *transzmittancia*. Utóbbit T -vel is szokták jelölni. Mind három mennyiség a mintára jellemző módon függ a fény frekvenciájától (hullámhosszától), azaz jellegzetes spektrumot ad.

Leggyakrabban *elnyelési színeképeket* mérünk. Külön fényútban vagy alkalommal mérjük a minta által áttersztett (I_t) és a referencia (összehasonlító) által áttersztett (I_{to}) fényintenzitást. A referencia mindenben hasonló a mintához (ugyanolyan tartó, ugyanolyan az oldószer rétegvastagsága, stb.), csak a mérendő anyagot nem tartalmazza. Ebben az esetben a mintáról visszavert I_r fényintenzitás azonosnak vehető a referenciáról visszaverttel. Ilyenkor az I_o - I_r fényintenzitások tekinthetők a mintákba belépő fény intenzitásának, és

$$T = \frac{I_t}{I_{to}} \quad (2.3)$$

Az áttersztést általában %-ban adják meg. Igyekeznek olyan optikai körülményeket teremteni, hogy a reflektált fény intenzitása elhanyagolható legyen. Áttersztésben a színekép jellegzetes sávjainak helyei minimumként jelentkeznek.

Az abszorbeált fény mértéke az *abszorbancia*:

$$A = \lg\left(\frac{I_{to}}{I_t}\right) = -\lg T \quad (2.4)$$

Az abszorpciós spektrumban az elnyelési sávoknak maximumuk van. A *Lambert-Beer* törvény értelmében az oldatok abszorbanciája arányos az oldott anyag koncentrációjával (c):

$$A = \alpha \cdot l \cdot c \quad (2.5)$$

ahol $\alpha(\tilde{\nu})$ a moláris abszorpciós koefficiens. Az koncentrációt mol/dm³-ben, az l rétegvastagságot cm-ben adjuk meg.

Az abszorbanciát, illetve a transzmittanciát az energiával és a frekvenciával arányos hullámszám ($\tilde{\nu}$) függvényében ábrázoljuk, a hullámszámot cm⁻¹ egységekben mérjük.

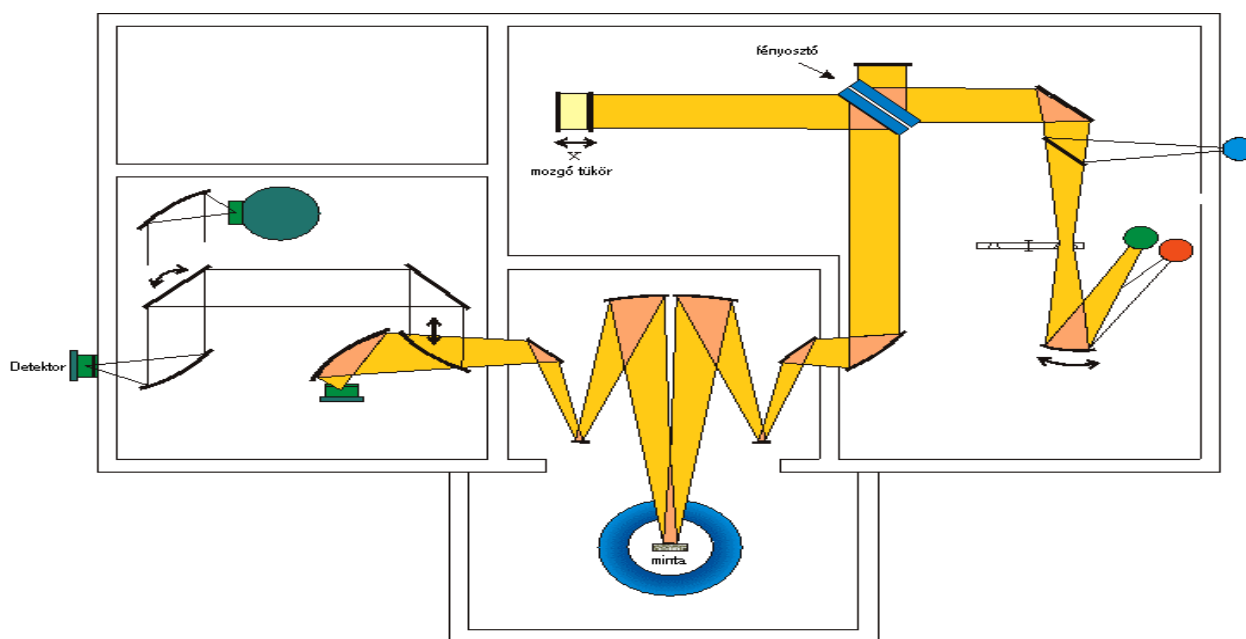
2.1.2. Az infravörös spektrométerek típusai

Az IR spektrométerek energia - intenzitás függvényeket mérnek. Az energiát *hullámszámban*, cm⁻¹ egységekben adják meg, az intenzitást transzmisszióban (T, áteresztés) %-ban, vagy abszorbanciában (2.4 definíció) kapjuk.

Kutató munkám során Michelson interferométeres Fourier transzformációs IR spektrométert használtam, így ennek a mérőműszernek szeretném a működési elvét bővebben kifejteni.

2.1.2.1. Fourier transzformációs spektrométerek működése

A Fourier transzformációs (FT) Michelson interferométeres IR spektrométerek egysugarasak, azaz a mintát és a referenciát egymás után veszik fel. A 2.1. ábrán FT-IR spektrométer optikai vázlata látható.



2.1 ábra: FT-IR spektrométer felépítése

A fényforrás és a detektor között Michelson interferométer van. A *Michelson interferométerben* a fényforrásból a mintán átmenő fény egy félig áteresztő fényosztóra (beam splitter) kerül. Ez a fénysugarat két részre osztja: az egyik felét átereszti, a másik részét erre merőlegesen visszaveri. Mind a két fénysugár egy-egy tükörrre kerül. Az áteresztett fény mozgó tükörrre kerül, amelyet egyenletes sebességgel mozgatnak. A maximális elmozdulási távolság néhány cm. A másik rész az álló tükörrre kerül. A két tükörről a fénysugarak visszaverődnek, és a fényosztón a köztük lévő optikai útkülönbségnek megfelelően interferálnak. A fényosztó a FIR tartományban vékony polietilén-tereftalát fólia („Mylar”), a MIR és NIR tartományban KBr-ra párologtatott Au réteg.

Az optikai rendszer beállítására fehér fényt vetítenek be az interferométer előtt. A mozgó tükör helyzetének pontosabb beállítására helyzetjelző lézerrel a mérő interferométerhez rögzítve azzal együtt egy másik interferométer is mozog. Ennek a monokromatikus fénysugarai a fényosztón úgy interferálnak, hogy világos és sötét csíkok követik egymást. A csíkok helyzete pontosan meghatározható, intenzitás-maximumukat egy másik detektor méri.

A tükörmozgatás miatt a két fénysugár útkülönbsége, és ennek következtében az eredő fénysugár intenzitása is változik. Az eredő fénysugár kerül a detektorra. Intenzitását az útkülönbség függvényében ábrázolva interferogramot kapunk. A rendszert számítógép vezérli, az interferogramot mintavételezzük és digitalizáljuk. Az interferogramból numerikus Fourier transzformációval kapjuk az egysugaras infravörös színeképet. A minta és a referencia spektrumából állítható elő a szokásos kétsugaras IR transzmittancia színekép.

2.1.2.2. Az FT-IR spektrométerek jellemzői

- *multiplex (Felgett) előny*: a teljes frekvenciatartományban egyidőben mérünk, a jel-zaj viszony ezért jelentősen javul;

- *Jaquinot előny*: nincs rés, amely korlátozza az optikai rendszerben a fényerőt, ezért a mérés érzékenyebb;

- *Connes előny*: a mozgó tükör helyzetét lézer ellenőrzi; a lézerrel interferenciacsíkokat állítanak elő, amelyek sűrűsége csak a lézersugár hullámhosszától függ, ezért jól reprodukálhatók; ezzel biztosítható az egyenletes mintavételezés és a mérés ismétlése (akkumuláció) során a tükör helyzetének jó reprodukálása;

- *szórt fény előny*: a fénysugarat adott frekvenciával szaggatva (amplitúdó moduláció) szaggatóval (chopper, pl. rezgő tükör) a szórt fény minimálisra csökkenthető (ezzel azonban a fényintenzitás fele elvész), vagy az "álló" tükröt mozgatva fázismodulációt állítva elő, érünk el hasonló eredményt.

Az FT-IR spektrométerrel elérhető *felbontás* a mozgó tükör maximális mozgatási távolságától (Δx) függ:

$$\delta\nu = \frac{1}{2 \Delta x} \quad (2.6)$$

A nevezőben az elérhető maximális optikai útkülönbség áll. Ezt nemcsak a mozgó tükör mozgatási úthosszának növelésével lehet növelni, hanem úgy is, hogy mind a két tükör mozog. Ekkor a két tükör ugyanannak a mozgó lapnak a két oldalán van. Ezáltal a maximális optikai útkülönbség a maximális úthossz négyszerese.

A numerikus Fourier transzformáció eredménye az, hogy a spektrum maximumai mellett mellék-maximumok ("lábak") állnak elő. Ezek eltávolítása (*apodizáció*: a lábak eltávolítása) céljából az interferogramot megfelelő apodizációs függvénynel szorozva Fourier transzformálják. Ez az eljárás a lábakat kiküszöböli, de rontja a felbontást.

2.1.3 Infravörös színeképek mérése

Az infravörös színeképek mérését on-line számítógépbe telepített vezérlő programmal vezéreljük. Be kell állítani az ismétlések (scan) számát, a mintavételi sűrűséget. Ezek a programok általában tartalmazzák a digitálisan tárolt színeképek feldolgozási lehetőségeit is: a transzmittanciáról abszorbanciára és viszont transzformációt, az alapvonal kiegyenesítését, a sávok helyének, területének, magasságának meghatározását, színeképek összehasonlítását, kivonását, összeadását, sávfelbontást, színeképekből való kivágást, stb.

2.1.3.1 Gáz- és folyadékminták mérése áteresztésben

A folyadék- és gázfázisú minták mérésére *küvettákat* használunk. Ezek az IR fényt áteresztő planparallel lapokkal (véglapok, ablakok) határolt edények. A lapok egymással párhuzamosan állnak, a fénysugár irányára merőlegesen. A küvettatestet és a véglapokat a *küvettatartó* fogja össze. A *véglapok* (ablakok) anyaga általában KBr esetleg NaCl a MIR tartományban, polietilén a FIR tartományban, kvarc vagy speciális üveg a NIR tartományban.

A legkisebb *gázküvetták* 100 (esetleg 50) mm hosszúak, üvegből készülnek. A hosszabb küvetták esetében az optikai úthosszt (1 – pár száz m) növelik olymódon, hogy a küvettákban elhelyezett tükrökön a fény többször oda-vissza verődik, és csak ez után léphet ki a küvettából. A

folyadékküveták általában néhány század mm-től 1 mm rétegvastagságig készülnek. Az optikai úthosszt a véglapok közötti távtartókkal állítják be. Ezek ólomból, alumíniumból esetleg műanyagokból készülnek. A *változtatható rétegvastagságú küveták* úthossza mikrométercsavarral állítható, folyadéktartályuk van, amelyből a szükséges folyadék pótolható, illetve amelybe a felesleg visszafolyik.

A folyadékmintát a küvetába injekciós fecskendővel a betöltő nyíláson át, a gázokat csap furatán át töltik be.

Ha a folyadékküveták rétegvastagsága összemérhető az IR fény hullámhosszával, akkor rétegvastagságuk (d) - üresen mérve őket – meghatározható a spektrumban észlelt interferencia jelenség alapján. Ha a $\Delta \nu$ hullámszám intervallumban n számú interferencia maximumot mérünk, akkor :

$$d = \frac{n}{2 \Delta \nu} \quad (2.7.)$$

2.1.3.2. Szilárd minták vizsgálata abszorpcióban/transzmisszióban

A szilárd minták legnagyobb részének spektrumát a MIR és NIR tartományokban (400 cm^{-1} -nél nagyobb hullámszám értékeknél) *KBr pasztillában* veszik fel. A pasztillázó anyagok nagytisztaságúak, a vizsgálandó tartományban nincs szelektív elnyelésük, és folytonos elnyelésük is kismértékű.

A pasztillakészítéshez a KBr-t és a KI-t szárítószekrényben 105°C -on kiszárítjuk, exsikkátorban lehűtjük. A vizsgálandó anyagot általában 1-2 mg/g KBr koncentrációban a KBr-rel összemérjük. A mintát golyósmalomban porrá őröljük, esetleg achátmozsárban finom porrá dörzsöljük, majd a port *hidraulikus prés*sel $800\text{-}1000 \text{ N/cm}^2$ nyomással *présformában* pasztillává préseljük. Célszerű a bezárt levegő kiszívása préselés közben. A KBr megömlik, és szilárd oldat képződik. Hasonló módon készül tiszta KBr-ből az összehasonlító. A jó pasztilla üvegszerűen átlátszó.

Ha a minta erősen elnyel, akkor a mérés *ismétlése* segíthet. Ezzel a gyenge jelet felerősítjük, a jel-zaj viszony \sqrt{n} -szeresére nő, n az ismétlések száma.

2.2. Raman spektroszkópia

2.2.1. Mérési alapfogalmak

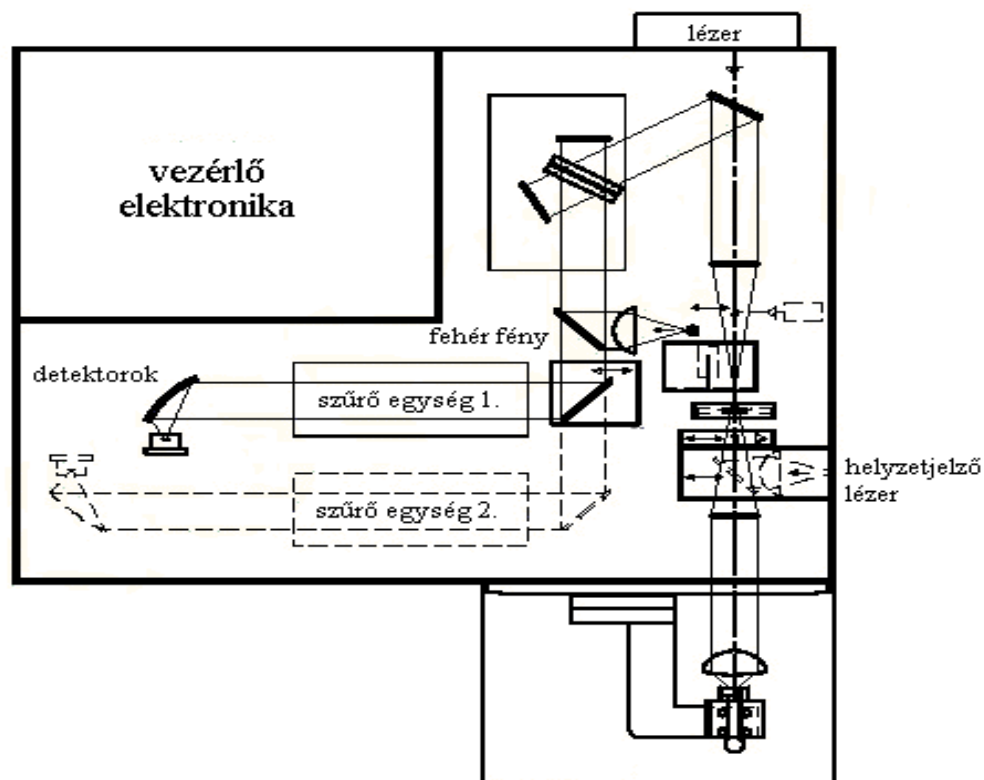
A Raman színeképeknél a fő szerepet a fényszórás játssza. Mivel a Rayleigh szórás intenzitása jóval nagyobb, mint a Raman szórásé, az előbbit ki kell szűrni. Az, hogy milyen legkisebb hullámszámú eltolódást tudunk mérni, a szűrés minőségétől függ. A rezgési spektroszkópia szempontjából a nagyon kis ($100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ -nél kisebb) eltolódásoknak - kivéve a rácsrezgéseket - alárendelt szerepük van.

A Raman sávok intenzitása, első közelítésben a gerjesztő fény hullámszámának negyedik hatványával arányos, ezért célszerű minél kisebb hullámhosszú gerjesztő fényt alkalmazni. Az újabb műszerek jó részében közeli infravörös fénnnyel, Nd-YAG lézerrel gerjesztik a Raman spektrumot, míg a Raman mikroszkópok az Nd-YAG lézer közeli IR vonalának első felharmonikusát használják gerjesztésre. A gerjesztési hullámszám így kb. a felére nő. Bár itt gyenge a Raman szórás, előnye ennek a megoldásnak, hogy kisebb az esélye a fluoreszcencia zavaró hatásának.

2.2.2. Fourier transzformációs Raman spektrométerek

A gyakorlatban mind diszperziós, mind Fourier transzformációs műszereket használnak. Kutató munkám során FT-Raman spektrométerrel dolgoztam, így a diszperziós műszerek ismertetésétől eltekintenek.

A Fourier transzformációs mérés alkalmazása a Raman spektrometriában azon alapul, hogy a mintáról szórt fényt tekintjük a Michelson interferométer fényforrásának. A 2.2 ábra FT-Raman spektrométert mutat be. A fényforrás Nd-YAG lézer, amelynek 1064 nm -es hullámhosszú vonalát használják a Raman színekép gerjesztésére. A mintát a mintakamrában a gerjesztő fény útjában helyezik el. Innen a fény a Rayleigh szórás kiszűrésére egy szűrőn át kerül a Michelson interferométerbe. A detektorok előtt további szűrés van, ami által a gerjesztő fénysugár oldalait is kiszűrik, viszont ezáltal a mérhető legkisebb Raman eltolódás $100\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ lesz. A használatos detektorok: InGaAs, Ge, Si, esetleg fotoelektronsokszorozó. A félvezetőket a detektorzaj csökkentése érdekében folyékony nitrogénnel hűteni kell, melyet a mérés megkezdése előtt kell megtenni. A fehér fény bevetítése (forgatható tükör segítségével) az optikai rendszer beállításához szükséges. A helyzetjelző lézer rubin vagy He-Ne lézer funkciója itt is az FT-IR spektrométernél elmondottakhoz hasonló.



2.2. ábra FT-Raman spektrométer felépítése

2.3. Raman színeképek mérése

A Raman színeképek mérését, mint az infravörös színeképekét is, az on-line számítógépbe telepített vezérlő programmal vezéreljük, mely egyben tartalmazza a színeképek feldolgozási lehetőségeit is. Méréskor be kell állítani a polariációt (párhuzamos, merőleges, vagy nem kell), az ismétlések (scan) számát, a mintának a gerjesztő fénynyalábra való helyezését (jusztlás).

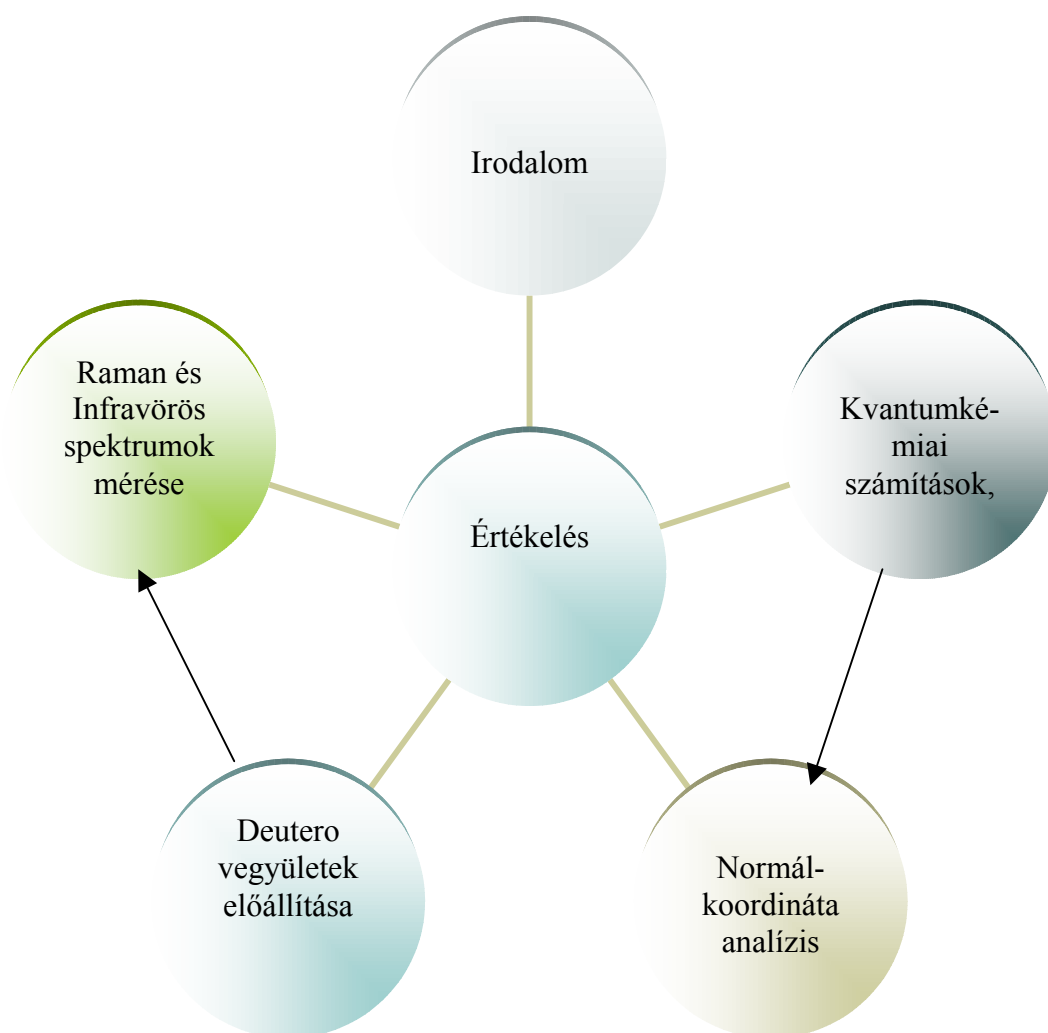
Raman színeképeket folyadék vagy szilárd fázisban mérünk. *Szilárd minták* esetében mintaelőkészítésre nem nagyon van szükség. A lézerfény útjába egy kis tartó kerül, amelyben a tiszta szilárd mintát elhelyezzük. Probléma akkor van, ha a minta érzékeny, hő hatására bomlik. Ilyenkor a gerjesztő lézerfény teljesítményét a lehető legkisebbre kell választani, és az ismétlések számát kell növelni.

Folyadék minták mérésére üvegkapillárist használunk. Ebbe töltjük a mintát, majd a gerjesztő fénysugár útjába toljuk.

3 N-tartalmú öttagú heterociklusos vegyületek rezgési spektroszkópiája

A N-tartalmú heterociklusos vegyületek vizsgálatával célom az volt, hogy egységes képet alakítsak ki ezen vegyületek szerkezeti és rezgési spektroszkópiai tulajdonságairól.

Célom elérésének érdekében mind kísérleti, mind elméleti munkát végeztem. A kísérleti munka két részből tevődött össze. Egyik részét a megfelelő deuterio vegyületek előállítása jelentette. Másik részét a vizsgált vegyületek infravörös és Raman spektrumainak mérése, valamint ezen spektrumok számítógép segítségével történő értékelése alkotta. Az elméleti munka keretén belül kvantumkémiai számításokat végeztem a Gaussian 94-es és 98-as programcsomag B3P86/6-311G** valamint HF-6-311G** módszerével. Célom az volt, hogy a számított frekvenciákat a kísérletiekhez illesszem, és ezúton meghatározzam a rezgési módok jellegét, értékeljem a színeképet.(3.1 ábra.)



3.1. ábra. A kutatómunka részfeladatai és összefüggései

3.1. Az azolok biológiai jelentősége

Az azolok számos biológiailag aktív vegyületben előfordulnak, az imidazol az élő szervezetet alkotó fehérjéket felépítő egyik aminosav, a hisztidin alapgyűrűje. A purinvázis vegyületek alapgyűrűje egy imidazol és egy pirimidin gyűrűből áll. Fontosabb purinvázis vegyületek például a nukleinsavakban előforduló purinbázisok, az adenin és a guanin.

Az 1-4 magnitrogént tartalmazó alapvegyületeknek és származékaiknak az élő szervezetben kifejtett és ismert hatásait a gyógyszertervezésben hasznosítják.

- A jól ismert láz - és fájdalomcsillapító gyógyszer, az amidazophen pirazol gyűrűt tartalmaz.
- A vészes vérszegénység gyógyítására B₁₂ vitamint használnak, mely imidazol gyűrűt tartalmaz.
- A Beri-Beri betegség, B₁ vitamin hiányában alakul ki, ugyanis a B₁ vitamin a szervezetben, a glükóz oxidációban vesz részt, így közvetve az agyműködést segíti. A B₁ vitamin triazol gyűrűt tartalmaz, hasonlóan a penicillinekhez.
- A pentametilén-tetrazol szívműködést és légzést fokozó anyag.

3.2 A vizsgált vegyületek szerkezetének és rezgési spektroszkópiájának irodalmi áttekintése

Az N-tartalmú öttagú gyűrűs heterociklusos vegyületek szerkezeti és rezgési spektroszkópiai vizsgálatának kiterjedt irodalma van. Ebben a fejezetben a vizsgált vegyületek szerkezetének és rezgési spektroszkópiájának már korábban publikált eredményeit foglaltam össze.

3.2.1. Pirrol

A pirrol első infravörös spektrumát már a 20. század elején publikálták [15]. Később Manzoni-Ansidei és Rolla [15] is mérték a pirrol infravörös spektrumát. Lord és Miller [16] nevéhez fűződik a pirrol, az 1-deuteropirrol és a pentadeuteropirrol első átfogó rezgési spektroszkópia elemzése, melyet számos hasonló jellegű munka követett [17, 18, 19]. Scott [20] a vizsgált vegyület infravörös és Raman spektrumának publikálása mellett GVFF módszerrel kvantumkémiai számításokat is végzett. A pirrol rezgési alaphfrekvenciával Deward és Ford [21] is foglalkozott, MINDO/3 szemiempirikus kvantumkémiai számításokat végezve. A következő, a pirrol rezgési spektroszkópiai tulajdonságait vizsgáló átfogó kísérleti munka szerzői Navarro és Orza [22-26]. Publikációjukban részletesen értelmezték a pirrol valamint a pirrolnak és összes lehetséges deuterált származékának infravörös (folyadék és gőzhalmazállapotú) és Raman

spektrumát valamint GF módszerrel számították a vizsgált vegyületek rezgési frekvenciáit. Zahariev [27] a Gribov [28] féle elméletet alkalmazva számította a pirrol és deuterált származékainak rezgési frekvenciáit. Xie [29] munkatársaival a pirrol rezgési spektroszkópiai vizsgálatához Hartree-Fock számítást végzett 4-21G báziskészlettel. Simandiras [30] a vizsgált molekula rezgési alapfrekvenciáinak meghatározására DZ+P báziskészlettel, MP2 számítási módszert alkalmazott. Kostic [31] és munkatársai a pirrol Raman és infravörös spektrumának felvétele mellett, Urey-Bradley erőterrel számították a vizsgált vegyület rezgési frekvenciáit. Klots [32] a vizsgált vegyület infravörös és Raman színeképeit mind folyadék, mind gőzhalmazállapotban mérte. Billes és Geidel [33] a pirrol és deuterált származékainak infravörös és Raman spektrumait vették fel, a mért színeképek jelhozzárendelést kvantumkémiai számítások (DFT Becke 3P86 és Becke 3LYP/ 6-311G**) segítségével végezték.

3.2.2. Pirazol

A pirazol rezgési spektroszkópiai vizsgálatával foglalkozó publikációk száma csekély. Zecchina [34] volt az első, aki több mint harminc évvel ezelőtt tette közzé a pirazol molekula rezgési frekvenciáinak értelmezését. Őt követte King [35], aki a vizsgált molekula mátrix izolációs spektrumát vette fel. Majoube [36] közleményében a pirazol átfogó rezgési spektroszkópiai elemzését találhatjuk meg. Mérte a pirazol és a deuterált pirazol infravörös spektrumát mind oldott halmazállapotban széntetrakloridban, mind gőzhalmazállapotban, valamint a Raman színeképeket is felvette. Emellett egyszerű frekvenciaszámításokat is végzett Urey-Bradley és általános vegyérték erőteret (GVFF) alkalmazva. Durig [37] és munkatársai a pirazol FT-Raman színeképét mérték szilárd és olvadék halmazállapotban, valamint a vizsgált vegyület rezgési frekvenciáinak meghatározása céljából Hartree-Fock számításokat végeztek 3-21G báziskészlettel.

3.2.3. Imidazol

Lényegesen nagyobb hangsúlyt kapott a szakirodalomban az imidazol molekula rezgési spektroszkópiája. Josien [38] munkatársaival már a 60-as évek elején átfogó munkát jelentetett meg az imidazol és deuterált származékai infravörös és Raman színeképeiről. A vizsgált molekulák infravörös spektrumait mérte mind folyadék halmazállapotban, vizes oldatban, mind gőzhalmazállapotban. Raman színeképeket folyadék mintákról készítettek. Corders és Waiter [39] az imidazol és néhány imidazol származék infravörös spektrumát publikálta, valamint a vizsgált molekulák rezgési alapfrekvenciáinak meghatározásának céljából egyszerű GVFF számításokat végezett. Colombo [40] az imidazol infravörös spektrumát KBr pasztillában vette fel, míg a Raman

spektrumot vizes oldatban mérte. A spektrumok értelmezése céljából szemimpiikus CNDO/ 2 számítási módszert alkalmazott. Majoube [41] szintén publikálta az imidazol Raman spektrumát. A 80-as évek elején Fan [42] munkatársaival az imidazol és néhány deuterált származéka rezgési frekvenciáit számította Hartree-Fock módszerrel, 4-21G báziskészlettel. Markham [43] és munkatársai a pirazol és az N-deuteroimidazol Raman spektrumainak felvétele mellett HF/6-311++G** módszerrel számították a vizsgált molekulák rezgési alapfrekvenciáit.

3.2.4. Triazolok

1,2,3-triazol

A triazol geometriai paramétereinek és rezgési spektrumának vizsgálata nem áll a kutatások középpontjában, csupán néhány közlemény található ebben a témában az eddig megjelent szakirodalomban. Borello [44] munkásságának köszönhető az 1,2,3-triazol első publikált infravörös spektruma. Bergtrup [45] a triazolok geometriai paramétereinek meghatározásához gázfázisú elektrondiffrakciós és mikrohullámú spektroszkópiai méréseket valamint ab initio számításokat (HF-SCF-DZ) végzett. Tönkvist [46] MP2 módszerrel 6-31G* bázissal végzett számításainak középpontjában az 1H-1,2,3-triazol és a 2H-1,2,3-triazol egyensúlyi geometriája, rezgési erőtere és rezgési frekvenciái álltak.

1,2,4-triazol

Deutsch [47] röntgendiffrakciós módszerrel határozta meg az 1,2,4-triazol molekula kristályszerkezetét. Chiang és Lu [48] a vizsgált molekula szerkezetének valamint r_g geometriájának meghatározásának céljából gázfázisú elektrondiffrakciós méréseket végzett. Saidi-Idrissi [49] az 1,2,4-triazol és származékainak protonálódási és deprotonálódási folyamatait vizsgálta. Vizsgálataikat szemimpiikus CNDO/2 számításokkal egészítették ki, meghatározták a vizsgált molekulák r_e geometriáját. Palmer munkatársaival [50] a triazol és a tetrazol tautomerizálódási mechanizmusával foglalkozott. Jeffrey [51] a 1,2,4-triazol szerkezetét neutrontdiffrakciós mérésekkel határozta meg, melynek eredményeit kvantumkémia számításokkal támasztotta alá. Kudchadker [52] a vizsgált molekulák, valamint deuterált származékaik infravörös és Raman színekeit vette fel. Movshovich [53] és munkatársai kutatásainak középpontjában az 1,2,4-triazol és 1-metil származéka, valamint ezek átmeneti fém komplexeinek infravörös spektrumainak értelmezése állt.

3.2.5. Tetrazol

Wilson[54] Urey-Bradley erőteret alkalmazva normálkoordináta analízissel a tetrazol rezgési frekvenciáit határozta meg. Sokolova [55] és munkatársai a vizsgált alapvegyület és néhány egyszerű származék infravörös spektrumának felvétele mellett kvantumkémiai számításokat is végzett. Egyszerű GF mátrix módszert használt a felvett spektrumok értelmezésének elősegítésére. Sushkonak [56] közleményében a tetrazol és az N-deutrotetrazol infravörös spektrumát és szemempirikus MNDO módszerrel számított rezgési frekvenciáit találhatjuk meg.

3.3. Kísérleti munka

A 96%-os tisztaságú pirrolt, a 99,5%-os imidazolt, a 98%-os pirazolt, a Fluka Chemie állította elő. A pirrol deuterált származékát a d_5 -pirrolt C/D/N Isotopes Inc gyártotta, tisztasága 98%. Az 1H-1,2,3-triazol, az 1,2,4-triazol 97%-os, míg az 1H-tetrazol 98%-os tisztaságát az Aldrich szavatolta. Ezeket a vegyületeket minden további tisztítás nélkül használtam a mérésekhez.

3.3.1. A deuterio vegyületek előállítása

Az alapvegyületek deuterált származékait Bak [57] által publikált deuterálási eljárás alapján állítottam elő. A folyadék halmazállapotú pirrolhoz 20 órán keresztül állandó kevergetés mellett szobahőmérsékleten háromszoros nehézvíz felesleget adtak, majd a fázisok szétválasztása után Na_2CO_3 -on száradt a termék, végül a tisztítás desztillációval történt. A szintén folyadék halmazállapotú 1,2,3-triazol deuterálási folyamatának első lépéseként $0,5 \text{ cm}^3$ triazolt és $1,5 \text{ cm}^3$ nehézvizet ampullába mértem. Az elegyet tartalmazó lezárt ampullát 1 napig rázógéphez helyeztem, majd a két fázist rázótlöcsérben szétválasztottam, végül Na_2CO_3 -on szárítottam.

A szilárd halmazállapotú vegyületek (pirazol, imidazol, 1,2,4-triazol és a tetrazol) deuterálásakor kétnyakú csiszolatos gömblombikot használtam. Ennek egyik nyakához visszafolyó hűtőt csatlakoztattam kalcium-kloridos feltéttel, másik nyakához pedig csiszolatos csepegtető tölcser, ami szintén kalcium kloridos feltéttel volt lezárva. A csepegtető tölcser segítségével 3x-os mennyiségű nehézvíz felesleget adagoltam a lombikban lévő vegyülethez. Az elegyet 48 órán keresztül melegítettem. A deuterált vegyületeket vákuum szárítószekrényben kristályosítottam ki.

3.3.2. A spektrumok mérése

3.3.2.1. Infravörös spektrumok

A vizsgált vegyületek infravörös színeképeinek felvételére különböző típusú Fourier transzformációs Michelson interferométeres infravörös spektrométereket használtuk:

- FTIR Perkin –Elmer System 2000
- Shimadzu FTIR 3300
- ATT Mattson Genius 1

Az infravörös spektrumok felvétele során alkalmazott paraméterek a következők voltak:

- 400-4000 cm^{-1} hullámszám tartomány
- 2 cm^{-1} felbontás
- 512 scan

A pirrol és deuterált származékai infravörös spektrumát mind folyadék mind gőz halmazállapotban mértük. Az 1,2,3-triazol folyadék, valamint az 1D-1,2,3-triazol és 2D-1,2,3-triazol infravörös spektrumának mérésére folyadékküvetát használtam. A pirazol, imidazol, 1,2,4-triazol és a tetrazol valamint deuterált származékaik infravörös színeképét szilárd halmazállapotban, KBr-es pasztillába történő beágyazásos technika alkalmazásával mértem.

3.3.2.2. Raman színeképek felvétele

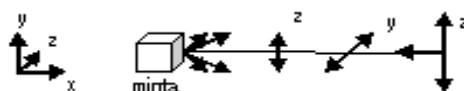
A pirrol, az 1D-deuteropirrol és a pentadeutero-pirrol Raman spektrumait Perkin Elmer 2000R típusú NIR-FT Raman berendezésen mérték. A pirazol, imidazol, triazolok és tetrazol valamint deuterált származékaik színeképeit Nicolet-FT-Raman 950 típusú spektrométeren vettem fel.

A Raman spektrumok felvétele során alkalmazott paraméterek a következők voltak:

- 200-3600 cm^{-1} hullámszám tartomány
- 2 cm^{-1} felbontás
- 512 scan
- 300 mW gerjesztő lézer teljesítmény
- 1064 nm hullámhosszú monokromatikus fény

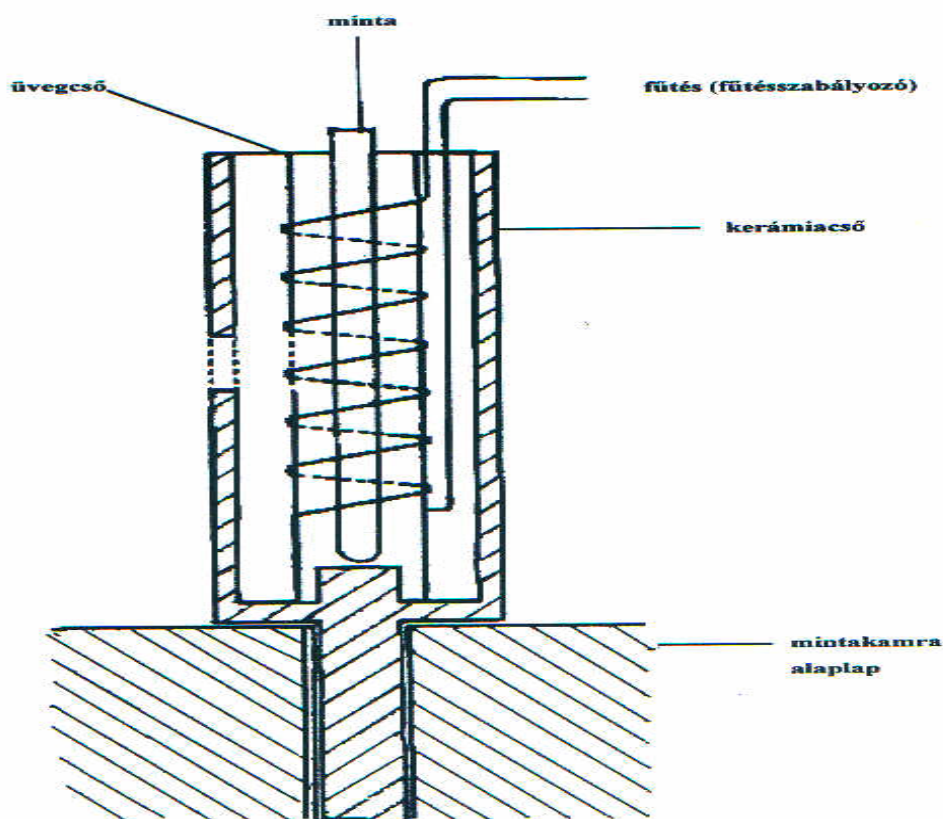
A vizsgált vegyületekről mind polarizált (merőleges és párhuzamos), mind normál Raman felvételek készültek. A pirrolról és az 1,2,3-triazolról folyadék halmazállapotban, míg a többi szilárd vegyületről szilárd és olvadék állapotban mértem a Raman spektrumot.

Ha polarizátort használunk, akkor a polarizátor polarizációs síkjának helyzetétől függően különböző színeképeket kapunk.



A lézersugár haladási iránya $-x$, polarizációs síkja z . A szórt fény haladási irányának tengelye x , a szórt fényt polarizátorral analizáljuk, amely egyszer a z polarizációt engedi át (I_z vagy I_{II}) aztán az y polarizációt (I_y vagy I_I). A depolarizációs arány: $\rho = I_y/I_z$. Ez a hányados a teljesen szimmetrikus specieshez tartozó rezgési módokra kisebb, mint $3/4$, minden más módhoz tartozó sávra $3/4$.

Az olvadék Raman spektrumokat a Fizikai Kémia Tanszéken kifejlesztett mintatartó segítségével mértük. Ennek vázlatos rajza a 3.3.1 ábrán látható. A minta tartó kapillárist üvegtokba (jóminőségű üvegcső) helyeztük. Az üvegcsőre fémspirált tekertünk, ezt a csőhöz, pl. vízüveggel hozzáragasztottuk. A fémspirált kis, változtatható feszültséggel fűtöttük (2-6 V). A mintatartó kapillárist teljesen megtöltöttük a vizsgált vegyülettel, majd fokozatosan melegíteni kezdtük a kapillárisban lévő anyagot. A kapilláris alsó felében lévő anyag megolvadt, míg a felette lévő rész szilárd maradt, megakadályozva ezzel azt, hogy a megolvadt rész a levegővel érintkezzen.



3.3.1 ábra. olvadék minták mérésére kifejlesztett mintatartó rajza

3.4. Számítások

3.4.1. Kvantumkémiai számítások

A vizsgált N-tartalamú ötagú heterociklusos vegyületek rezgési színeképei értelmezésének elősegítésére kvantumkémiai számításokat végeztem. A számításokhoz Gaussian 94 programcsomagot DFT módszerrel, Becke3P86 funkcionállal 6-311G** báziskészlettel alkalmaztam. [58]

Az első lépésben a vizsgált molekulák közelítő geometriai [45, 59, 60, 61, 62, 63, 64] paramétereiből (kötéstávolságok kötésszögek, atomok kapcsolódási sorrendje) kiindulva térszerkezetüket optimáltam, majd ehhez az energia minimumhoz tartozó potenciális energia függvényt a koordináták szerint kétszer differenciálva adódtak az erőállandók.

A kvantumkémiai számítások eredmény fájljai tartalmazzák a részünkre szükséges optimált geometriát, a rezgési erőteret, a számított rezgési frekvenciákat, a megfelelő rezgési mód szimmetria specieszét és az infravörös intenzitásokat.

3.4.2. Normálkoordináta analízis

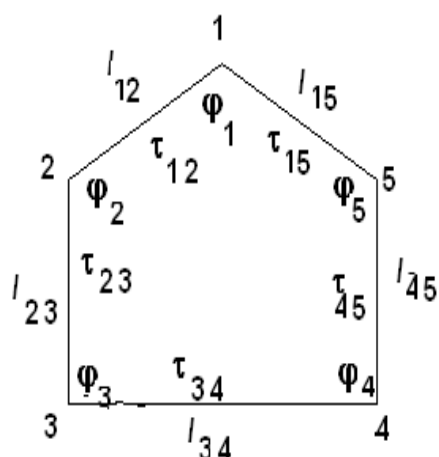
A *normálkoordináta analízis* alkalmazásával célom az volt, hogy a rezgési módok jellegét meghatározzam. Ehhez mindenképp előtte megfelelő koordinátákat kell kiválasztani, ezekkel a molekularezgések mozgásegyenleteit megoldani, majd a rezgési módok jellegét a bennük szereplő koordináták súlya alapján meghatározni.

A $3N-6$ számú független koordináta kiválasztásánál a következőket vettem figyelembe [65, 11]:

- Ha egy atom *centrumnak* tekinthető, azaz kettőnél több (k számú) atom csatlakozik hozzá, akkor a centrális atom körül felvehető független kötésszögek és azimutszögek együttes száma $2k-3$.
- Az n -atomos gyűrű esetében célszerű az n nyújtási koordinátát felvenni és $n-3$ síkbeli és $n-3$ torziós koordinátát. Síkgyűrű belső szögeinek összege állandó, ezért $n-1$ független

síkbeli deformációs koordináta vehető fel maximálisan. Öttagú gyűrűre az optimális koordináták az alábbiak (lásd 3.4.1. ábrát).

- a belső koordináták lineárkombinációjával új, bizonyos céloknak jobban megfelelő koordináták képezhetők. (lásd 3.4.1 táblázat)



1.4.1 ábra.

$\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_5$

$$l_{12} \quad \phi_{215} - a_1 * (\phi_{123} + \phi_{451}) + a_2 * (\phi_{234} + \phi_{345}) \varphi_2 -$$

$$l_{23} \quad b_1 * (\phi_{123} - \phi_{451}) + b_2 * (\phi_{345} - \phi_{234})$$

$$l_{34} \quad \tau_{2345} - a_1 * (\tau_{1234} + \tau_{3451}) + a_2 * (\tau_{4512} + \tau_{5123})$$

$$l_{45} \quad b_1 * (\tau_{3451} - \tau_{1234}) + b_2 * (\tau_{5123} - \tau_{4512})$$

$$l_{51}$$

3.4.1 táblázat:

Öttagú gyűrűk független belső koordinátái

$$a_1 = \cos 144^\circ, a_2 = \cos 72^\circ, b_1 = 1 - \cos 72^\circ, b_2 = \cos 72^\circ - \cos 144^\circ$$

A kvantumkémiai számítások eredményfájljából kiemelve az optimált térszerkezethez tartozó derékszögű atomi koordinátákat majd a definiált belső koordinátákat és az atomtömegeket használva számíthatjuk az inverz kinetikus energia mátrixot (**G** mátrix). A belső koordináták ilyen deformációja miatt a **G mátrixban** a nyújtás-nyújtás kölcsönhatási elemek mól/tömeg, a nyújtás-deformáció koordináták mól/tömeg/hosszúság, a deformáció-deformáció elemek mól/tömeg/hosszúság² dimenziójúak.

Az **F mátrix** (erőállandó mátrix), mely a potenciális energia tagokat tartalmazza, szintén megtalálható a kvantumkémiai számítások eredményfájljában. Az **F** elemeinek dimenziója nem

egységes: a nyújtás-nyújtás kölcsönhatási elemeket erő/hosszúság, a nyújtás-deformáció elemeké erő, a deformáció-deformáció elemeké erő×hosszúság.

A normálkoordináta analízis lépéseit az 1.5 fejezetben részletesen összefoglaltam. A skálázásnál használt skálafaktorokat a Függelékben helyeztem el (F.3.7-F.3.9 táblázat).

3.5. Az eredmények értékelése

3.5.1. Az optimált geometria

A kvantumkémiai számítások eredményeképpen megkapjuk az izolált molekula energia minimumához tartozó (r_e) optimált térszerkezetét. A számítások eredményeként kapott pirrol, imidazol, pirazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol és tetrazol molekulákon belüli kötőszögeket, torziós szögeket és kötéstávolságokat a 3.5.1. és 3.5.2 táblázatban foglaltam össze. A molekulák szerkezeti képletei és a vizsgált molekuláknak a szakirodalomban található, különböző módszerekkel kapott geometriai paramétereit tartalmazó táblázatokat a Függelékben (F.3.1-F.3.6 táblázatok, 5-10 old.)helyeztem el.

Az imidazol, a pirazol, az 1H-1,2,3 triazol, az 1H-1,2,4-triazol, az 1H és 2H-tetrazol molekulák a C_s pontcsoportba tartoznak, míg a pirrol, az 2H-1,2,3-triazol, valamint 4H-1,2,4-triazol magasabb szimmetriájuk miatt a C_{2v} -be.

3.5.1 táblázat: A vizsgált vegyületek B3P86/6-311G**kvantumkémiai módszerrel számított kötéstávolságai

Paraméter	Pirrol ^a	Imidazol	Pirazol	1H-1,2,3-Triazol	2H-1,2,3-Triazol	1H-1,2,4-Triazol	4H-1,2,4-Triazol	1H-Tetrazol	2H-Tetrazol
N(1)-N(2)			1,338	1,339	1,319	1,346	1,373	1,325	1,319
N(1)-C(2)	1,368	1,360	-						
C(2)-N(3)		1,309	-						
C(2)-C(3)	1,374								
N(2)-N(3)				1,294	1,319			1,248	1,319
N(3)-N(4)								1,341	1,301
N(2)-C(3)		-	1,326			1,358	1,362		
N(3)-C(4)		1,371	-	1,358	1,329				
N(4)-C(5)							1,362	1,287	1,350
C(3)-N(4)						1,315	1,362		
C(3)-C(4)	1,374	-	1,408						
C(4)-C(5)		1,368	1,376	1,370	1,401		1,362		
C(5)-N(1)		1,373	1,353	1,353	1,353	1,358		1,362	1,322
N(1)-H(6)	1,005	1,006	1,006	1,007		1,007		0,993	
N(2)-H(6)					1,007				1,009
N(4)-H(6)							1,006		
C(2)-H(7)	1,078	1,080	-						
C(3)-H(7)		-	1,080			1,0792	1,078		
C(3)-H(8)	1,079								
C(5)-H(7)								1,068	1,007

C(4)-H(7)				1,077	1,077				
C(4)-H(8)		1,079	1,078						
C(4)-H(9)	1,079								
C(5)-H(8)				1,076	1,077	1,0794	1,078		
C(5)-H(9)		1,077	1,078						
C(5)-H(10)	1,078								

A kötéstávolságok mértékegysége angström. Az atomok számozása a Függelékben található. ^a[33]

3.5.2 táblázat: A vizsgált vegyületek B3P86/6-311G**kvantumkémiai módszerrel számított vegyérték szögei

Paraméter	Pirrol ^a	Imidazol	Pirazol	1H-1,2,3-Triazol	2H-1,2,3-Triazol	1H-1,2,4-Triazol	4H-1,2,4-Triazol	1H-Tetrazol	2H-Tetrazol
N(1)-N(2)-N(3)				107,1	116,9			106,8	114,9
N(2)-N(3)-N(4)								111,4	105,5
N(1)-N(2)-C(3)			104,2			101,8	104,5		
N(1)-C(2)-N(3)		111,7							
N(1)-C(2)-C(3)	107,6								
N(1)-C(5)-N(4)								115,3	101,3
N(3)-N(4)-C(5)								105,7	106,2
C(2)-N(3)-C(4)		105,3							
C(2)-C(3)-C(4)	107,4								
C(2)-N(1)-C(5)	109,9								
N(2)-N(3)-C(4)					102,8				
N(2)-C(3)-C(4)			111,9	109,2					
N(2)-C(3)-N(4)						115,3	113,2		
N(3)-C(4)-C(5)		110,7		108,7	108,6				
N(4)-C(5)-N(1)						109,7	113,2	114,3	112,1
C(3)-N(4)-C(5)						102,6	104,5		
C(3)-C(4)-C(5)			104,4						
C(4)-C(5)-N(1)		105,0	106,7	103,8	108,5				
C(4)-N(1)-C(2)		107,3							
C(5)-N(1)-N(2)			113,1	110,9	103,4	110,5	104,5	101,2	
N(1)-C(2)-H(6)	125,0	126,6		119,3					
N(1)-N(2)-H(6)			118,9		121,5	119,9			122,7
N(2)-N(1)-H(6)								120,9	
N(1)-C(2)-H(7)	121,3								
N(2)-C(3)-H(7)		122,4	119,5			121,5			
N(3)-C(4)-H(7)				121,7	120,9				
N(3)-C(4)-H(8)		121,4							
C(2)-C(3)-H(8)	125,7								
N(4)-C(3)-H(7)						123,1	127,7		
N(4)-C(5)-H(8)						126,6	127,7		
N(4)-C(5)-H(7)								126,7	123,9
C(3)-N(4)-H(6)							123,7		
C(3)-C(4)-H(8)			128,3						
C(3)-C(4)-H(9)	125,7								
C(4)-C(5)-H(8)				133,4	130,4				
C(4)-C(5)-H(9)		132,7	131,9						
C(4)-C(5)-H(10)	121,3								

Az 3.5.2 táblázatban a feltüntetett vegyértékszögek fokokban vannak megadva. Az atomok számozása a

Függelékben található. ^a[33]

A táblázatból kitűnik:

- adott vegyületen belül, a nitrogén-nitrogén kötéstávolság attól függően változik, hogy a hidrogén melyik nitrogénen van. Legszembetűnőbb ez a különbség az 1H-tetrazol és 2H-tetrazol esetében $7,1 \times 10^{-2}$ Å, az 1H-1,2,3-triazol és a 2H-1,2,3-triazolnál ez a különbség $2,5 \times 10^{-2}$ Å, az 1,2,4-triazolok között ez az érték $2,7 \times 10^{-2}$ Å.
- a vizsgált vegyületekben a szén-szén távolság kb. 1.37 Å, kivéve a 2H-1,2,3-triazolt és a pirazolt, mely vegyületekben az említett kötéstávolság 1.4 Å-nál nagyobb kötéstávolság is előfordul
- a nitrogén-hidrogén kötések rövidebbek, mint a szén-hidrogén kötések, a legkisebb N-H kötéstávolság az 1H-tetrazolé. Ez a nitrogén nagy elektronegativitásával magyarázható.

A szakirodalomban található, a vizsgált vegyületek geometriai paramétereire vonatkozó adatokat elektron [66, 67], röntgen [68, 69, 70] és neutrodiffrakciós [71], valamint mikrohullámú spektroszkópiái [72, 73] mérésekből kapták.

A mérések mellett mind szemiepirikus, mind ab initio kvantumkémiai számítások készültek a vizsgált vegyületek geometriai paramétereinek és meghatározásának céljából. A Hartree-Fock [42, 74, 75, 76] számításokat többféle báziskészlettel készítették (6-31G, 6-31G**, 6-311G**). Az elektron korreláció figyelembe vétele céljából a vizsgált vegyületekre [72] MP2*, CNDO, MP4, QCIDS, és sűrűség funkcionál módszereket használtak.

A kvantumkémiai számítások értékelésénél figyelembe kell venni, hogy ezek izolált molekulákra, míg a mérések a reális, tehát az intermolekuláris kölcsönhatásokkal torzított molekulahalmazokra vonatkoznak. A kapott kötéstávolságokat és szögeket a kísérleti eredményekkel összevetve a sűrűség funkcionál elmélettel [78] számított geometria áll legközelebb a kísérleti értékekhez. Összehasonlítva a DFT módszerrel számított és a mért MW adatokat, megállapíthatjuk, hogy a BeckeLYP-el a gyűrűben lévő atomok közötti kötéstávolságok közelebb álltak a kísérleti értékekhez, mint a Becke3P86-os esetén. Viszont a gyűrűbeli és az XYH (X, Y-CN) kötőszögek esetében a Becke3P86 számítási módszer alkalmazása a célravezető, ha a kísérleti értékekhez közelálló adatokat akarunk kapni. A szemiepirikus módszerekkel számolt N-H kötés hosszabbnak, az ab initio számítások eredményeként kapott kötéstávolság pedig rövidebbnek adódott, mint a kísérleti értékek [77].

3.5.2. Molekulaenergia és tautomerizáció

A vizsgált triazol és tetrazol vegyületek több tautomer formában léteznek. Az irodalomban számos kísérleti munka és kvantumkémiai számítás eredményeit találhatjuk arra vonatkozóan, adott körülmények között melyik a stabilabb forma.

Az 1,2,3-triazol 1H-1,2,3-triazol és 2H-1,2,3-triazol formában létezhet. Az 1H forma szimmetriája C_s , míg a 2H-é C_{2v} . Törnkvist [46] az 1,2,3-triazol egyensúlyi geometriáját vizsgálta. A molekulák geometriájának meghatározására kvantumkémiai számításokat végzett, az MP2/6-31G* módszert alkalmazta. Számításai eredményéből megállapította, hogy a 2H-forma stabilabb, mint az 1H, mivel a 2H-1,2,3-triazol energiájára alacsonyabb értéket kapott. A 2H-1,2,3-triazol számított dipólusmomentuma az 1H-1,2,3-triazolénál nagyobb, ez összhangban van a kísérleti értékekkel. Meghatározta a C-N nyújtási erőállandót, melyet az 1H-triazolnál 7,904 mdyn/Å -nek, míg a 2H formáét 7,54 mdyn/Å -nek találta. Az 1H-1,2,3-triazol C-C nyújtási erőállandója 7,912 mdyn/Å a 2H-1,2,3-triazolé pedig 7,297 mdyn/Å. Ezek az értékek azt mutatják, hogy az 1H formában a szén-szén kötés kettős kötés jellegű, míg a másik tautomer formában ez az egyes és kettes kötés között van.

Erre a megállapításra jutott M. H. Palmer [50] is, aki UV spektrumok felvétele és ab initio számítások segítségével megállapította, hogy gőzfázisban a 2H-1,2,3-triazol stabilabb konformer, míg az 1,2,4-triazol molekula esetében általában az 1H-1,2,4-triazol fordul gyakrabban elő.

M. Yanez [79] STO-3G, HF/3-21G, és HF/6-31G módszerrel, bázisskészlettel végzett kvantumkémiai számításai alapján az 1H-1,2,4-triazol gőzfázisban gyakrabban fordul elő, mint a 4H-1,2,4-triazol, mely inkább oldatban stabilabb.

Faniran [80] megfigyelései szerint az 1,2,4-triazol rácsrezgései nagyon érzékenyek a hőmérséklet változására. A vizsgált vegyület szinképében a 40 cm^{-1} frekvencia értéknél látható sáv szobahőmérséklettől alacsonyabb hőmérsékletig haladva egyre intenzívebbé válik.

A Borello [44] által felvett gőzfázisú spektrumban öt. C-típusú sáv található. Ez az 1H forma előfordulását bizonyítja, mivel a 2H-1,2,3-triazolnak két síkra merőleges IR aktív rezgési módja van, míg az 1H-1,2,3-triazol C_s szimmetriájának következtében öt van.

Bertgrup [45] gőzfázisú elektrondiffrakciós és mikrohullámú spektroszkópiai méréseket valamint ab initio számításokat végzett. Beszámolt arról, hogy Hartree-Fock SCF DZ bázissal végzett számításai alapján a 2H-1,2,3-triazol a stabilabb vegyület, mivel a két tautomer forma közötti energia különbség $\Delta E_{1H \Rightarrow 2H} = -14,7\text{ kJ/mol}$. Különbséget figyelt meg a gáz és kristály fázisú 2H-triazol gyűrű szerkezete között, melyet azzal magyarázott, hogy az alkalmazott

kvantumkémiai módszer nem elég rugalmas ahhoz, hogy megfelelően leírja a delokalizált π rendszert.

Törnkvist [46] számításai alapján nem lehet kizárni azt a lehetőséget, hogy mindkét forma egyszerre van jelen, mivel a 2H formára jellemző frekvenciák nagyon közel, vagy esetleg ugyanannál az értéknél jelennek meg, mint a másik tautomer formáé. Törnkvist azzal magyarázza a Borello és Betgrup eredményei közti különbséget, hogy a Borello által használt anyag kismennyiségű vizet tartalmazott, és a víz jelenléte nagymértékben befolyásolja a két forma közötti egyensúlyt.

A két lehetséges tetrazol izomer közül a számítások [80] alapján a gőzfázisban a 2H-tetrazol, míg oldószerben az 1H-tetrazol a gyakrabban előforduló forma. A megfigyelt jelenség az 1H tetrazol nagyobb polarizálhatóságával magyarázható.

Ultraibolya spektrumok [81] és kvantumkémiai számítások alapján a lehetséges triazol és tetrazol konformerek közül a legstabilabbak a következő molekulák: 2H-1,2,3-triazol, 1H-1,2,4-triazol és 2H-tetrazol.

Az 3.5.3. táblázatban összefoglaltam a Becke3P86 DFT/6-311G** kvantumkémiai számításokkal kapott molekula energiákat. A táblázat tartalmazza a vizsgált triazol és tetrazol molekulák r_e egyensúlyi geometriához és a zéruspont energiával korrigált r_0 geometriához tartozó molekula energia értékeket. Az r_0 -hoz tartozó energia értékek a rezgési alapállapothoz tartoznak, így jobban tükrözik a tényleges viszonyokat. A számított energia adatok alapján az 1H-1,2,3-triazol, a 4H-1,2,4-triazol és az 1H-tetrazol a legstabilabb konformer. Az energia különbség a tetrazol tautomerek között kisebb, mint a triazolok esetében.

3.5.3. táblázat : Számított molekula energiák (kJ/mol)				
Molekula	E_e (r_e energia)	E_0 (r_0 energia)	ΔE_e	ΔE_0
1H-1,2,3triazol^a	-637815,73	-637659,78	$E_{2H}-E_{1H} = -20,80$	$E_{2H}-E_{1H} = -18,67$
2H-1,2,3triazol ^a	-637836,53	-637578,45		
1H-1,2,3triazol ^b	-631217,00		$E_{2H}-E_{1H} = -14,72$	
2H-1,2,3triazol ^b	-631231,72			
1H-1,2,4triazol ^a	-637888,19	-637730,14	$E_{1H}-E_{4H} = -29,78$	$E_{1H}-E_{4H} = -22,31$
4H-1,2,4triazol^a	-637858,41	-637707,83		
1H-1,2,4triazol ^c	-632228,14		$E_{1H}-E_{4H} = -28,22$	
4H-1,2,4triazol ^c	-632199,92			
1H-tetrazol^a	-679900,71	-679776,32	$E_{2H}-E_{1H} = -13,30$	$E_{1H}-E_{4H} = -11,51$

2H-tetrazol ^a	-679914,01	-679787,83		
1H-tetrazol ^c	-674103,52		E _{2H} -E _{1H} = -7,06	
2H-tetrazol ^c	-674110,58			

^a saját munka Becke 3P86/6-311G**, ^b Ref[66] HF/DZ, ^c Ref [80] HF/6-316**/6-31G

3.5.3. Rezgési erőállandók

A kvantumkémia számítások eredmény fájlja tartalmazza a rezgési erőállandók mátrixát derékszögű koordinátákban, hartree/bohr² egységekben. Az erőállandókat kémiaiailag jobban értelmezhető, belső koordináta rendszerbe áttranszformáltuk, a szokásos mértékegységeket alkalmazva melyek a következők: 10² Nm⁻¹ nyújtás-nyújtás, 10⁻¹⁰ N nyújtás-deformáció és 10⁻¹⁸ Nm deformáció-deformáció esetében. A számított erőállandóknak a kísérleti frekvenciákhoz való illesztéséhez skálafaktorokat használunk.

Az erőállandók nagyon érzékenyek a vizsgált N-heterociklusos öttagú gyűrű elektronszerkezetének a változására (lásd 3.5.4 táblázat):

3.5.4 táblázat : A vizsgált molekulák gyűrűinek skálázott erőállandói (10 ² Nm ⁻¹ , 10 ⁻¹⁸ Nm)									
Belső koordináták	Pir-rol ^a	Pira-zol	Imida-zol	1H-1,2,3-triazol	2H-1,2,3-triazol	1H-1,2,4-triazol	4H-1,2,4-triazol	1H-tetrazol	2H-tetrazol
R ₁₂	5,832	6,277	5,876	5,285	6,634	5,734	4,775	5,506	6,635
R ₂₃	6,462	7,705	7,313	7,120	6,334	7,430	7,919	7,499	6,019
R ₃₄	5,204	6,129	5,415	5,918	7,172	6,010	6,308	5,016	7,173
R ₄₅	6,462	7,248	6,640	7,010	5,930	7,570	6,308	7,945	6,279
R ₅₁	5,832	6,949	5,731	6,674	7,172	6,565	7,919	7,055	7,628
φ ₂₁₅ -a ₁ *(φ ₁₂₃ +φ ₄₅₁) +a ₂ *(φ ₂₃₄ +φ ₃₄₅)	1,672	1,893	1,843	1,937	1,834	2,105	1,816	2,066	2,071
b ₁ *(φ ₁₂₃ -b ₄₅₁)+ b ₂ *(φ ₃₄₅ -φ ₂₃₄)	1,512	1,700	1,674	1,755	1,756	1,951	1,699	1,999	2,064
τ ₂₃₄₅ - a ₁ *(τ ₁₂₃₄ +τ ₃₄₅₁) +a ₂ *(τ ₄₅₁₂ +τ ₅₁₂₃)	0,444	0,504	0,469	0,442	0,508	0,460	0,411	0,350	0,386
b ₁ *(τ ₃₄₅₁ -τ ₁₂₃₄) +b ₂ *(τ ₅₁₂₃ -τ ₄₅₁₂)	0,565	0,475	0,522	0,481	0,496	0,489	0,528	0,436	0,359
a ₁ = cos 144°, a ₂ = cos 72°					b ₁ = 1 – cos 72°		b ₂ = cos 72° - cos 144°		

R: kötéstávolság, φ vegyértékszög, τ torziós szög. ^a[32]

A táblázat alapján elmondható:

- A pirrolhoz képest egy, két vagy három nitrogén bevitele a gyűrűbe az erőállandók jelentős növekedését vonja maga után mind a kötéstávolságok mind a kötésszögek esetében.
- Ellentétes tendencia figyelhető meg a torziós szögeket jellemző erőállandóknál, melyek értékei csökkennek, a legkisebb értékek a négy nitrogént tartalmazó tetrazol molekula esetében kaptunk.
- Nagymértékben befolyásolja az erőállandókat a hidrogének pozíciója, nevezetesen az, hogy melyik nitrogénen (triazolok és tetrazol) helyezkednek el. Ez különösen szembeutó az 1,2,3-triazolnál és a tetrazolnál. Annak a nitrogénnek, amelyiken a hidrogén elhelyezkedik a szomszédaival való kötését jellemző nyújtási erőállandója lecsökken.

3.5.4. Rezgési frekvenciák

A pirazol, az imidazol, az 1H-1,2,3-triazol, az 1H-1,2,4-triazol, az 1H-tetrazol és a 2H-tetrazol *szimmetriája* C_s , a pirrol, 2H-1,2,3-triazol és a 4H-1,2,4-triazol a C_{2v} pontcsoportba tartoznak.

Mivel sík molekulák, 2N-3 síkbeli és N-3 síkra merőleges rezgési módjuk van. Ezek közül jellegzetes csoportrezgések az NH és a CH csoportok vegyértékrezgései. A 3.5.5. táblázat mutatja be a rezgési módok megoszlását.

3.5.5 Táblázat	A vizsgált molekulák rezgési módjainak száma					
Rezgési módok száma	Pirrol	Imidazol	Pirazol	1,2,3-triazol	1,2,4-triazol	Tetrazol
Síkbeli	17	15	15	13	13	11
Merőleges	7	6	6	5	5	4
ν_{CH}	4	3	3	2	2	1
ν_{NH}	1	1	1	1	1	1

3.5.4.1. Síkbeli rezgési módok

3.5.4.1.1. CH és NH vegyértékrezgések

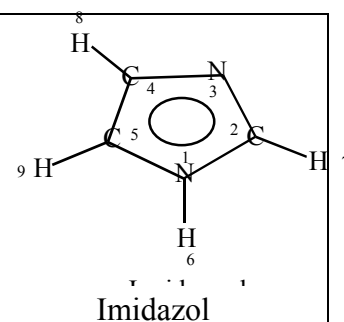
Az általam vizsgált N-tartalmú ötagú heterociklusos vegyületek **infravörös spektrumára** jellemző, hogy 2500 és 3400 cm^{-1} között kiterjedt sávrendszer jelenik meg, mely a kialakuló intra- és intermolekuláris hidrogénkötések következménye. Az infravörös spektrum intenzitása a rezgés közben fellépő dipólusmomentum változástól függ. Az asszociáció dipólusmomentum növekedésével járt, ezért az ilyen rezgési módokhoz tartozó sávok rendkívül intenzívek. Az asszociáció a monomer molekula csoportfrekvenciáinak csökkenését, a sávok kiszélesedését és intenzitás-növekedését idézi elő.

A kialakuló hidrogénkötések következtében az infravörös színekben megjelenő széles sávrendszer által elfedett sávok azonosítását kétféleképpen valósíthatjuk meg:

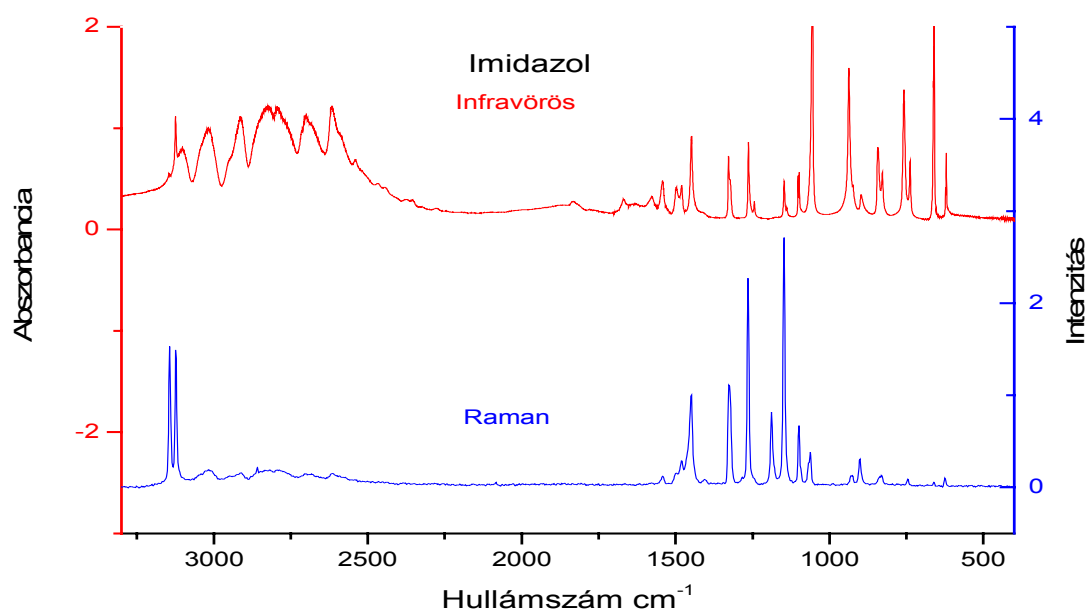
- **Raman spektrumok felvételével:**

A Raman spektrumban az intenzitás a polarizálhatósági tenzor elemeinek a változásától függ. A hidrogénkötéses szerkezeti elemek a Raman spektrumban nem adnak erős sávokat. Ez lehetővé teszi, hogy az asszociációs sávok által az infravörös színekben elfedett sávok a Raman spektrumban jól észlelhetők legyenek.

Az 3.5.1 ábrán az imidazol infravörös és Raman spektruma látható, melyből kitűnik, hogy az imidazol infravörös spektrumát széles több maximumos sávrendszer jellemzi a 3400-2500 cm^{-1} frekvencia tartományban, míg a Raman spektrumban 3141 és 3122 cm^{-1} frekvenciánál két éles csúcs jelenik meg, melyet a vizsgált molekula CH vegyértékrezgéseikhez rendelhetők.



Megállapíthatjuk hogy a Raman spektrumban a kölcsönhatástól mentes sávok viszonylag intenzívebbek, mint a kölcsönhatásosak (pl ν_{CH} sávok).

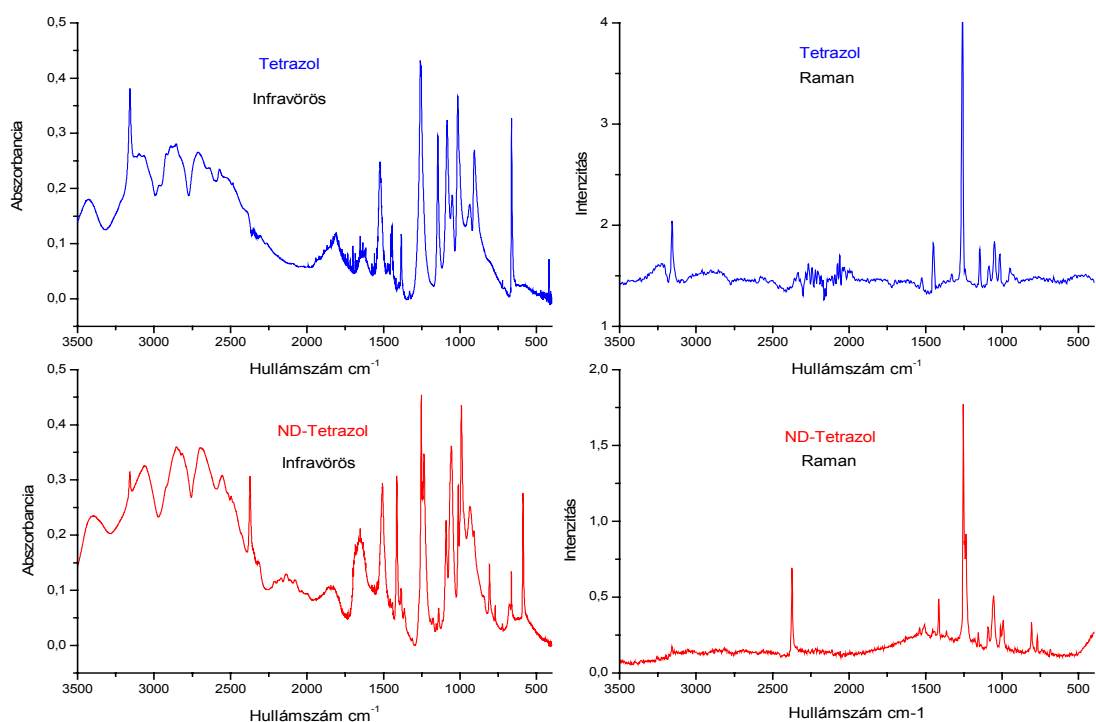


3.5.1 ábra. Az imidazol infravörös és Raman spektruma

Az összes általam vizsgált vegyület infravörös színeképére jellemző az említett széles sávrendszer a nagyobb frekvenciájú tartományokban. Azért az imidazol színeképét emeltem ki, mert az imidazol az a vegyület, mely vizsgálataim szerint leginkább hajlamos a hidrogén kötések kialakítására. A pirrol, a pirazol, a triazolok és a tetrazol általam felvett infravörös és Raman spektrumait a Függelékben (F.3.1-F.3.8 ábrák, 2-4 old.) gyűjtöttem össze.

- **Deuterálással**

Deutero vegyületek előállításával az alapvegyületekben kialakuló $\text{NH}\cdots\text{N}$ kölcsönhatások csökkennek, így a deutero vegyületek színeképében kevesebb sáv jelenik meg, és a jelhozzárendelés egyszerűbbé válik. A deuterálás következtében a NH vegyértékrezgések frekvenciái eltolódtak. Így például a tetrazol νNH -ja az infravörös spektrumban 3447 cm^{-1} -nél látható, míg a deutero-tetrazol esetében a ND vegyértékrezgéshez rendelhető sáv 2552 cm^{-1} -nél jelenik meg.



3.5.2 ábra. A tetrazol és a deuterotetrazol infravörös és Raman spektrumai

A deuterált vegyületekről felvett spektrumok alapján kitűnik, hogy a deuterálás nem volt sem teljesen végbemenő, sem szelektív folyamat, ellenben egyensúlyra vezetett. Ezért csak részben könnyítette meg a spektrumok értékelését, mivel nem az összes hidrogén cserélődött le deutériumra, így a deuterovegyületek spektrumaiban az asszociációs sávok ugyanúgy megtalálhatóak, mint az alapvegyületek spektrumaiban, igaz kisebb intenzitással

Deuterálás során a vizsgált vegyületekben az egyes tömegszámú hidrogént (^1H) kettes tömegszámú deutériumra (^2H) cseréljük ki, így a hidrogén atomtömege duplázódik, ami a vizsgált vegyületek rezgési spektrumaiban jelentős változást von maga után.

A disszertációm első fejezetében ismertettem, hogy a rezgési frekvenciákat megkapjuk a sajátérték egyenletet kell megoldanunk:

$$|\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{E}| = 0$$

Ahol az \mathbf{F} az erőállandó mátrix, az \mathbf{E} egység mátrix, míg a λ frekvenciákat tartalmazza ($\lambda = 4\pi^2\nu^2$), \mathbf{G} a kinetikus energia mátrix érzékeny az izotóphelyettesítésre, hisz a \mathbf{G} a geometriai paraméterek mellett, a vizsgált molekula atomjainak a tömegeit is tartalmazza. A leírtak alapján, a deuterálás következtében a \mathbf{G} mátrix egyes diagonális elemeinek számértéke csökken. Így a XD vegyértékrezgésre jellemző frekvencia közelítőleg $\sqrt{1/2}$ -szerese lesz az XH nyújtási frekvenciának.

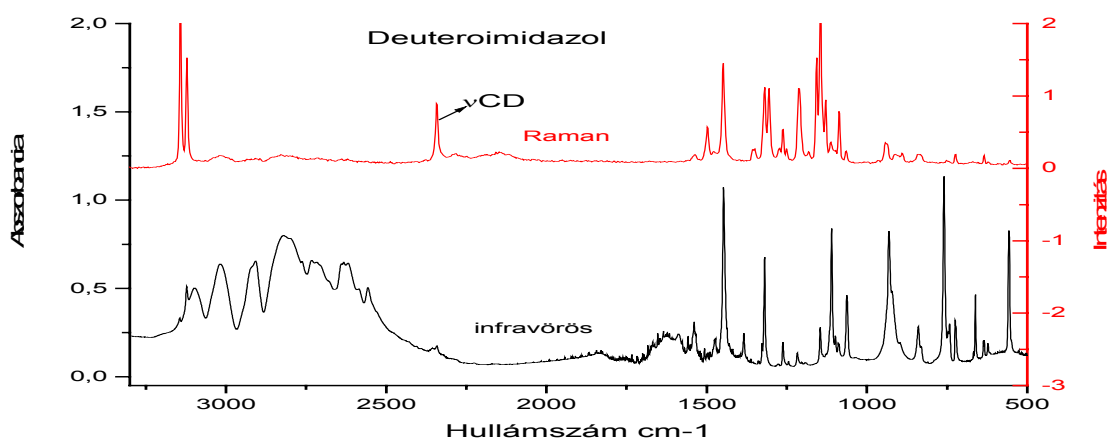
A mért spektrumokból levont következtetéseket támasztják alá a kvantumkémiai számítások, miszerint a vizsgált molekulák νNH rezgési frekvenciára $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, míg deuteroszármazékaik νND frekvenciáira $2600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ közötti értékek adódnak. A N-tartalmú öttagú heterociklusos vegyületek CH vegyértékrezgései a $3100\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ frekvenciatartományban találhatók (lásd 3.5.6.táblázat).

3.5.6 táblázat:

A vizsgált molekulák és deuterio származékaik $\nu\text{NH(D)}$, $\nu\text{CH(D)}$ frekvenciái cm^{-1}

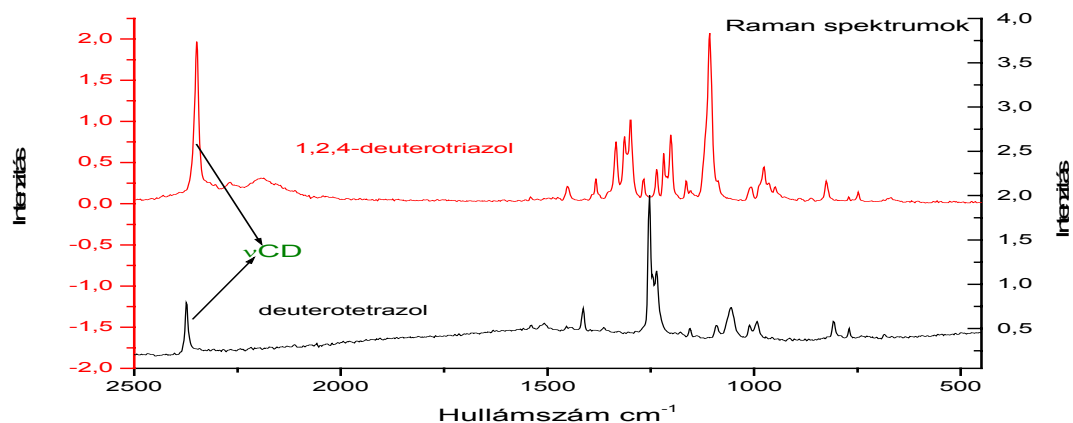
Rezgési mód	Pirrol	d ₁ -pirrol	d ₅ -pirrol	Pira-zol	d-pi-razol	Imid-azol	d-imid-azol	1,2,3-triazol	d-1,2,3-triazol	1,2,4-triazol	d-1,2,4-triazol	tetra-zol	d-tet-razol
νNH	3530			3447		3517		3490 ⁽²⁾ 3446 ⁽¹⁾		3490 ⁽⁴⁾ 3446 ⁽¹⁾		3447	
νND		2593			2535		2583		2470 ⁽²⁾ 2413 ⁽¹⁾		2566 ⁽⁴⁾ 2536 ⁽¹⁾		2537
νCH	3134 3114	3134 3114		3150 3131 3116	3150 3131 3116	3145 3117 3115	3145 3117 3115	3142 ⁽²⁾ 3144 ⁽¹⁾ 3124 ⁽¹⁾	3142 ⁽²⁾ 3145 ⁽¹⁾ 3124 ⁽¹⁾	3139 ⁽⁴⁾ 3135 ⁽⁴⁾ 3108 ⁽¹⁾ 3101 ⁽¹⁾	3139 ⁽⁴⁾ 3135 ⁽⁴⁾ 3108 ⁽¹⁾ 3101 ⁽¹⁾	3102	3102
νCD		2339 2304			2351		2342		2378		2348		2374

A deuterioimidazol Raman spektrumában 2342 cm^{-1} frekvenciaértéknél éles sáv jelenik meg (3.5.3 ábra.). Josien [38] a deuterioimidazol gőz infravörös szinképében ebben a tartományban a νCD rezgési mód sávját találta. Cordes és Walter [39] a tetradeuterio-imidazol molekulánál hasonló jelenségről számoltak be.



3.5.3 ábra. A deuterioimidazol infravörös és Raman spektruma

Az 1,2,4-deutero-triazol Raman spektrumában 2348 cm^{-1} -nél éles sáv jelenik meg, melyről Bellocq [38] is beszámol. Hasonló a helyzet a deuterotetrazol Raman spektrumában megjelenő 2374 cm^{-1} -es vállal (3.5.4 ábra.).



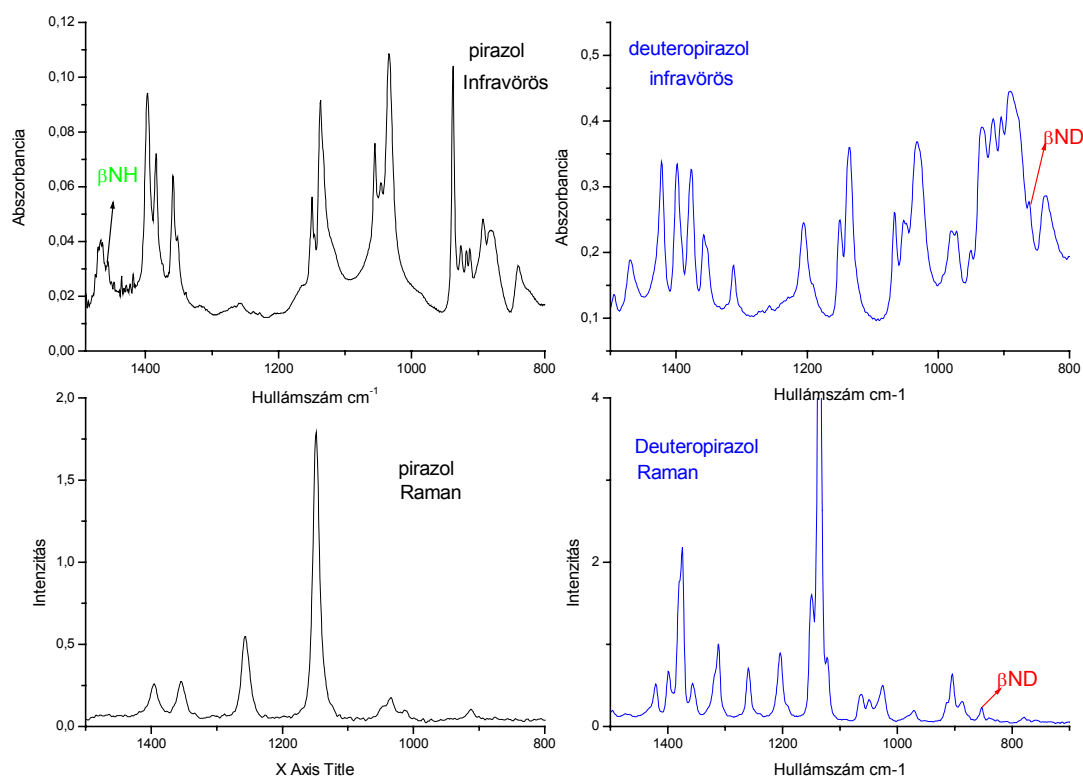
3.5.4 ábra. Az 1,2,4-deuterotriazol és a deuterotetrazol Raman spektrumának részlete

Mindezekből arra következtettem, hogy a vizsgált molekuláknak nemcsak a nitrogénjén lévő hidrogénje, hanem szénen lévő hidrogénje a deuterálás folyamán szintén lecserélődött deutériumra. Ennek az oka, hogy a magnitrogének –M elektron effektusai a CH kötések felazítják, ami négy magnitrogén esetében már különösen jelentős. A C-atomok töltései erősen pozitívak (pl az 1H-tetrazol esetében $q_c=0,228$).

3.5.4.1.2. Az NH és a CH síkbeli deformációs rezgési módjai

Az NH síkbeli deformációs rezgési módokhoz (β_{NH}) rendelhető sávok a színekben $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ frekvencia tartományban találhatók. A kvantumkémiai számítások alapján elmondható hogy nem csoportrezgés, mivel erős keveredést mutat mind a CH síkbeli deformációval, mind a gyűrű vegyértéknyújtásával és síkbeli deformációival.

A vizsgált vegyületek deutero származékainak β_{ND} rezgési módjaként azonosítható sávok az infravörös és Raman színekben $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ tartományában találhatók.



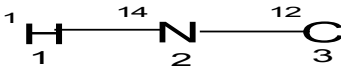
3.5.5 ábra. : A pirazol és a deuteropirazol infravörös és Raman spektrumának részlete

Különösnek találtuk, hogy a deuterovegyületek β_{ND} illetve β_{CD} rezgési módjához tartozó frekvencia érték mintegy a kétharmada az alapvegyületek megfelelő síkbeli deformációs rezgési frekvenciáénak. Ezért a következő modellszámítást végeztük el [83].

A számunkra érdekes G mátrix eleme $\phi\phi$ a következő egyenlettel jellemezhető:

$$G_{\phi\phi} = \rho_{1,2}^2 \mu_1 + \rho_{2,3}^2 \mu_3 + \left(3\rho_{1,2}^2 + 3\rho_{2,3}^2 + 2\rho_{1,2}\rho_{2,3} \right) \mu_2 \quad (3.5.1)$$

Ahol a ρ a kitérés koordináta és $1/r$ -rel egyenlő (r a kötéstávolság), μ pedig az atomtömeg reciproka ($1/m$)

Behelyettesítve a  a következőt kapjuk:

$$G_{\phi\phi} = \left(\frac{1}{1,000} \right)^2 \frac{1}{1} + \left(\frac{1}{1,370} \right)^2 \frac{1}{12} + \left(3 \left(\frac{1}{1,000} \right)^2 + 3 \left(\frac{1}{1,370} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{1,000} \right) \left(\frac{1}{1,370} \right) \right) \frac{1}{14} = \underline{1,37}$$

Deuterálás hatására a $G_{\phi\phi}$ így változik:

$$G_{\phi\phi} = \left(\frac{1}{1,000} \right)^2 \frac{1}{2} + \left(\frac{1}{1,370} \right)^2 \frac{1}{12} + \left(3 \left(\frac{1}{1,000} \right)^2 + 3 \left(\frac{1}{1,370} \right)^2 + 2 \left(\frac{1}{1,000} \right) \left(\frac{1}{1,370} \right) \right) \frac{1}{14} = \underline{0,87}$$

A számítások tehát alátámasztották jelhozzárendelésünk helyességét, mivel:

$$\frac{\nu_D}{\nu_H} \approx \sqrt{\frac{G_{\phi\phi D}}{G_{\phi\phi H}}} = \sqrt{\frac{0,87}{1,37}} = \sqrt{0,635} = 0,80$$

A CH kötés síkbeli deformációja a vizsgált molekulák színeképeiben az 1500-900 cm⁻¹ tartományban jelenik meg. Ezekben a rezgésekben mintegy 30-60%-ban vesz részt a CH deformáció, emellett a gyűrű vegyértéknyújtásai és síkbeli deformációs koordinátái és az NH síkbeli deformáció is szerepet játszik benne.

A vizsgált vegyületek és deuteró származékaik mért és számított frekvenciáit összefoglaló táblázatokat a Függelékben helyeztem el (F.3.10-F.3.20. táblázat, 14-24 old).

3.5.4.1.3 A gyűrű vegyértékrezgései és síkbeli deformációs rezgési módjai

A kvantumkémia számítások alapján a gyűrű vegyértékrezgéséről és síkbeli deformációs rezgési módjáról elmondható hogy nem csoportrezgések, mivel erős keveredést mutatnak mind egymással mind az NH, mind a CH síkbeli deformációs módjaival.

Példaként az imidazol molekulára kapott mért és számított frekvenciákat, tartalmazó táblázatot (3.5.5.) emelném ki.

3.5.5. táblázat

Az imidazol kísérleti és számított alapfrekvenciái (cm⁻¹)

	Kísérleti frekvenciák										Számított frekvenciák			PED (%)			
	Infravörös					Raman					Hozzá- rendelés ^c	HF/ 4- 21G ^e	HF/ 6-31 ++G* ^f	B3P86/ 6-311 G** ^c	B3P86/6- 311G** ^c		
	Mát- rix ^a	Szi- lárd ^b	Szi- lárd ^c	Vizes oldat ^b	Gőz ^b	Szi- lárd ^d	Szi- lárd ^c	Olva- dék ^c	Vizes oldat ^d								
A'	3504	2800	3517	-	3518	3430	-	-	-	3517	3518	3928	3517	vNH99			
	-	3145	3146	3156	3160	-	3143	3144	3160	3143	3161	3458	3145	vCH98			
	-	3125	3124	3131	3135	3128	3123	3123	3133	3123	3133	3429	3117	vCH99			
	-	3125	3101	3131	3135	3110	3110	3110	3060	3110	3083	3428	3115	vCH99			
	1518	1541	1448	1532	1530	1495	1448	1449p	1490	1448	1545	1730	1441	vrg61	βCH21	βNH15	
	1480	1448	-	1485	1480	1445	1404	1404	1430p	1404	1474	1652	1395	vrg57	βCH38		
	1412	1329	1328	1428	1405	1325	1326	1326p	1328p	1328	1397	1578	1342	vrg49	βrg12	βNH35	
	1404	1263	1263	1328	1330	1260	1265	1261p	1260p	1265	1334	1497	1270	vrg63	βCH30		
	1325	1146	-	1259	1260	1144	1188	1186p	1160p	1188	1259	1404	1182	vrg16	βCH79		
	1252	1104	1098	1160	-	1098	1100	1099	1135p	1098	1145	1250	1086	vrg94			
	1125	1060	1058	1135	1127	1050	1062	1064	1065	1062	1132	1231	1061	vrg40	βCH43	βNH14	
	1074	-	-	1094	1074	-	-	1013	-	1013	1083	1183	1015	vrg47	βCH22	βNH23	
	1056	-	-	1067	1055	-	988	981	-	988	1059	1153	1001	vrg47	βrg12	βCH37	
	900	938	923	865	890	930	924	928	935	923	926	1018	909	βrg83	βCH15		
A''	850	837	831	914	930	868	833	837	860	831	853	998	808	γCH90			
	810	760	758	842	809	753	-	-	750	758	806	967	758	γCH100			
	732	-	-	757	723	-	-	674dp	-	674	729	836	679	γCH99			
	662	660	661	666	668	655	-	663dp	-	663	659	727	661	γrg97			
	636	624	621	620	626	626	-	-	620	621	635	686	627	γrg85			
	545	-	-	-	513	-	-	538	-	538	514	561	520	γrg12	γNH88		

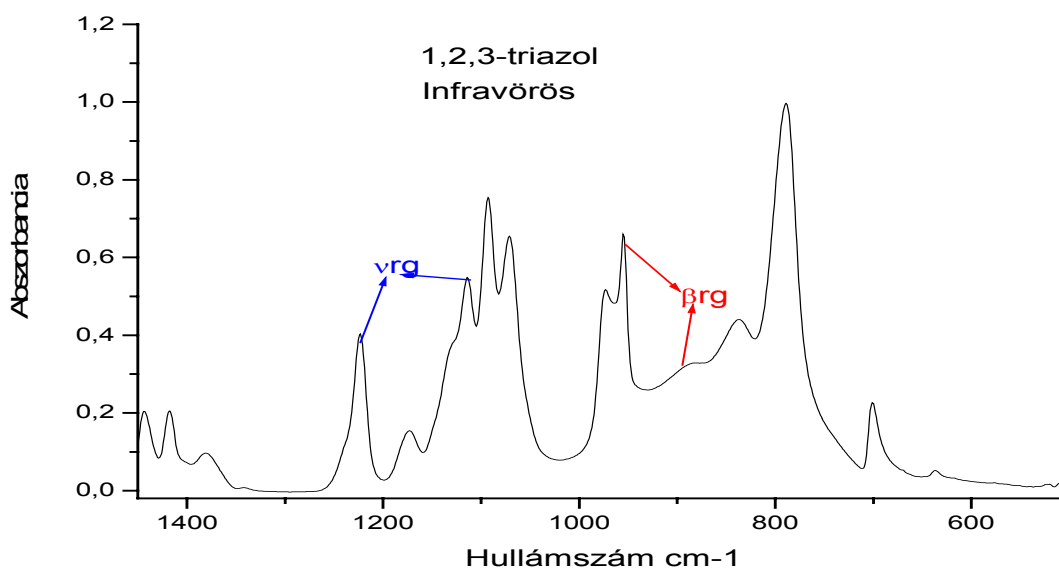
⇒ átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 8,89 cm⁻¹, ⇒ átlagos relatív eltérés: 0,98 %

p: polarizált, dp:depolarizált, v:vegyértéknyújtás, γ:merőleges deformáció, β:síkbeli deformáció, rg:gyűrű

^aRef. [35], ^b Ref. [38], ^csaját munka, ^d Ref.[40], ^e Ref. [42], ^f Ref. [43], nemskálázott

A gyűrű vegyértékrezgésekhez rendelhető sávok a vizsgált vegyületek szinképében az 1000-1500 cm^{-1} tartományban találhatók. A 3.5.6 ábrán az 1,2,3-triazolnak néhány gyűrűvegyértékrezgését (ν_{rg}) jelöltem meg, melyek az infravörös spektrumban szép éles sávokként jelennek meg.

A szinkép 800-900 cm^{-1} tartományában lévő sávok a vizsgált vegyületek gyűrű síkbeli deformációs rezgéseire (β_{rg}) rendelhetők. (lásd 3.5.6 ábra.)



3.5.6. ábra. Az 1,2,3-triazol infravörös spektrumának részlete

3.5.4.2. Merőleges rezgési módok

A N-tartalmú öttagú heterociklusos vegyületek merőleges deformációs rezgéseire jellemző sávok, az 1000 cm^{-1} alatti tartományban találhatók az infravörös és Raman szinképekben.

Az NH merőleges deformációs rezgéshez rendelhető sávokra az 450-600 cm^{-1} frekvenciatartomány jellemző. A CH merőleges deformációs rezgések a 700-900 cm^{-1} tartományban vannak. A gyűrű deformációs (torziós) rezgések a 600-700 cm^{-1} közötti tartományban jelennek meg a spektrumban.

A deuterovegyületek γ_{ND} és γ_{CD} rezgéseit 500-400 cm^{-1} közötti frekvenciaértékek jellemzik.

A normálkoordináta számítások alapján az NH deformációs rezgések bizonyos esetekben keverednek a gyűrű merőleges deformációs rezgési módjával, míg a CH merőleges deformációs rezgések lokalizált csoportrezgések.

A pirrol (Függelék 3.10 táblázat, 14 old) esetében mind NH (480 cm^{-1}), mind a CH ($868, 826, 736, 712\text{ cm}^{-1}$) csoportok merőleges deformációs rezgési módjai csoportrezgések, hasonlóan a gyűrű merőleges deformációs módjaihoz mely a Raman spektrumban található 651 cm^{-1} és 620 cm^{-1} sávokkal jellemezhetőek. Az 1D-pirrol (Függelék 3.10 táblázat, 14 old) Raman spektrumában 364 cm^{-1} hullámszámnál lévő sáv a normálkoordináta analízis alapján 91%-ban γND .

Az imidazol (lásd 3.5.5 táblázat) esetében az 538 cm^{-1} -es alaphfrekvenciát 12%-ban gyűrű merőleges deformáció és 88%-ban NH merőleges deformáció adja. Ezzel szemben a deuterioimidazol (Függelék F.3.14 táblázat, 18 old.) olvadékról felvett Raman spektrumban a 434 cm^{-1} -nél látható sáv a számítások alapján 92%-ban γND , azaz csoportrezgésnek mondható.

Az imidazol spektrumában a 831 cm^{-1} -nél és a 674 cm^{-1} -nél látható sávok 98% illetve 99%-ban γCH jellegűek. Az imidazol olvadék Raman spektrumában 661 cm^{-1} -nél és 621 cm^{-1} -nél található sávok egyértelműen γrg -hez rendelhetők.

A pirazol esetében (Függelék F.3.11. táblázat, 15 old) az 520 cm^{-1} -nek számított frekvencia 84%-ban γNH -ból, míg 14%-ban γrg -ból tevődik össze. A deuterált származék olvadék Raman spektrumában 426 cm^{-1} -nél látható sáv viszont az ND csoport merőleges deformációs rezgési módjához rendelhető.

A pirazol olvadék Raman spektrumában a 765 cm^{-1} -es és a 654 cm^{-1} -es csúcsok γCH -k. A pirazol gyűrű merőleges deformációs rezgési módjaihoz rendelhető sávok a Raman spektrumban 653 cm^{-1} és 615 cm^{-1} -nél vannak.

Az 1H-1,2,3-triazolnál (Függelék F.3.15. táblázat, 19 old.) a számítások alapján három sáv is részben γNH jellegű: nevezetesen a 712 cm^{-1} -es és 656 cm^{-1} -es sávok, melyekben egyaránt 37%-os a részvétele a 62%-os γrg jelleg mellett, míg az 590 cm^{-1} -esben 11% a gyűrű merőleges deformációja, a γNH -é pedig 89%. Ezzel szemben a spektrumban a 786 cm^{-1} -es és

838 cm^{-1} -es hullámszámértékeknél megjelenő sávok 100%-ig a CH merőleges deformációs rezgésekhez rendelhetők.

A 2H-1,2,3-triazolnál (Függelék F.3.16. táblázat, 20 old.) a számítások 550 cm^{-1} -nél 90%-os γNH -t mutatnak, míg a 797 cm^{-1} -es és a 838 cm^{-1} -es sávokat a CH merőleges deformáció jellemzi. Szintén csoportrezgések a 698 cm^{-1} -es és a 838 cm^{-1} -es sávok melyeket a γrg jellemez.

Az 1H-1,2,4-triazol (Függelék F.3.17. táblázat, 21 old.) esetében az 550 cm^{-1} -es alapfrekvenciát 16%-ban gyűrű merőleges deformáció és 83%-ban NH merőleges deformáció adja. A 4H-1,2,4-triazol esetében az 530 cm^{-1} frekvenciával jellemezhető γNH csoportrezgés. A potenciális energia eloszlás alapján elmondható, hogy az 1H-1,2,4-triazol 926 cm^{-1} -es és 884 cm^{-1} -es valamint a 4H-1,2,4-triazol (Függelék F.3.18. táblázat, 22 old.) 865 cm^{-1} -es és 865 cm^{-1} -es frekvenciával jellemezhető rezgési módjában a CH merőleges deformáció egyedül vesz részt, mint ahogy egyértelműen γrg csoportrezgések az 1H-1,2,4-triazol 681 cm^{-1} -es és a 4H-1,2,4-es triazol 649 cm^{-1} -es és 681 cm^{-1} -es sávjai.

A deuterotriazolok (Függelék F.3.15.-F.3.18 táblázatok, 19-22 old.) ND merőleges deformációs csoportrezgései a számítások alapján a következők: 1D-1,2,3-triazol \rightarrow 501 cm^{-1} , 2D-1,2,3-triazol \rightarrow 432 cm^{-1} , 1D-1,2,4-triazol \rightarrow 430 cm^{-1} , 4D-1,2,4-triazol \rightarrow 430 cm^{-1} .

Az 1H-tetrazolnál (Függelék F.3.19. táblázat, 23 old) a gyűrű és az NH merőleges deformációk nagy keveredést mutatnak, míg a 906 cm^{-1} frekvenciával jellemezhető sáv γCH deformáció- mely hasonlóan a 2H-tetrazoléhoz- potenciális energia eloszlás alapján egyedül vesz részt ebben a rezgési módban.

A 2H-tetrazol (Függelék F.3.20. táblázat, 24 old) infravörös spektrumában az 575 cm^{-1} -nél lévő sáv a számítások alapján a 71%-ban γNH és 21%-ban γrg , míg a 675 cm^{-1} hullámszámú sáv 84 %-ban γrg és 15%-ban NH merőleges deformáció. A 2H-tetrazol gyűrű egyedüli merőleges csoportrezgése a 658 cm^{-1} -es melynek jellege merőleges deformáció.

A deuterotetrazolok (F.3.19.-F.3.20 táblázatok, 23-24 old.) ND merőleges deformációs rezgési módjához tartozó sáv az 1D-tetrazol Raman spektrumában 470 cm^{-1} -nél, míg a 2D-tetrazolnál 451 cm^{-1} -nél jelenik meg.

3.6. Összefoglalás

Doktori disszertációm egy részében a N-tartalmú öttagú heterociklusos alapvegyületek szerkezeti és rezgési spektroszkópiai tulajdonságait kívántam összefoglalni.

Infravörös, Raman és olvadék Raman felvételeket készítettem az imidazol, a pirazol, az 1,2,3-triazol, az 1,2,4-triazol és a tetrazol vegyületekről.

A felvett *infravörös spektrumokon* látható hogy a vizsgált molekulákban rendkívül erős hidrogénkötések kialakulása következtében az NH vegyértékrezgéseknek igen széles sávrendszer felel meg, a $3400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ tartományban. Az asszociáció a monomer sáv frekvenciacsökkenését és kiszélesedését idézi elő, ez megnehezíti a sávok hozzárendelését.

Mivel a *Raman spektrumban* az intenzitás a polarizálhatósági tenzor elemeinek a változásától függ, az ilyen sávok itt lényegesen kevésbé intenzívek. Ez lehetővé teszi, hogy az asszociációs sávok által az infravörös színeképben elfedett sávok a Raman spektrumban jól észlelhetőek legyenek.

Deutero vegyületek előállításával próbáltuk a $\text{NH}\cdots\text{N}$ kölcsönhatásokat csökkenteni, és ezzel a sáv hozzárendelést megkönnyíteni, de sajnos ez nem minden esetben volt célravezető, mivel a deuterálás egyensúlyra vezető folyamat. A deuterálás következtében a ND frekvenciák az alacsonyabb hullámszám értékek felé tolódtak el az alapvegyületek NH-iéhoz képest.

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a deuterálás következtében nem csak a N-en lévő hidrogén cserélődött le deutériumra, hanem részben a N mellett lévő C hidrogénje is. Ezt a megállapítást támasztja alá, például a deuteroimidazol Raman színeképében 2342 cm^{-1} -nél található nagyon éles sáv.

A színeképek értelmezésének elősegítése céljából kvantumkémiai erőtér és normálkoordináta számításokat is végeztünk. A Gaussian 94/DFT programcsomag Becke3P86/ módszerét alkalmaztuk 6-311G** báziskészlettel. A számítások eredménye az optimalizált geometria, a rezgési erőtér, frekvenciákhoz tartozó rezgési kép, a megfelelő rezgési mód szimmetria speciesze valamint az infravörös intenzitások. Skálafaktor legkisebb négyzetes optimalizálással a számított frekvenciákat a kísérletiekhez illesztettük.

A kvantumkémiai számításokat elvégeztük a vizsgált vegyületek összes lehetséges tautomer formájára, valamint deuterált származékaikra.

A deuterio vegyületekkel ellenőrizni lehet az alapvegyületekre skálázással előállított erőter jóságát. Az tapasztaltuk, hogy a számított erőter aránylag jól visszaadta a deuterált molekulák frekvenciáit.

A potenciális energia eloszlás alapján a vizsgált vegyületekre egységesen jellemző, hogy a gyűrű nyújtások nagy keveredést mutatnak a CH és NH síkbeli deformációkkal. Ezzel szemben a CH és az NH vegyértékrezgésekről egyértelműen elmondható, hogy csoportrezgések.

4. Pirazinok rezgési spektroszkópiája

4.1. A pirazinok biológiai jelentősége

A pirazin és származékai számos természetes ízesítőanyag és szerves komplex vegyület alkotó anyagaként ismertek. A pirazin gyűrű részt vesz olyan vegyületekben, melyek felelősek az italok és az ételek ízének, aromájának kialakításáért, ilyeneket például a tea, a kávé, a sajtok és a főtt húsok tartalmaznak.

A 2-klór- és a 2,6-diklórpirazin gyógyszer- és agráripari intermedier.

A 2-metilpirazint használják rovarirtó szerekben pigmentként, az etilén és telítetlen szerves vegyületek polimerizációjához katalizátorként, és vörösréz futtatások világosító szereként. A dimetilpirazinok részt vesznek olyan vegyületekben, melyek számos étel aromáját, ízét kölcsönzik, így többek között 2,3-dimetilpirazin származékok találhatók a spárgában, a kávéban, a burgonyában, használják őket szósok, italok és édességek készítésekor. A 2,5-dimetilpirazin származékok a marhahús, a ribizli, a gabona alkotóelemei. A 2,6-dimetilpirazin kötött formában kimutatható a kakaóban, a kávéban és a burgonyában.

4.2. A pirazinok irodalmának áttekintése

A pirazin, valamint metil és klór származékainak rezgési spektroszkópiai vizsgálatával foglalkozó tanulmányok száma kevés. A pirazin infravörös és Raman spektrumát különböző szerzők már publikálták [83-87]. Kartha [88] a 2,6-diklórpirazin rezgési módjait azonosította.

A vizsgált klórpirazinok mért spektrumainak értelmezése céljából kvantumkémiai számítások készültek [95-100], melyek szemiempirikus és HF módszerrel történtek. Billes [13] munkatársaival a pirazin, a piridazin és a pirimidin molekulákat vizsgálta Möller–Plessett perturbációs és sűrűség funkcionál (DFT) módszer segítségével.

Thalladi [89] a 2-metil, a 2,3-dimetil-, a 2,5-dimetil- és a 2,6-dimetilpirazinok szerkezetét vizsgálta röntgendiffrakcióval. Kartha [88] a 2-metilpirazin infravörös és Raman spektrumának sávhozzárendelését publikálta. Infravörös színeképeket készített a vegyületekről mind gőz, mind folyadék halmazállapotban, a Raman spektrumokat folyadék fázisban mérte. Arenas kutatómunkájának középpontjában a 2-metilpirazin [90], a 2,3-dimetilpirazin[91], a 2,5-dimetilpirazin [92] és a 2,6-

dimetilpirazin [93] állt. Ezen vegyületek infravörös és Raman spektrumainak értelmezése céljából szemielemi MINDO/3 számításokat végeztek.

4.3 Kísérleti adatok

A vizsgálataink során használt pirazin Fluka, a 2-klórpirazin valamint a 2-metil és a dimetilpirazinok EGA, a 2,6-diklórpirazin ICN termék volt, 97-99%-os tisztasági fokkal.

A pirazin fehér kristályos anyag, míg a 2-klór, a 2-metil, a 2,3-dimetil és a 2,5-dimetilpirazin átlátszó folyadék. A 2,6-diklórpirazin enyhén sárga, míg a 2,6-dimetilpirazin fehér kristályos vegyület.

A vizsgált vegyületek *infravörös spektrumait* Nicolet Magna 750 FT-IR spektrométeren a 4000 - 400 cm^{-1} tartományban 1 cm^{-1} felbontással mértük. A szilárd mintákból KBr pasztilla készült, míg a folyadékokat KBr ablakok között vékony folyadékfilmként vettük fel. A pirazin, a 2-klór és a 2-metilpirazin gőz spektrumainak mérésére 10 cm-es küvettát és 0,125 cm^{-1} -es felbontást használtunk.

A *Raman spektrumokat* Nicolet 950 FT-Raman típusú készüléken a 3600 -150 cm^{-1} tartományban, a Nd-YAG lézer 1064 nm-es hullámhosszúságú vonalával gerjesztve mértük, 100 mW teljesítménnyel, 2 cm^{-1} felbontással és 512 scannel. Az összes vizsgált pirazin származék normál Raman színeképét felvettük, míg polarizált Raman spektrumokat csak a pirazinról, valamint 2-klór, 2-metil és 2,3-dimetil szubsztituált származékairól készítettünk.

4.4 Kvantumkémiai számítások

A kvantumkémiai számítások nagy segítséget jelentenek a vizsgált molekulák szerkezetének és rezgési spektroszkópiai tulajdonságainak vizsgálata során. Számításainkat sűrűség funkcionál (DFT) módszerrel, Becke3P86 funkcionál [94] alkalmazásával, 6-311G(d,p) báziskészlettel, a Gaussian 94 programcsomag [123] felhasználásával végeztük.

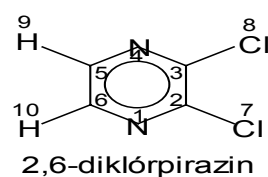
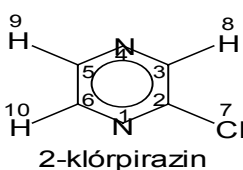
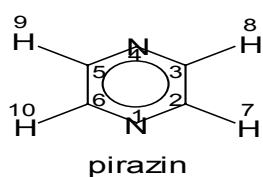
A kvantumkémiai számítások első lépését a geometriai optimalizálás jelentette, melyet erőter és frekvenciaszámítás követett. A potenciális energiát az atomok derékszögű koordinátái szerint kétszer differenciálva adódtak a rezgési erőállandók. A geometriai adatokat és az erőállandókat a normálkoordináta analízisben használtuk fel, melyben az erőteret belső koordináták rendszerébe vittük

át, majd a számított frekvenciákat az erőállandókra alkalmazott skálafaktorok segítségével illesztettük a kísérleti értékekhez. Munkánk eredménye jobb számított frekvenciák mellett a PED (potenciális energia eloszlás), mely az adott rezgési mód jellegét adja meg. A normál koordináta analízishez a BME Fizikai Kémia Tanszékén készült programokat használtuk fel.

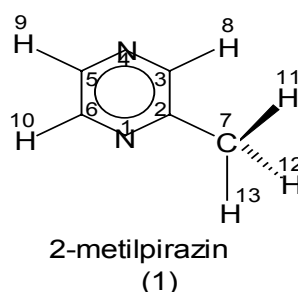
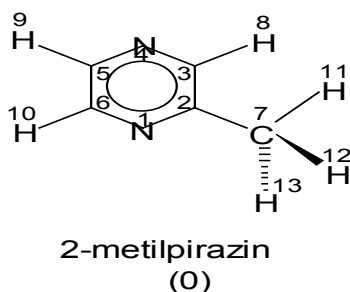
Vizsgálataink középpontjában az említett vegyületek mellett a metilpirazinok esetében a lehetséges izomerek, a klórpirazinoknál pedig a ^{35}Cl és a ^{37}Cl izotópok optimált geometriája, rezgési frekvenciája, rezgési módjai álltak.

4.4.1. Geometriai adatok

A vizsgált molekulák egy része sík szerkezetű, így a pirazin a D_{2h} pontcsoportba, míg a 2-klórpirazin a C_s -be a 2,6-diklórpirazin pedig a C_{2v} pontcsoportba tartozik.

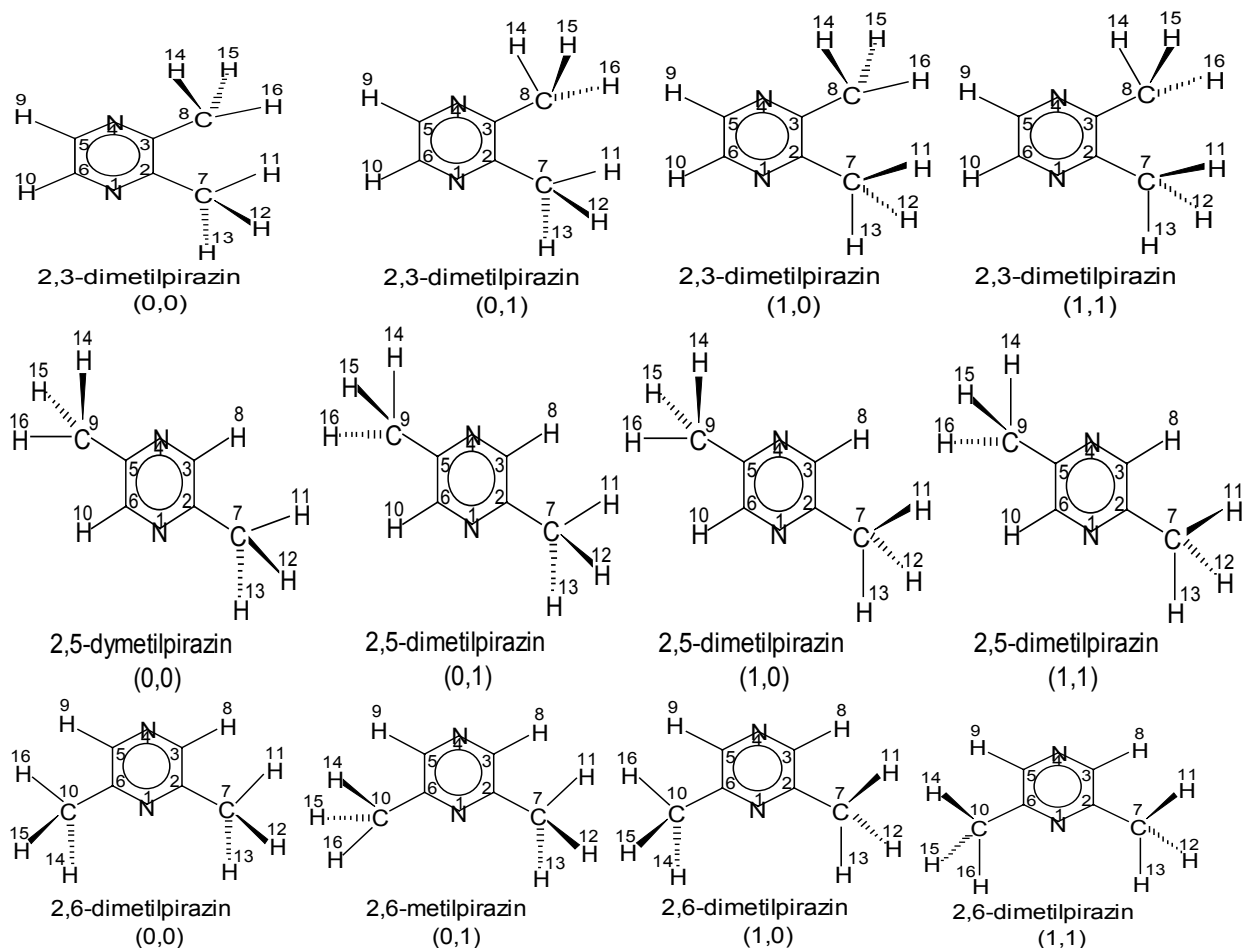


A metilpirazinok esetében a metil csoport(ok) belső forgása következtében több konformer fordulhat elő. Feltételeztük, hogy a metil csoport(ok)on lévő hidrogének közül egy a gyűrű síkjában van, míg a másik kettő e sík alatt illetve felett helyezkedik el. Így a szubsztituensek hidrogénjeinek térbeli helyzete alapján különböztettük meg a vizsgált metil- és dimetilpirazinokat, melyeket 0-val, illetve 1-el jelöltünk. Ennek megfelelően a vizsgált metilpirazinok a C_s , illetve a C_{2v} pontcsoportba sorolhatók.



A számítások alapján a lehetséges 2-metilpirazin konformációs izomerek közül a (0) konformernek van a kisebb zérusponyi energiája.

Az egyes dimetilpirazinok közül az alábbiak adódtak a legstabilabbnak: a 2,3-dimetilpirazin(0,0), a 2,5-dimetilpirazin(1,1) és a 2,6-dimetilpirazin(0,0). (Függelék F.4.1 táblázat, 28. old.)



Elmondható, hogy a (0,0) és az (1,1) jelölésű konformerek energiái közelálló értékek. A szimmetriának köszönhetően a (0,1) illetve (1,0) jelölésű izomerek energiája megegyező. Kivételt képez a 2,5-dimetilpirazin, melynél a kvantumkémiai számítások alapján a 2,5-dimetilpirazin(0,0) és a 2,5-dimetilpirazin(0,1) molekulák energiájára is azonos értéket kaptunk.

Ha megvizsgáljuk a pirazin gyűrű paramétereinek változását a szubsztitúció függvényében, látjuk, hogy mind a szubsztituensek minősége (klór vagy metil), mind a szubsztitúció mértéke (egyszeres, kétszeres) befolyásolja a kötéstávolságokat és kötésszögeket (Függelék, F.4.2 és F.4.3 táblázat, 29-30. old.).

A klór szubsztituensek $-I > +M$ effektusának köszönhetően a N1-C2, illetve a C3-N4 kötések rövidülnek. Különösen a 2-klórpirazin esetében jelentős a N1-C2 kötéstávolság változása. Egy újabb Cl

bevitale a C6-N1 illetve a N4-C5 kötéstávolságok csökkenését vonja maga után. A kötősszögek változása nem jelentős.

A metil csoportokra jellemző +I >-M effektus a klószubsztitúcióval teljesen ellentétes hatást fejt ki a pirazin gyűrűre. Az NC kötések megnyúlnak. Különösen szembetűnő ez a változás a 2,3-dimetilpirazin C3-N4 kötésénél. Szintén nő a C5-C6 távolság, ez nyomon követhető a 2,5- és 2,6-dimetilpirazin esetében. A pirazin gyűrű szögeinek változása a metil szubsztitúció hatására jelentősnek mondható, különösen az N1-C2-C3, valamint az N4-C5-C6 szögek csökkenése figyelemreméltó.

Ha megvizsgáljuk a metil csoportok geometriai paramétereit a metil- és dimetilpirazinok esetében jelentős eltéréseket nem tapasztalunk, bár a C7-H11 kötéstávolság hosszabb a 2,5-dimetilpirazinban a többi metilszubsztituált pirazin megfelelő kötéstávolságánál (Függelék F.4.3, táblázat 30. old).

4.4.2. Rezgési erőállandók

A kvantumkémiai számítások eredményfájlja tartalmazza az erőállandókat derékszögű koordinátákban, hartree/bohr² egységekben. Ezeket az erőállandókat transzformáljuk át a belső koordináták rendszerébe 10² Nm⁻¹, 10⁻⁸ N és 10⁻¹⁸ Nm mértékegységeket használva, a nyújtás-nyújtás, nyújtás-deformáció és a deformáció-deformáció erőállandók esetében. A gyűrű belső koordinátáinak definiálásához a Pulay [65] és munkatársai által kidolgozott rendszert alkalmaztuk. A vizsgált molekulák erőállandóit, belsőkoordináta rendszerét, valamint a használt skálafaktorokat tartalmazó táblázatokat a Függelék F.4.4 és F.4.5 táblázatában (31-33 old.) helyeztem el.

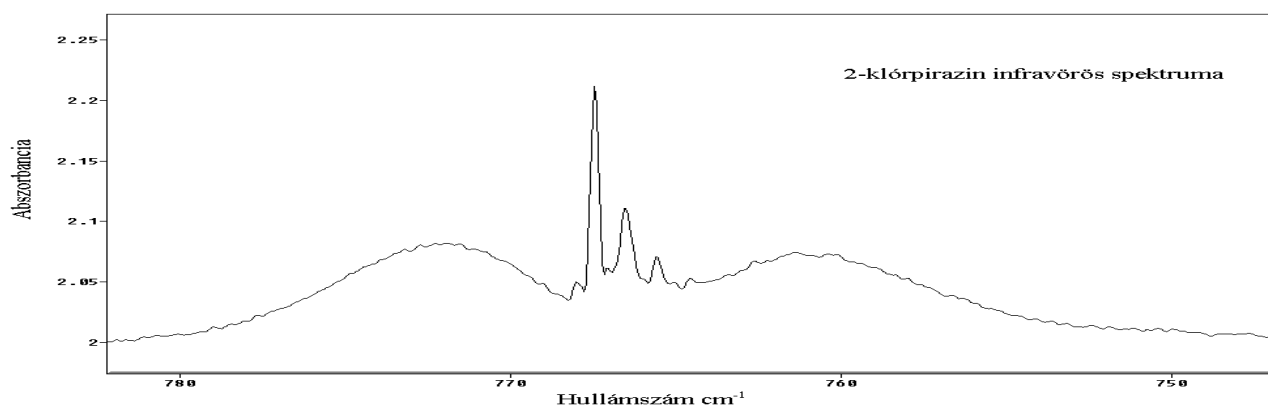
A pirazin diagonális nyújtási erőállandói két csoportra oszthatók: nevezetesen azokra, melyek az NC és azokra, melyek a CC nyújtással hozhatók összefüggésbe. Az első klór szubsztitúcióval a vicinális CC erőállandók csökkentek, míg a bevitt Cl-hez legközelebb álló három NC-hez tartozó erőállandó értéke emelkedett. A második klór bevitelével mind a négy NC nyújtáshoz tartozó erőállandó értéke nőtt, a CC erőállandók pedig kiegyenlítődték, alig különböztek a pirazinéitól.

A 2-metilpirazin esetében a CC nyújtáshoz tartozó erőállandó értéke számottevően nem változott a pirazinéhoz képest, míg a 2,6-dimetilpirazin esetében a gyűrűben található két CC nyújtási állandó kiegyenlítette egymást, és jóval nagyobb lett, mint a monoszubsztituált pirazin esetében. Az NC nyújtási koordinátákhoz tartozó erőállandók nagyobbak a metilszubsztituált pirazinok esetében, mint az alapmolekulában.

4.5. Rezgési frekvenciák

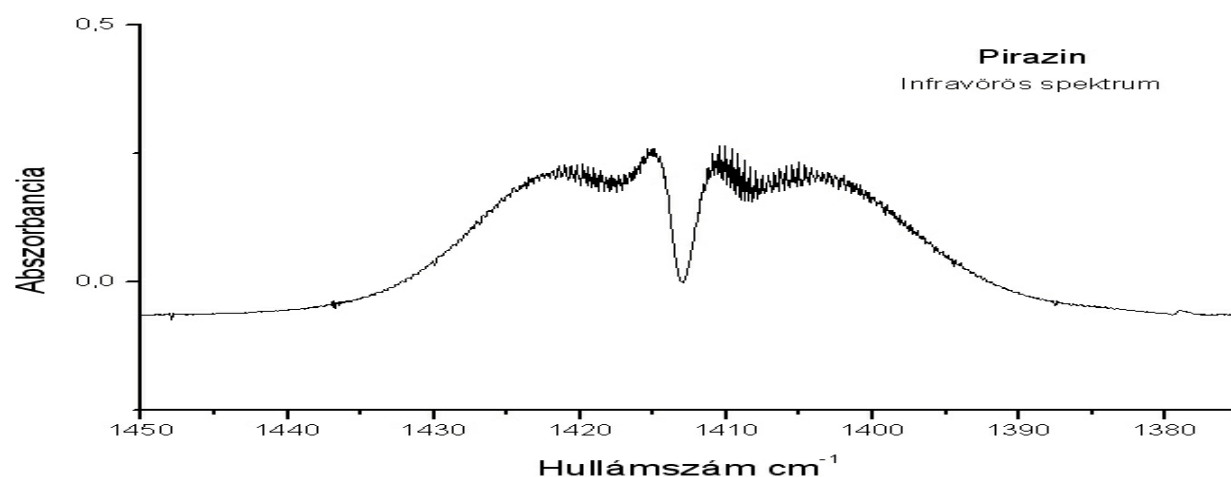
A spektrumok sávhozzárendelésének elősegítésére mind kísérleti, mind számításos módszert alkalmaztunk. A vizsgált vegyületek infravörös és Raman spektrumait a Függelékben helyeztem el (Függelék F.4.1-F.4.8 ábra, 25-27. old.)

Vizsgáltuk a gőz halmazállapotú mintákról készült, az infravörös spektrumokban található sávok kontúryait. A pirazin, a 2-klór-és a 2-metilpirazin gőzspektrumában jól láthatók a forgási szerkezetek, a P, a Q és az R ágak. A teljesség igénye nélkül néhány példát kiemelnék. A 3.5.1.ábrán a 2-klórpirazin infravörös spektrumában 768 cm^{-1} -nél C típusú sávot azonosíthatunk.



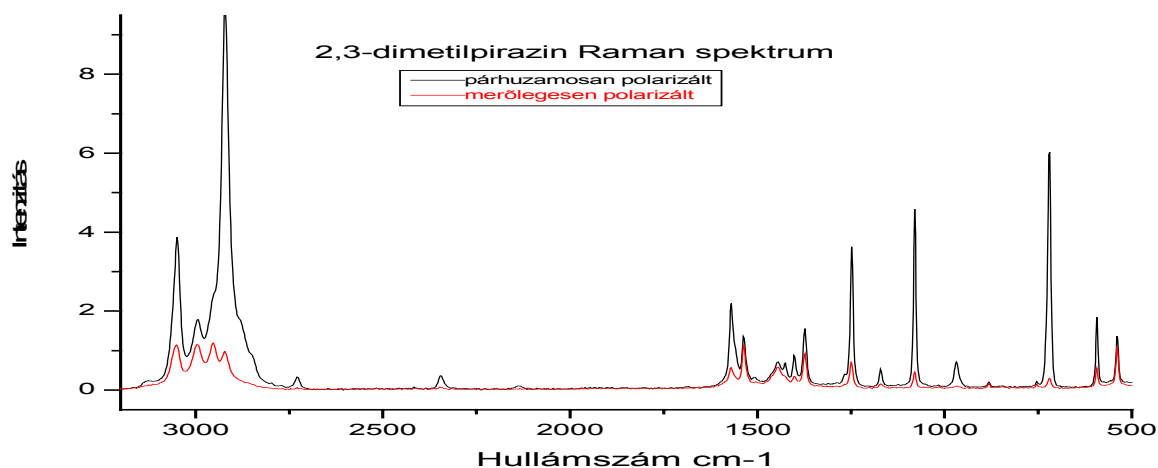
4.5.1 ábra. A 2-klórpirazin infravörös spektrumának részlete

Szemléletes példa a B típusra a pirazin infravörös színeképében 1413 cm^{-1} -nél megjelenő sáv.



4.5.2 ábra A pirazin infravörös spektrumának részlete

A Raman spektrum depolarizációs hányadosából az adott rezgési mód szimmetria speciésére következtethettünk. Erre szép példa a 2,3-dimetilpirazin párhuzamosan és merőlegesen polarizált Raman spektruma (4.5.3. ábra).



4.5.3 ábra. A 2,3-dimetilpirazin párhuzamosan és merőlegesen polarizált Raman spektruma

Vannak sávok, melyek nagyon közel jelennek meg egymáshoz és átfednek, a színekben csupán burkoló görbét látunk. Az átfedő sávokat görbeillesztéssel bontottuk fel.

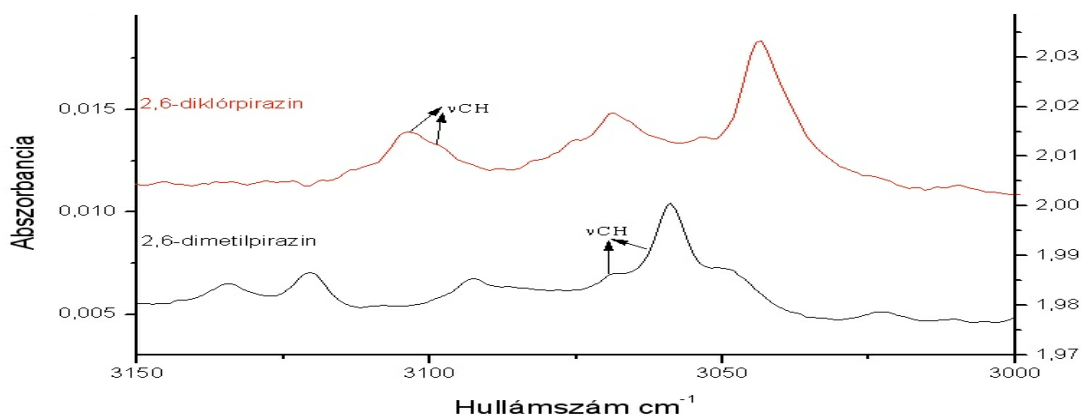
A vizsgált vegyületek spektrumai értelmezésének elősegítése, valamint rezgési spektroszkópiai tulajdonságainak jobb áttekinthetősége végett kvantumkémiai erőterrel normálkoordináta számításokat is végeztünk. Ezek eredményét: a számított frekvenciákat és a potenciális energia eloszlást tartalmazó táblázatokat (F.4.6-F.4.12 táblázat, 34-41 old) a Függelékben helyeztem el. Elmondható, hogy a mért és számított frekvenciák közötti átlagos eltérés a vizsgált vegyületek esetében 1% alatt van.

4.5.1 CH rezgési módok

4.5.1.1. A pirazin gyűrű

A pirazin C-H vegyértékrezgései 3062, 3060, 3053, és 3015 cm⁻¹-nél jelennek meg a spektrumban. A monoklór, illetve a monometil származékoknál az ezekhez a rezgési módokhoz tartozó frekvenciák 3086, 3070 és 3055 cm⁻¹ hullámszámnál találhatók.

A diszubsztituált klór és metil pirazinoknál két νCH sávot várunk. A 2,6-diklórpirazin infravörös spektrumában a C-H vegyértékrezgések 3104 és 3099 cm^{-1} -nél jelennek meg, míg a diszubsztituált metilszármazékok esetében ez az érték mintegy $25\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ -gyel alacsonyabb (4.5.4. ábra).



4.5.4 ábra. A 2,6-diklór és a 2,6-dimetilpirazin infravörös spektrumának részlete

A CH síkbeli deformációs rezgésekre a vizsgált vegyületek spektrumában az $1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ tartomány a jellemző. A kvantumkémiai számítások alapján elmondható, hogy ezen rezgések nem csoportrezgések, hiszen nagy keveredést mutatnak mind a gyűrű vegyértéknyújtásaival és síkbeli deformációival, mind a szubsztituensek nyújtásaival és hajlításaival. Így pl. a 2-klórpirazin folyadékról készített infravörös spektrumban az 1459 , az 1377 és az 1287 cm^{-1} -nél található sávok a kvantumkémiai számítások alapján 65%-ban βCH és 32%-ban gyűrű nyújtásból tevődnek össze. A 2,6-diklórpirazin Raman spektrumában 1172 cm^{-1} -nél található sáv 32%-át βCH , 46%-át νrg , és 11%-át βrg adja. A metil- és dimetilpirazinoknál a gyűrű C-H síkbeli deformációi nagymértékben keverednek a metil csoportokhoz tartozó βCH koordinátákkal, és zömmel az $1450 - 1250\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban jelennek meg a spektrumban.

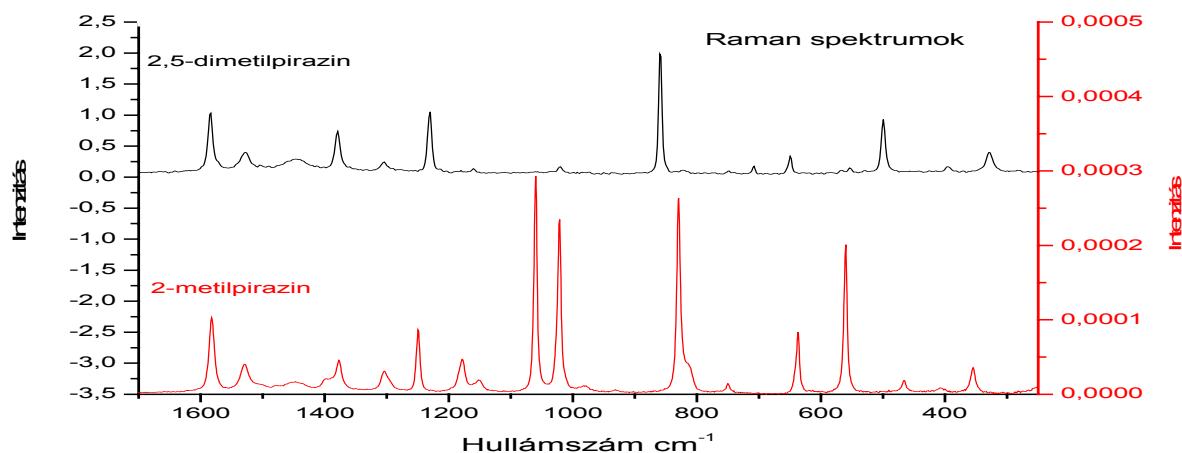
A vizsgált vegyületeknél a CH merőleges deformációk egyértelműen csoportrezgések. A pirazin infravörös, illetve Raman spektrumában az 1020 , a 985 , a 976 és a 785 cm^{-1} -nél megjelenő sávok γCH -k. A 2-klórpirazin esetében a 954 , a 929 és a 844 cm^{-1} , míg a 2-metilpirazin esetében a 943 , a 931 és a 814 cm^{-1} értékek jellemzik a CH merőleges deformációs rezgési módokat. A diszubsztituált pirazinok esetében két γCH jelenik meg a spektrumban. Ez a 2,6-diklór szubsztitúció esetében 897 és 875 cm^{-1} -t jelent, míg a metilpirazinoknál a 2,3-dimetilpirazinnál a 969 és a 848 cm^{-1} , a 2,5-dimetilszubsztituátnál a 937 és a 860 cm^{-1} , végül a 2,6-dimetilpirazin esetében a 936 és a 865 cm^{-1} a jellemző értékek.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a dimetilpirazinoknál jobban elkülönülnek - mintegy 70 cm^{-1} -rel - a $\gamma\text{C-H}$ rezgési módok, mint a 2,6-diklórpirazin esetében.

4.5.1.2. A metil csoport

A metilpirazinok metil csoportjaihoz tartozó νCHm vegyértékrezgések sávjai a spektrumban a $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelennek meg. A 2-metilpirazin νCHm frekvenciái a 2,5-dimetilpirazinéhoz közelálló értékeket mutatnak, míg a 2,3 és 2,6-dimetilpirazinoknak az ehhez a rezgési módokhoz tartozó frekvenciái egymáshoz hasonlóak (4.5.5 ábra).

A metil csoport C-H-hoz tartozó hajlítási rezgési módjainak egy része csoportrezgés, más része nagy keveredést mutat a gyűrű vegyértéknyújtásaival és a C-Cm nyújtásokkal. A normál koordináta analízis alapján a metil csoportok CHm síkbeli deformációs rezgési módjaihoz rendelhető frekvenciák két csoportra oszthatók. A βCHm -hez tartozó sávok nagy része a spektrum $1330\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ tartományában található, míg kisebbik hányaduk, zömmel a dimetilpirazinok esetében, az 1000 cm^{-1} hullámszám közelében van. A 2-metilpirazinnál az 1000 cm^{-1} -nél kissé magasabb frekvencia a jellemző.



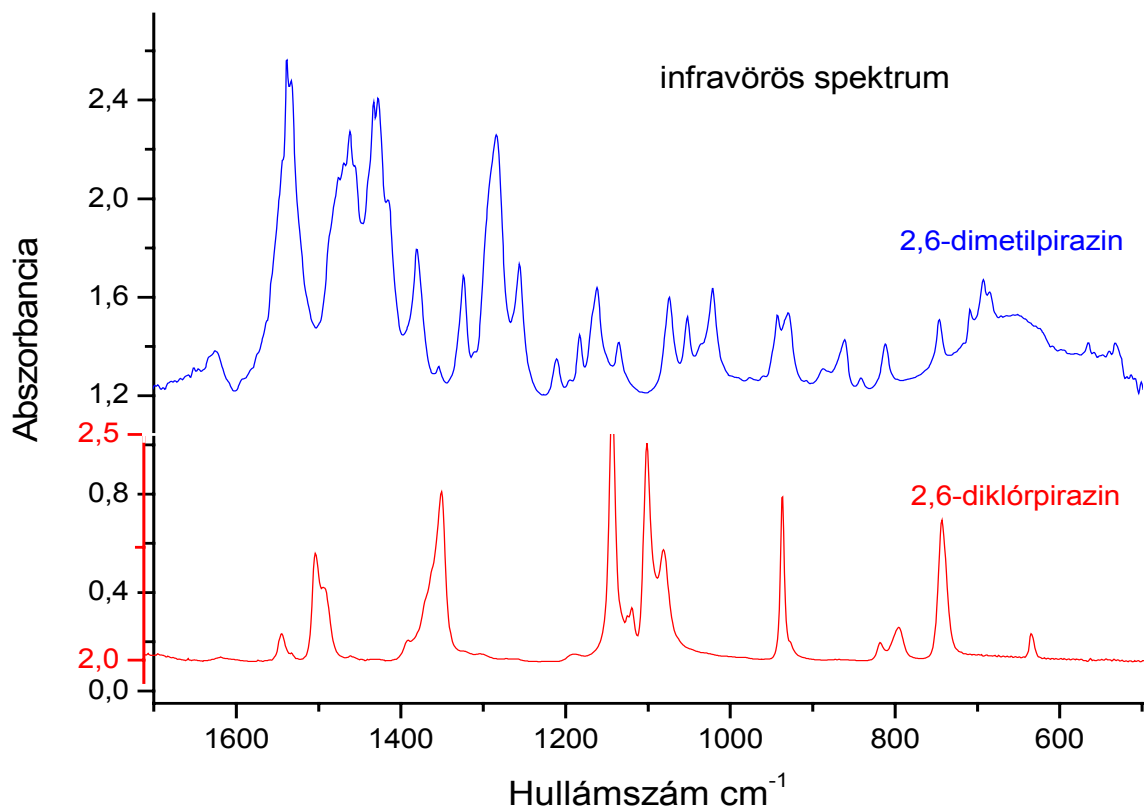
4.5.5 ábra. A 2-metil és a 2,5-dimetilpirazin Raman spektrumának részlete

A metil csoportokhoz tartozó C-H merőleges deformáció nem csoportrezgés, a számítások alapján jelentős keveredést mutat a gyűrű, valamint a szubsztituens síkbeli és merőleges mozgásaival. A γCHm -hoz tartozó sávok a vizsgált vegyületek spektrumában a $750\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelennek meg.

4.5.2. Szubsztituens effektusok

A gyűrű vegyértékrezgései a vizsgált vegyületek infravörös és Raman spektrumainak 1500-1000 cm^{-1} hullámszám tartományában keresendők. A pirazin gyűrűnek a lélegző rezgése az alapvegyületnél 1015 cm^{-1} , klór szubsztituáció hatására ez az érték 1049 cm^{-1} -re, további klór bevitel hatására 1131 cm^{-1} -re emelkedik.

A metil csoport hatása a pirazin gyűrű lélegző rezgésére is szembevetendő. Ez a vrg a 2-metilpirazin esetében 1195 cm^{-1} -nél található a spektrumban, míg diszubsztituáltak esetében további frekvencianövekedést tapasztalható: a 2,3-dimetilpirazin 1202 cm^{-1} , 2,5-dimetilpirazinnál 1206 cm^{-1} és 2,6-dimetil származéknál a legnagyobb mértékű az eltolódás, ott a sáv 1211 cm^{-1} -nél jelenik meg (4.5.6. ábra)



4.5.6 ábra. A pirazin, a 2,6-diklórpirazin és a 2,6-dimetilpirazin infravörös spektrumának részlete.

A vizsgált vegyületek gyűrűjének vegyértéknyújtásai és síkbeli deformációi nagy keveredést mutatnak egymással és a szubsztituensek nyújtási és hajlítási mozgásával egyaránt, az egyes rezgési

módok %-os megoszlására felvilágosítást csak a normálkoordináta analízis ad. (lásd Függelék F.4.6. - F.4.12 táblázatok, 34-41 old.)

A pirazin spektrumában az 1019 cm^{-1} hullámszámnál látható sáv a normálkoordináta analízis alapján 79% β_{rg} és 16%-ban ν_{rg} . A monoklór származék spektrumában ez a sáv 1010 cm^{-1} -nél jelenik meg, a 2,6-diklórpirazin infravörös színeképében 1003 cm^{-1} -nél látható. Ennek a β_{rg} sávnak a pozíciója a 2-metilpirazin infravörös spektrumában 1021 cm^{-1} , míg a 2,5-dimetilpirazin esetében ez az érték 1039 cm^{-1} .

A pirazin gyűrű síkbeli deformációs módjaihoz tartozó frekvenciákra mind a klór, mind a metil szubsztitúció csökkentő hatással van. Ez a tendencia a szubsztituensek számával nő. Az elmondottakat támaszthatjuk alá további példákkal: a pirazin Raman spektrumában 698 cm^{-1} -nél látható sáv egyértelműen β_{rg} . A 2-klórpirazinnál az ehhez a rezgési módhoz tartozó sáv már 618 cm^{-1} -nél látható, míg a diszubsztituált klór pirazin esetében 654 cm^{-1} , de ez a PED alapján csak 64%-ban β_{rg} , 19%-ban ν_{rg} és 12%-ban ν_{CCl} . A 2-metilpirazin infravörös spektrumában 637 cm^{-1} -nél lévő sáv a számítások alapján β_{rg} 75%-ban és ν_{CC} 16%-ban. A pirazinhoz képest legnagyobb mértékű frekvenciacsökkenést a 2,6-dimetilpirazin esetében figyelhetünk meg, mely vegyületnél az infravörös színeképekben az 571 cm^{-1} -nél lévő sáv a PED alapján 69%-ban β_{rg} és 21%-ban ν_{CC} .

A pirazin gyűrű merőleges deformációs rezgési módjaira a vizsgált vegyületek spektrumainak 1000 cm^{-1} alatti hullámszám tartománya a jellemző. A pirazin γ_{rg} -jei 755 , 417 és 338 cm^{-1} hullámszámnál találhatók, a 2-klórpirazin esetében ezek az értékek 744 , 413 és 188 cm^{-1} -re módosulnak, újabb klór atom bevitele további frekvencia csökkenést eredményez: nevezetesen ebben az esetben a sávok helye 732 , 456 és 159 cm^{-1} . A kvantumkémiai számítások alapján a metilpirazinok gyűrűjének merőleges deformációi nem csoportrezgések, hiszen itt nagy keveredést mutatnak a C-C síkbeli és merőleges mozgásai. Természetesen ennél a vegyület családnál is találhatók olyan frekvenciák, melyek részben vagy teljes egészében a γ_{rg} -hez rendelhetők, pl. a 2-metilpirazin esetében ezek helye 748 és 408 cm^{-1} . A 2,3-dimetilpirazin Raman spektrumában a számítások alapján a 444 cm^{-1} -nél lévő sáv 76 %-ban, míg a 721 cm^{-1} -es sáv 51 %-ban a gyűrű merőleges deformációs mozgásából adódik. A 2,5-dimetilpirazin esetében a 735 és a 420 cm^{-1} -es sáv egyértelműen γ_{rg} jellegű, míg a 499 cm^{-1} -es csak 65%-ban az. A 2,6-dimetilpirazin színeképeiben található 533 , 444 , és 214 cm^{-1} -es sávok a PED alapján csak 20-40%-ban rendelhetők a gyűrű síkra merőleges deformációihoz.

4.5.3. A szubsztituensek rezgési módjai

A ν C-Cl rezgési módok a klórpirazinok spektrumaiban az 1200 cm^{-1} alatti tartományban jelennek meg. A potenciális energia eloszlás alapján e vegyértéknyújtási koordináták keveredést mutatnak más koordinátákkal.

A 2-klórpirazin C-Cl vegyértéknyújtása az 1128 cm^{-1} -es és a 767 cm^{-1} -es sávhoz tartozó rezgési módokban is szerepet játszik, de a legnagyobb PED-je (53%) a 434 cm^{-1} -esében van.

A 2,6-diklórpirazin Raman spektrumában látható erős sávok (733 és 572 cm^{-1}) C-Cl nyújtásához rendelhetők. A 2-klórpirazin Raman spektrumában 309 cm^{-1} -nél megjelenő sáv a C-Cl síkbeli deformációjához rendelhető.

A 2,6-diklórpirazin β CCl-jei a Raman spektrumban 374 és 202 cm^{-1} frekvenciánál jelennek meg. A C-Cl merőleges deformációhoz rendelhető sávok a klórpirazinok Raman spektrumaiban a $450\text{--}150\text{ cm}^{-1}$ tartományban találhatók. Nem csoportrezgések, ugyanis ezen rezgési módok kialakításában a C-Cl merőleges deformáció mellett a gyűrű merőleges deformációi is részt vesznek.

A metilpirazinok ν C-Cm rezgési módjait a spektrumban 1300 cm^{-1} alatt észleltük. A gyűrű vázának nyújtási, illetve síkbeli deformációs koordinátaival gyakran keverednek.

A 2-metilpirazin Raman színeképében látható gyenge sáv 355 cm^{-1} -nél C-Cm síkbeli deformációként azonosítható, míg a 2,3-dimetilpirazin esetében erre a rezgési módra a 424 és a 281 cm^{-1} frekvencia jellemző.

A 2,5-dimetilpirazin β C-Cm sávja 391 és 281 cm^{-1} hullámszámnál található a Raman spektrumban. A 2,6-dimetilpirazin β C-Cm-jei közel állnak a 2,3-dimetilpirazinéihez: 417 , illetve 288 cm^{-1} hullámszámnál jelennek meg.

A metil, valamint a 2,3, a 2,5 és a 2,6 dimetilpirazinok C-Cm merőleges deformációjához rendelhető sávok a vizsgált molekulák színeképeinek 500 cm^{-1} alatti hullámszám tartományában jelennek meg, nem csoportrezgések, a gyűrű merőleges deformációival keveredve alakítják ki az adott rezgés jellegét.

A 2-metilpirazin infravörös spektrumában 466 cm^{-1} -nél található sáv C-C merőleges deformációhoz rendelhető.

A 2,3-dimetilpirazin C-Cm merőleges deformációi a 492 és a 446 cm^{-1} -es sávokhoz tartozó rezgési módokban is szerepet játszanak, de a legnagyobb PED-jük (71%) a 246 cm^{-1} -es sávhoz tartozó rezgési módban van. A 2,5-dimetilpirazin γ C-Cm sávjai 488 és 329 cm^{-1} hullámszámnál találhatók a Raman spektrumban. A 2,6-dimetilpirazin infravörös spektrumában 535 és 444 cm^{-1} -nél látható gyenge sávok, valamint a Raman színeképében 213 cm^{-1} -nél talált sávhoz tartozó rezgési mód C-Cm merőleges deformációkból és a gyűrű merőleges deformációs mozgásaiból tevődik össze.

4.5.4 Izotóp effektus

Kvantumkémiái számítások segítségével vizsgáltuk a ^{35}Cl és ^{37}Cl izotópoknak a klórpirazinok rezgési spektroszkópiái tulajdonságaira kifejtett hatását. A G mátrixba behelyettesítettük a 35 illetve 37 izotópoknak megfelelő tömegeket, és ezzel számítottuk ki a rezgési frekvenciákat. Vizsgáltuk a 2-klórpirazin esetében a ^{35}Cl és ^{37}Cl izotópokat a 2,6-diklórpirazinnál pedig valamennyi (^{35}Cl - ^{35}Cl , ^{35}Cl - ^{37}Cl , ^{37}Cl - ^{37}Cl) lehetséges változatot figyelembe vettük.

A C-Cl vegyértékrezgést a számítások alapján jelentősen nem befolyásolja a ^{35}Cl és ^{37}Cl helyettesítés. Csupán néhány reciprok centiméternyi változást figyelhetünk meg a két izotópomer számított frekvenciái között (4.1.táblázat).

Az izotóp effektus talán a C-Cl síkbeli deformációnál a legszembetűnőbb, a 2-klórpirazinnál (^{35}Cl) ez az érték 304 cm^{-1} , míg a 37-es izotópjánál 296 cm^{-1} . A 2,6- diklórpirazin esetében ez az eltérés mindössze néhány reciprok centiméter.

A diszubsztitúciót tekintve a C-Cl merőleges deformációnál az izotóp eltolódás kis mértékű, míg a monosubsztituens esetén jelentősebb, ugyanis a ^{35}Cl izotópomer számított frekvenciája 8 cm^{-1} -gyel magasabb, mint a ^{37}Cl helyettesített molekuláé.(422 illetve 414 cm^{-1}).

4.1.táblázat. A 2-klór és 2,6-diklórpirazin és ^{35}Cl és ^{37}Cl izotópjainak mért és számított alapfrekvenciái

2-klórpirazin			2,6-diklórpirazin				Hozzárendelés ^b
^a Mért	Számított		^a Mért	Számított			
	³⁵ Cl	³⁷ Cl		³⁵⁻³⁵ Cl	³⁵⁻³⁷ Cl	³⁷⁻³⁷ Cl	
3076	3079	3079	3104	3100	3100	3100	vCH
3066	3073	3073	3099	3096	3096	3096	vCH
3059	3059	3059					vCH
1563	1565	1568	1549	1547	1547	1547	βrg, vrg
1532	1542	1547	1539	1451	1541	1541	βrg, vrg
1458	1445	1445	1413	1407	1407	1407	βCH, vrg
1381	1379	1378	1375	1372	1373	1372	βCH, vrg
1285	1278	1277	1230	1229	1228	1228	βCH, vrg
1203	1219	1224					vrg
1162	1165	1164	1172	1170	1170	1170	vrg, βCH
			1168	1167	1167	1167	vrg, βCH
			1151	1143	1143	1143	vrg, βCH
1133	1127	1126					vCCl, vrg, βrg
1049	1045	1047					vrg, βCH
1009	1006	1002	1003	1001	1001	1002	vrg, βCH
960	969	969					γCH
930	936	936	941	919	920	919	γCH
			875	870	869	869	γCH
846	846	846					γCH
			831	832	832	832	vCCl, vrg, βrg
764	765	760					βrg, vCCl
744	749	749					γrg
			733	737	737	737	γrg, vCCl
			655	655	654	654	βrg, vrg
613	615	610					βrg
			572	581	580	581	γrg, vCCl
480	482	482					γrg, vCCl
			470	470	468	469	vCCl, βCCl, βrg
428	422	414	457	464	464	464	γCCl, βCCl, βrg
410	409	409	411	396	392	394	γrg
			374	373	371	372	γCCl, βCCl, βrg
309	304	296					βCCl
			202	202	200	201	βCCl
186	163	163		175	175	175	γCCl, γrg
				159	157	159	γCCl, γrg

^aA Raman és az infravörös spektrumban talált, a számított frekvenciákhoz legközelebb álló értékek.

^brg: gyűrű, v: nyújtás, β:síkbeli hajlítás, γ: merőleges deformáció

4.6. Összefoglalás

A metil és klór szubsztituált pirazinok egyszerű, de mégis szemléletes példájának segítségével tanulmányozhattuk, hogy milyen hatást gyakorolnak ezek a csoportok az azinok geometriájára és rezgési spektroszkópiai tulajdonságaira.

Fontos kiemelni, hogy a monoszubsztitúció, illetve a 2,5-ös helyzetben történt metil szubsztitúció aszimmetrikus, míg a 2,6 diklór és a 2,3 valamint a 2,6 dimetil csoportok rávitele a pirazingyűrűre szimmetrikus molekulához vezetett, így vizsgálhattuk a szimmetria hatását ezen vegyületek szerkezetére, erőállandóira és rezgési frekvenciáira.

A klór atomok $-I > +M$, valamint a metil csoportok $+I > -M$ effektusa nemcsak a szubsztituensek közvetlen környezetére van hatással, hanem megváltoztatja a pirazin gyűrű egész π elektron rendszerét, ezáltal az egész molekulára kihatással van. A második metil csoport vagy klór atom rávitele a pirazin gyűrűre zömmel felerősíti a hatást, néha azonban nem hoz jelentős változást a monoszubsztituált vegyületekhez képest.

A klór szubsztituenseknek köszönhetően a ν_{CH} -hoz rendelhető sávok a spektrumban magasabb hullámszám értékeknél jelennek meg.

Mind a metil, mind a klór szubsztituensek hatására a pirazinhoz képest a gyűrű vegyértékrezgésekhez tartozó frekvenciái egyre magasabb értékeket vesznek fel.

A gyűrű merőleges deformációihoz rendelhető sávok a szubsztituált pirazinok spektrumában alacsonyabb hullámszámnál jelennek meg, mint a pirazin esetében.

A normál koordinátaanalízisből egyértelműen látszik, hogy a szubsztituensek vegyérték és síkbeli, sőt merőleges deformációs mozgásai is nagy keveredést mutatnak a gyűrű vegyérték nyújtási és síkbeli, valamint merőleges deformációival. Kivételt képeznek az alacsony frekvenciáknál jelentkező merőleges deformációk, melyek csoportrezgések.

A klórpirazinok esetében tanulmányozott izotópeffektus a modellszámítások alapján bizonyos rezgési módok esetében 10 cm^{-1} körüli frekvenciaeltolódást is jelenthet.

5. Fenotiazinok rezgési spektroszkópiája

5.1. A fenotiazinok biológiai jelentősége

A fenotiazinok a bioaktív molekulák osztályának jelentős részét képviselik. A fenotiazinokat számos területen használják, így [109-112] pl.:

- antioxidánsként,
- nyugtató gyógyszerek hatóanyagaként,
- polimerizációs folyamatokban iniciátorként,
- napenergiát megkötő anyagokban,
- Egyes 10-metil-(10H)-fenotiazin származékok ígéretes gyógyszer alapanyagok

5.2. A fenotiazinok irodalmának áttekintése

Az általunk vizsgált N-metil-fenotiazin, valamint N-metil-fenotiazin-oxid molekulák, valamint alkohol és aldehid származékainak rezgési spektroszkópiai vizsgálatával foglalkozó közlemények száma kevés.

A szakirodalomban zömmel előállításukkal [113-114], valamint szerkezetükkel foglalkozó publikációkat találunk, melyekben csupán néhány egyszerű fenotiazinnak kísérleti módszerekkel meghatározott szerkezetével foglalkoznak [115-118].

A kvantumkémiai számítások másik alternatívát jelentenek a fenotiazinok szerkezetének meghatározására. Néhány fenotiazin származék szerkezetét szemiempirikus INDO módszerrel számították [120], míg az N-vinilfenotiazinok esetében AM1 módszerrel [121] számított szerkezeti adatokat találtunk a szakirodalomban. Xia-Song Li [122] munkatársaival az N-szubsztituált fenotiazin szerkezetéről átfogó cikket publikált, melyben mind szemiempirikus (CNDO, AM1, PM3), mind ab-initio (HF/STO-3G, HF/3-21G*, HF/6-31*) számításokkal kapott eredményeit foglalta össze.

Legjobb tudomásom szerint az általunk vizsgált N-metil-fenotiazinok és N-metil-fenotiazin-oxidok rezgési spektroszkópiájával foglalkozó tudományos publikáció nem található a szakirodalomban. Ezen értekezéssel párhuzamosan a témában elért eredményeinket két közleményben szeretnénk publikálni.

5.3. Kísérleti adatok

A vizsgálataink során használt 10-metil-(10H)-fenotiazint, 10-metil-(10H)-fenotiazin-3-karbaldehidet, 10-metil-(10H)-fenotiazin-3-il-metanolt, 10-metil-(10H)-fenotiazin-5-oxidot, 10-metil-(10H)-fenotiazin-3-karbaldehid-5-oxidot és 10-metil-(10H)-fenotiazin-3-il-metanol-5-oxidot a kolozsvári Babeş-Bolyai Egyetem Biokémia Tanszékén, Majdik Kornélia csoportjában szintetizálták. A megjelenésüket tekintve fehér, vagy enyhén sárgás kristályos anyagok.

A vizsgált vegyületek *infravörös spektrumait* Nicolet Magna 750 FT-IR spektrométeren $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ tartományban 1 cm^{-1} felbontással mértük. A szilárd mintákból KBr pasztilla készült.

A *Raman spektrumokat* Nicolet 950 FT-Raman típusú készüléken, a $3600\text{--}150\text{cm}^{-1}$ mérési tartományban, a Nd-YAG lézer 1064 nm -es hullámhosszúságú vonalával gerjesztve mértük, 100 mW teljesítménnyel, 2 cm^{-1} felbontással és 512 scannel.

5.4. Kvantumkémiai számítások

A kvantumkémiai számítások nagy segítséget jelentenek a vizsgált molekulák szerkezetének és rezgési spektroszkópiai tulajdonságainak vizsgálata során. Számításainkat Hartree-Fock módszerrel 6-31G** báziskészlettel, a Gaussian 98 programcsomag [124] felhasználásával végeztük.

A kvantumkémiai számítások menetét már az elméleti összefoglalóban, illetve az előző fejezetekben részleteztem, itt csupán annyit említenék meg, hogy kisebb nehézséget jelentett a 3N-6 db független belső koordináta definiálása (a molekula geometriai paramétereinek, a kötéshosszaknak és a vegyértékszögeknek a változásai a rezgések folyamán). Nehézséget jelentett a molekula felépítése:

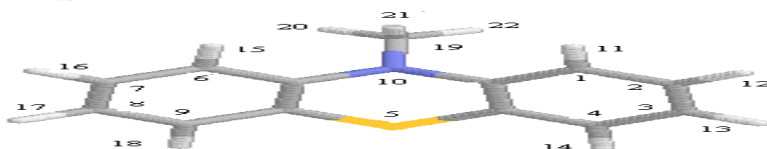
- a molekula az S-N vonal mentén meghajlik,
- molekula váza merevebb, mint az várható lenne.
- Emiatt egyes erőállandók a szokásosnál lényegesen nagyobbak

A kvantumkémiai számítások eredményeként kaptuk az ezekhez a kémiaiailag jól értelmezhető koordinátákhoz tartozó rezgési erőállandókat. Ezeket a kísérleti hullámszám értékekhez illesztettük (u.n. skálázás). A skálázott rezgési erőállandókat használtuk fel arra, hogy a hullámszám értékeket rezgési módokhoz rendeljük, és meghatározzuk a rezgési módok jellegét.

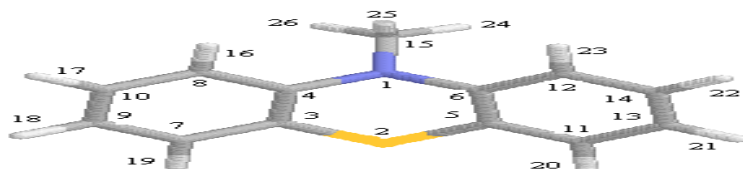
Természetesen itt is - mint az öt és hattagú N-tartalmú-heterociklusok esetében – a kvantumkémiai számítások és azt követő normál koordináta analízis együttes eredménye az optimált geometriai adatokon, a rezgési erőtéren, a rezgési frekvenciákon, az infravörös és Raman intenzitásokon kívül a potenciális energia eloszlás, mely az adott rezgési mód jellegét adja meg.

5.4.1. Geometriai paraméterek

A vizsgált fenotiazinokat a továbbiakban a hivatalos elnevezésüktől eltérően fogom elnevezni, ennek az az oka, hogy a kvantumkémiai számításokból kifolyólag az alapgyűrűre teljesen más számozást kellett használnom, mint amit a szerves kémia alkalmaz. Így pl. a 10-metil-(10H)-fenotiazin gyűrű számozása a IUPAC nomenklatura szerint a következő:

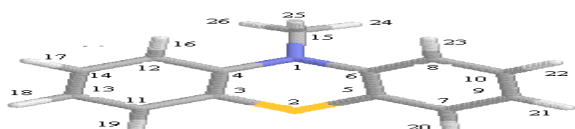


E szerint a 10-es és 1-es, az 5ös és 4-es, a 10-es és 6-os valamint az 5-ös és 9-es számú C atomok közötti atomoknak nincsen száma, viszont, ha ezen molekula szerkezetét meg akarom határozni, a kvantumkémiai számításokban erre a négy atomra is szükségem van. Így én a következő számozást alkalmaztam:

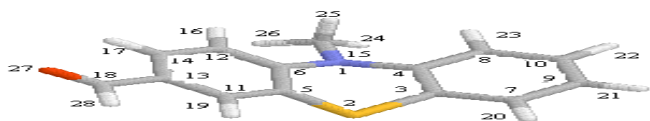


Egyúttal egyszerűsített elnevezést is használok, melynek alapján a molekula neve: MFT. (Az alapvegyületre a továbbiakban a MFT rövidítést alkalmazom)

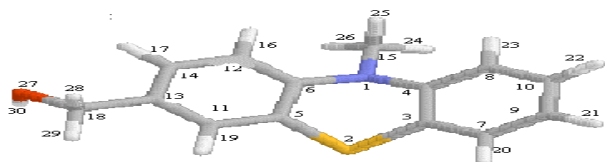
Az alábbiakban a vizsgált molekulák rajza mellé az általam használt számozás alapján kapott neveket, zárójelben, pedig a hivatalos elnevezést helyeztem el.



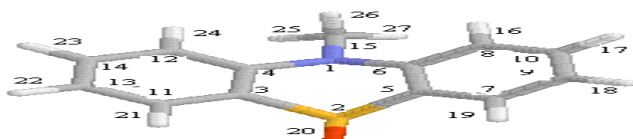
- **MFT**
(10-metil-(10H)-fenotiazin)



- **MFT-13-aldehid**
(10-metil-(10H)-fenotiazin-3-karbaldehid)



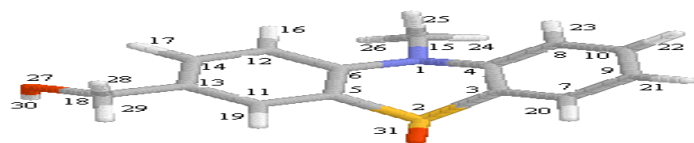
- **13-hidroximetil -MFT**
(10-metil-(10H)-fenotiazin-3-il-metanol)



- **MFT-2-oxid**
(10-metil-(10H)-fenotiazin-5-oxid)



- **MFT-13-aldehyd-2-oxid**
(10-metil-(10H)-fenotiazin-3-karbaldehyd-5-oxid)



- **13-hidroximetil-MFT-2-oxid**
(10-metil-(10H)-fenotiazin-3-il-metanol-5-oxid)

Ha megvizsgáljuk a MFT gyűrű paramétereinek változását a szubsztitúció függvényében, látjuk, hogy a szubsztituensek minősége (aldehid vagy alkohol) befolyásolja a kötéstávolságokat és a kötésszögeket. A vizsgált molekulák számított geometriai paramétereit tartalmazó táblázatokat a Függelékben helyeztem el (F.5.1 és F.5.2 táblázat Függelék 42. old.).

A 5.1. táblázatban a vizsgált MFT-ok és MFT-2-oxid molekulák néhány, a szubsztitúció függvényében jelentősen változó geometriai paraméterét foglaltam össze.

5.1. táblázat. Az vizsgált MFT-ok és MFT-2-oxidok néhány geometriai paraméterének változása a szubsztitúció függvényében

Szubszt.	kötéstávolság(Å)			vegyértékszög(fok)		torziós szög (fok)	
R	N-C	S-C	S=O	CNC	CSC	CCNC	CCSC
-	1,4085	1,7741		118,1	98,1	44,0	37,5
CH ₂ OH	1,4082	1,7742		118,2	98,0	43,7	37,4
CHO	1,4118 1,3992	1,7733		118,5	97,9	43,0	37,2
-	1,4096	1,7806	1,4840	116,9	95,3	44,0	43,9
CH ₂ OH	1,4094	1,7806	1,4841	116,9	95,2	43,8	43,8
CHO	1,4124 1,4006	1,7801	1,4833	117,3	95,2	42,8	43,1

A táblázatból kitűnik, hogy míg az alkohol csoport kevésbé hat a gyűrű szerkezetére, addig az aldehid szubsztitúció jelentősen megnyújtja az N-C kötéstávolságot. Ezzel ellentétben a MFT-2-oxid S-O kötéstávolsága az aldehid csoport bevitelével csökken.

Összehasonlítva a MFT és MFT-2-oxid alapgyűrűk CNC és CSC szögeit látjuk, hogy a MFT-ban a kötésszögek nagyobbak, a CCNC és CCSC torziós szögek pedig kisebbek, mint a MFT-2-oxidokban.

Aldehyd szubsztitúció hatására mind a CNC, mind a CSC vegyértékszögek nőnek, a CCNC és a CCSC torziós szögek pedig csökkennek, akár a MFT, akár a MFT-2-oxid molekulák geometriai paramétereit nézzük. Az alkohol csoport hatása az alapmolekula kötéseire és torziós szögeire nem számottevő.

5.5. Rezgési frekvenciák

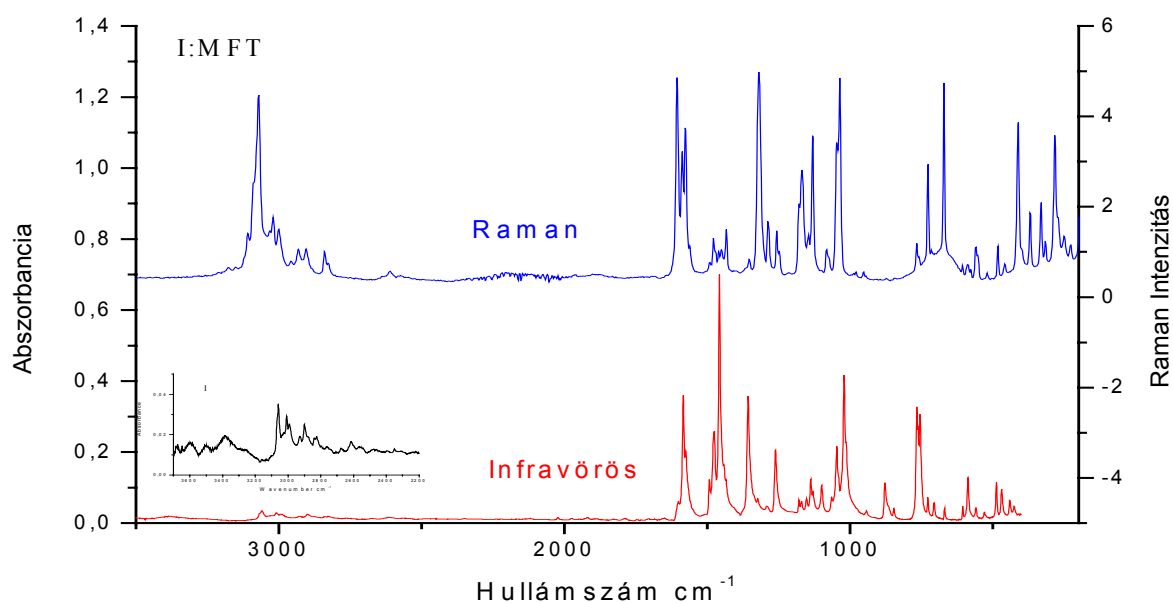
5.5.1. C-H vegyértékrezgések, síkbeli és síkra merőleges rezgési módok

5.5.1 A gyűrű C-H rezgési frekvenciái

A vizsgált vegyületek mért és számított alapfrekvenciáit tartalmazó táblázatokat a Függelékben helyeztem el (F5.3-F.5.8. táblázat, 49-63 old.)

A MFT (Függelék, F.5.3 táblázat, 49 old.) és a MFT-2-oxid (Függelék, F.5.6 táblázat, 56 old) molekulák gyűrűjéhez kapcsolódó C-H vegyértékrezgések a számítások (PED) alapján egyértelműen csoportrezgések, melyeket a $3150\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ frekvencia tartomány jellemez.

Az aldehid és hidroximetil szubsztituált MFT és MFT-2-oxid molekulák infravörös és Raman spektrumaiban a gyűrűhöz közvetlenül kapcsolódó hidrogének vCH-ihoz rendelhető sávok az alapvegyületekhez (MFT: 5.1. ábra, MFT-2-oxid: 5.2. ábra) képest $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ -rel alacsonyabb hullámszámnál találhatók.

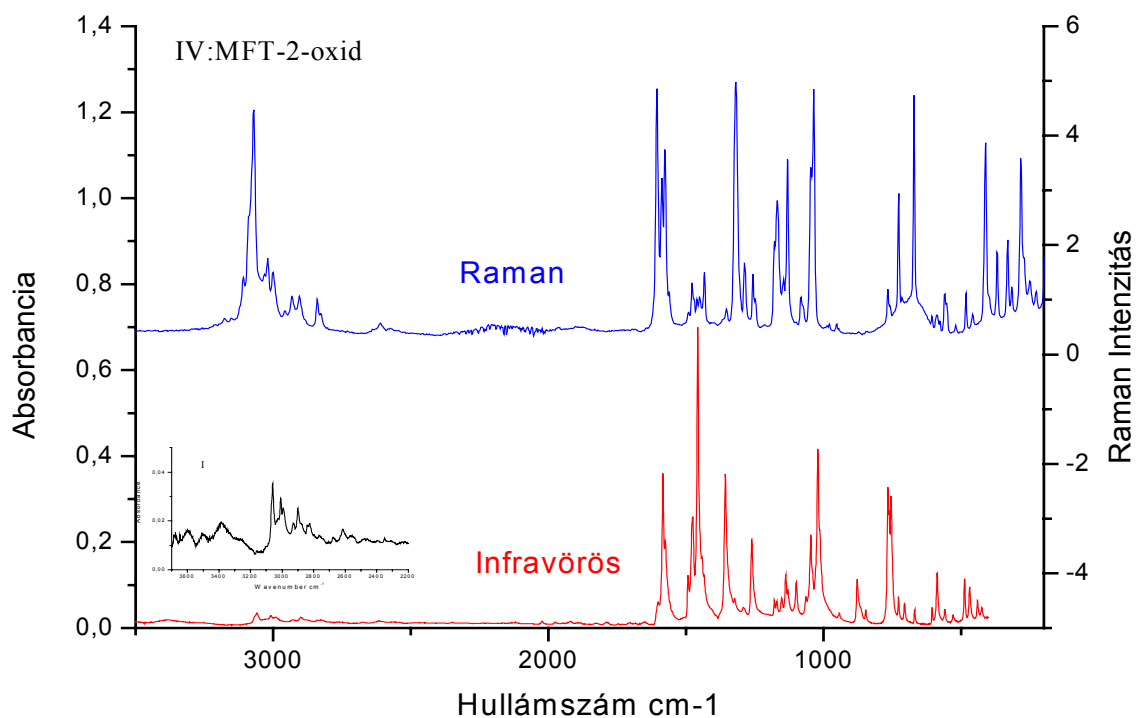


5.1. ábra. Az MFT infravörös és Raman spektruma

A MFT és a MFT-2-oxid alapmolekulák és hidroximetil származékaik aromás gyűrűinek rezgési módjai csatolódnak, míg az aldehideknél ilyen csatolás nem jelentkezik. A szétcsatolás az aldehidek erős M effektusának következménye.

A CH csoportok síkbeli deformációs rezgései a vizsgált vegyületek infravörös és Raman spektrumaiban az 1550-1450, valamint az 1370-1200 és az 1170-1120 cm^{-1} tartományaiban találhatók. A normálkoordináta számítások alapján elmondható, hogy ezen rezgések nem csoportrezgések, hiszen nagy keveredést mutatnak a gyűrűk vegyértéknyújtásaival és síkbeli deformációs mozgásaival. Így például az MFT spektrumában 1259 cm^{-1} -nél található sáv a számítások alapján 21%-ban a gyűrűnyújtásokból és 61%-ban βCH -kból áll.

Szép példa az MFT-2-oxid infravörös spektrumában az 1138 cm^{-1} -es sáv, mely a potenciális energia eloszlás alapján 24%-ban a gyűrű vegyértéknyújtásból, 13%-ban a gyűrű síkbeli deformációiból és 54%-ban CH csoportok síkbeli deformációiból tevődik össze.



5.2. ábra. A MFT-2-oxid infravörös és Raman spektruma

A CH csoportok síkra merőleges deformációjához rendelhető sávok a spektrumban az 1050-780 cm^{-1} tartományban találhatók, zömmel csoportrezgések, vannak kivételek, melyek száma az alkohol, de főleg az aldehid szubsztitúció esetében megnő.

A MFT infravörös és Raman spektrumában a γCH -khoz rendelhető sávok 20-40 cm^{-1} -rel alacsonyabb hullámszám értéknél jelennek meg, mint MFT-2-oxid molekula esetében.

Az alap és az aldehiddel szubsztituált molekulák színeképeit összehasonlítva kitűnik, hogy az aldehyd szubsztitúció a CH csoportok merőleges deformációinak frekvencia eltolódását vonja maga után, nevezetesen $5\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ -rel alacsonyabb frekvencia érték jellemzi a MFT-13-aldehyd és a MFT-13-aldehyd-2-oxidot ilyen rezgési módjait, mint a MFT és a MFT-2-oxid molekulák γCH -it.

A CH_2OH szubsztituens további $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ -es csökkenést eredményez a CH csoportok merőleges deformációját jellemző frekvencia értékekben az aldehyd szubsztituált molekulákéhoz képest.

5.5.2 *A metil csoport rezgési frekvenciái*

A N-en lévő metil csoport vegyértékrezgéseiként azonosítható sávok a vizsgált vegyületek spektrumaiban $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ tartományban találhatóak. Kettő közülük $3000\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ között, míg egy $2800\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelenik meg.

Az aldehyd szubsztituens 15 cm^{-1} , a CH_2OH szubsztituens további $5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ frekvencia csökkenést eredményez a metil csoportok vegyértékrezgéseit jellemző frekvencia értékekben az alapvegyülethez (a MFT-hoz) képest. Ez az aldehyd és a hidroximetil csoportok erős $-I$ és $-M$, illetve $-I$ és $+M$ hatásával hozható összefüggésbe.

A vizsgált MFT-2-oxid származékokban hasonló tendencia figyelhető meg, csak kisebb mértékű az eltérés az CHO ($5\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) és a hidroximetil ($10\text{-}15\text{ cm}^{-1}$) szubsztituált vegyületek és az alapvegyület (MFT-2-oxid) megfelelő sávjaihoz képest.

A MFT metil csoportjának C-H síkbeli deformációs rezgési módjai a számítások alapján 1589 , 1568 és 1231 cm^{-1} -nél jelennek meg az infravörös spektrumban.

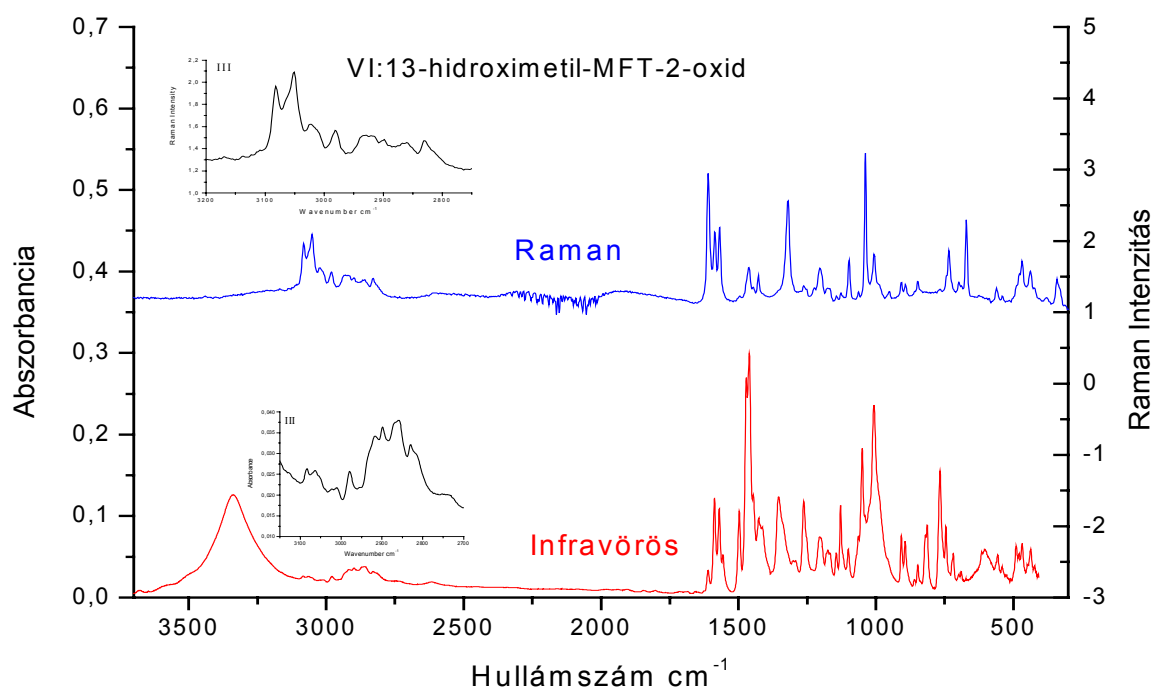
A MFT-13-aldehyd ezen rezgési módjához tartozó frekvenciák közül kettő egyértelműen azonosítható, ezek helye 1595 és 1231 cm^{-1} , míg az 1572 és az 1559 cm^{-1} -es sávok rezgési módjaiban 24-24%-ban vesznek részt a gyűrűk nyújtásai és C-H síkbeli deformációi.

A 13-hidroximetil-MFT molekula metil csoportjához tartozó C-H síkbeli deformáció az alapvegyülethez képest mintegy $50\text{-}70\text{ cm}^{-1}$ frekvencia értékkel (1529 , 1511 , 1163 cm^{-1}) eltolódva található meg a spektrumban.

A MFT-2-oxid metil csoportjának síkbeli rezgési módjai a Raman spektrumban 1581, 1578 és 1217 cm^{-1} -nél találhatók.

A MFT-13-aldehid-2-oxid Raman spektrumában a metil csoport C-H síkbeli deformációjához rendelhető sávok 1605, 1587 és 1231 cm^{-1} -nél jelennek meg, ez mintegy 5-10 cm^{-1} eltolódást jelent az alapvegyületéhez képest.

A 13-hidroximetil-MFT-2-oxid molekula infravörös spektrumának 1596, 1545 és 1212 cm^{-1} -nél sávjai βCHm rezgési módokhoz rendelhetők (5.3. ábra).



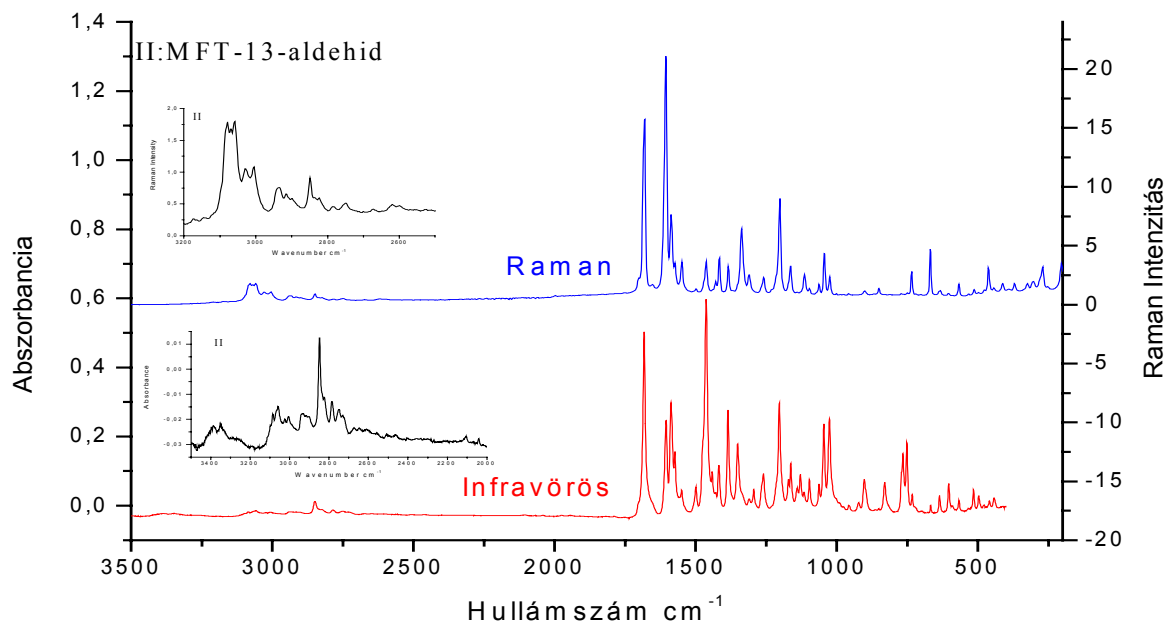
5.3. ábra. Az 13-hidroximetil-MFT-2-oxid infravörös és Raman spektruma

A metil csoport C-H merőleges deformációi módjai a számítások alapján 10-30%-ban keverednek a CH-k síkbeli deformációival. Ezek a Raman spektrum 400 cm^{-1} alatti tartományában jelennek meg, de itt sem csoportrezgésként vannak jelen, hanem a gyűrű síkbeli deformációja, valamint N-C síkbeli deformációja is részt vesz ezen rezgési módok kialakításában.

A MFT Raman spektrumában 352 cm^{-1} -nél lévő sáv 11%-ban βrg , 10 %-ban βNC és 53%-ban γCHm , míg a 282 cm^{-1} -es 14%-ban βrg , 23%-ban βNC és 35%-ban γCHm . A többi vizsgált vegyületre vonatkozó részletes adatokat a Függelékben elhelyezett táblázatokban találhatunk (F.5.3-F.5.3.8 táblázatok, 49-62 old.), melyek alapján megállapítható, hogy a szubsztitúció ezekre a rezgési módokra nincs jelentős hatással.

5.5.3 Az aldehid csoport jellemző C-H és CO rezgési frekvenciái

Az MFT-13-aldehid (5.4. ábra), (Függelék F.5.4 táblázat, 51. old.) és az MFT-13-aldehid-2-oxid (5.5. ábra), (Függelék F.5.7. táblázat 58. old.) aldehid csoportjának C-H vegyértékrezgése az infravörös spektrumban 2823 cm^{-1} -nél jelenik meg.



5.4. ábra. A MFT-13-aldehid infravörös és Raman spektruma

A MFT-13-aldehid és MFT-13-aldehid-2-oxid Raman spektrumában 1462 cm^{-1} -nél látható sáv részben az aldehid csoport C-H síkbeli deformációjához, részben a C=O vegyértéknyújtásokhoz rendelhető.

Az MFT-13-aldehid infravörös spektrumában 1107 cm^{-1} -nél található sáv az aldehid csoport C-H merőleges deformációs rezgési módjaként azonosítható, mely a számítások alapján 15%-ban gyűrű vegyértéknyújtásokból, 72%-ban az aldehid C-H merőleges deformációjából áll.

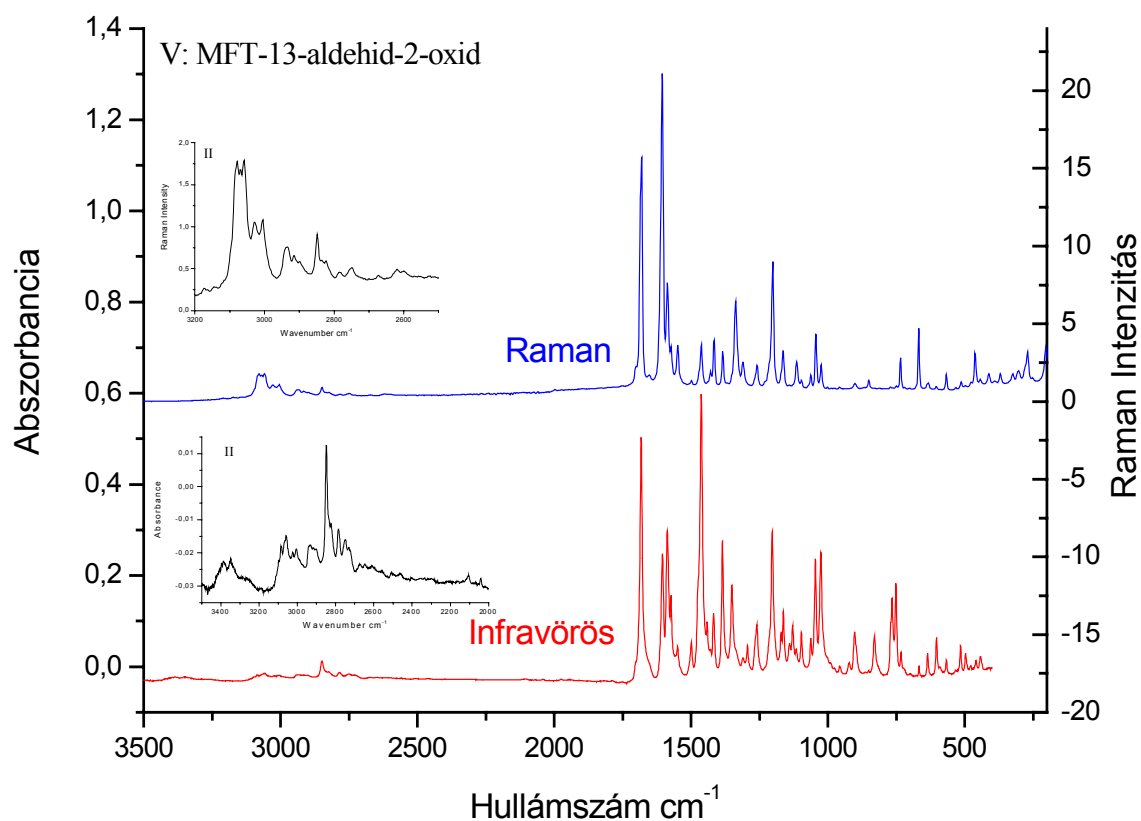
A MFT-13-aldehid-2-oxid molekulánál erre a rezgési módra vonatkozó potenciális energia eloszlás a következőként alakul: az 1108 cm^{-1} -es sáv vrg 17%, ν_{NC} 11%, γ_{CHa} 67%.

A MFT-13-aldehid infravörös spektrumában 1687 cm^{-1} -nél lévő sávhoz a C=O csoport vegyértékrezgése rendelhető. A MFT-13-aldehid-2-oxid ν_{CO} rezgési módja infravörös spektrumban 1685 cm^{-1} -nél található.

Az MFT-13-aldehid Raman spektrumában 762 cm^{-1} -nél lévő sávhoz az aldehid csoport C=O -jának síkbeli deformációja rendelhető, mely nem csoportrezgés mivel a kialakításában 30% βCO mellett 20%-ban a gyűrű vegyértéknyújtása, 11%-ban gyűrű síkbeli és 12%-ban a gyűrű merőleges deformációja is szerepet játszik.

Az MFT-13-aldehid-2-oxid spektrumában 772 cm^{-1} -nél található sáv a számítások alapján vrg 25%-ban, βrg 22%-ban és βCO 20 %-ban.

A számítások alapján a vizsgált MFT- és MFT-2-oxid aldehid C=O merőleges deformációs rezgése 226 , illetve 228 cm^{-1} frekvencia értékkel jellemezhető.



5.5 ábra. A MFT-13-aldehid-2-oxid infravörös és Raman spektruma

Mindezek alapján megállapítható, hogy az aldehid csoport rezgési frekvenciáiban jelentős változás nem tapasztalható, ha a MFT és a MFT-2-oxidot származékokat összehasonlítjuk.

5.5.4. Az alkohol csoport jellemző C-H és C-O és O-H rezgési frekvenciái

A számítások alapján a C-H és a C-O, valamint az O-H csoportok vegyértékrezgései csoportfrekvenciák, míg a síkbeli és merőleges deformációkról ez nem mondható el, hisz nagy keveredést mutatnak a gyűrű síkbeli és merőleges deformációjával, valamint a gyűrű vegyértéknyújtásaival.

Az 5.2 táblázatban az alkohol csoport jellemző C-H, C-O és O-H rezgési frekvenciáit foglaltam össze.

5.2. táblázat. A hidroximetil csoportok jellegzetes frekvenciái

Molekula	Rezgési mód								
	C-H			C-O			O-H		
	ν	β	γ	ν	β	γ	ν	β	γ
13-hidroximetil-MFT	2925,2857	1608,1468	1026,1010	1079	741	260	3576	1203	331
13-hidroximetil-MFT-2-oxid	2919,2870	1506,1445	1027,1007	1079	713	275	3339	1206	342

A táblázatból kitűnik, hogy a vizsgált MFT (Függelék F.5.5 táblázat. 53-54. old.) és MFT-2-oxid (Függelék F.5.8 táblázat, 60-62. old.) alkoholok jellemző frekvenciái között már nagyobb különbségek vannak, mint az aldehidek esetében voltak. Különösen látszik ez a C-H vegyértékrezgések esetében, ahol az eltérés a 13-hidroximetil-MFT és az 13-hidroximetil-MFT-2-oxid molekula megfelelő rezgési frekvenciái között 6 és 13 cm^{-1} .

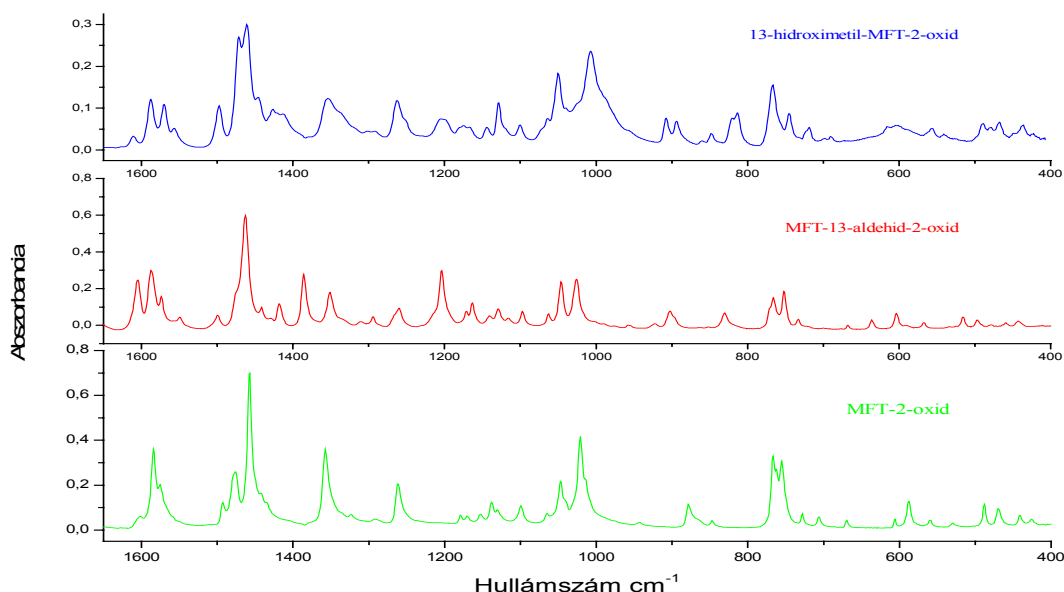
A vizsgált molekulák C-H csoportjainak síkbeli deformációit összehasonlítva látható, hogy az 13-hidroximetil-MFT spektrumában az ehhez a rezgési módhoz rendelhető sávok jóval magasabb frekvencia értékeknél jelennek meg, mint a MFT-2-oxid származék esetében. Feltételezzük, hogy ennek oka, hogy a 13-hidroximetil-MFT-2-oxid molekula S=O csoportjának oxigénje, és az alkohol szubsztituens C-H csoportjának hidrogénje között hidrogén hidas kölcsönhatás alakul ki.

A C-O, C-H és az O-H rezgési módok frekvenciái között jelentős számbeli eltérést nem figyelhetünk meg, kivéve az O-H vegyértékrezgést és C-H síkbeli deformációt.

5.5.5 Az S=O rezgési frekvenciái

A vizsgált MFT-2-oxid S=O vegyértéknyújtása a Raman spektrumban az 1168 és az 1101 cm^{-1} -nél lévő sávokhoz rendelhető. A PED szerint megoszlik a két rezgési mód között.

Az MFT-13-aldehid-2-oxid νSO rezgését jellemző sávok a Raman spektrumban 1163 és 1014 cm^{-1} -nél, míg a hidroximetil származék Raman spektrumában 1143 és 1100 cm^{-1} -nél jelennek meg (5.6. ábra).



5.6. ábra. A MFT-2-oxid, a MFT-13-aldehyd-2-oxid és a 13-hidroximetil-MFT-2-oxid infravörös spektrumának részlete

A potenciális energia eloszlás alapján az MFT-2-oxid Raman spektrumában levő 520 cm^{-1} -es sávban a legnagyobb S=O síkbeli deformáció %-os megoszlása 23%, míg a 398 cm^{-1} -es sávban 12%-ban és a 193 cm^{-1} -esben 17%-ban vesz részt a gyűrű síkbeli és merőleges deformációja mellett.

Az aldehid származék Raman spektrumában 404 cm^{-1} -nél található sáv S=O deformáció, mely 13%-ban ν_{rg} , 31%-ban γ_{rg} 14%-ban βSO és 18%-ban γSO -ból áll. Hasonló a 217 cm^{-1} -es számított frekvencia rezgési módja is, melyben az S=O síkbeli és merőleges deformáció mellett a gyűrűk síkbeli és merőleges deformációi is szerepelnek.

A 13-hidroximetil-MFT-2-oxid mért spektrumai és számított frekvenciái alapján elmondható, hogy az 520, a 398, a 250 és a 193 cm^{-1} Raman sávokhoz részben az S=O síkbeli deformációja rendelhető. A potenciális energia eloszlás alapján (lásd a Függelék F.5.8. táblázatát) az előbb említett βSO nem csoportrezgés, mivel a gyűrű síkbeli és merőleges deformációja mellett az S=O csoport merőleges deformációjával nagy keveredést mutat.

5.5.6 A fenotiazinyűrű rezgési frekvenciái

A vizsgált vegyületek gyűrűinek vegyértéknyújtásai, valamint síkbeli és merőleges deformációi néhány kivételtől eltekintve nem csoportrezgések, mivel nagy keveredést mutatnak egymással és a szubsztituensek síkbeli és merőleges deformációival egyaránt.

A MFT gyűrű vegyértékrezgéseikhez rendelhető sávok az infravörös és Raman spektrumok 1670-1550, 1470-1320, 1160-1050 cm^{-1} , valamint 890-700 és 550-350 cm^{-1} tartományaiban jelennek meg.

- Az 1670-1550, és az 1470-1320 cm^{-1} -es sávok jellege \rightarrow vrg és βCH
- Az 1160-1050 cm^{-1} -es sávok \rightarrow vrg és βrg
- Az 890-700 valamint 550-350 cm^{-1} -es sávok \rightarrow vrg, βrg és γrg

Összehasonlítva a MFT és a MFT-2-oxid vegyértékrezgéseit jellemző frekvenciákat, kitűnik, hogy a MFT-2-oxidéi általában 4-10 cm^{-1} -rel magasabbak.

A MFT aromás gyűrűk síkbeli deformációs rezgési módjaira a vizsgált vegyületek spektrumainak 1200-1050 és 850-350 cm^{-1} hullámszámok közötti tartományai jellemzők. A βrg deformációra jellemző csoportrezgés nem fordul elő. A MFT-2-oxid aromás gyűrűk síkbeli deformációját alacsonyabb frekvencia értékek jellemzik, mint a MFT-ét. Az aldehid és alkohol szubsztituált származékok aromás gyűrűinek síkbeli deformációs rezgéseikhez rendelhető sávok a spektrumban jelentősen alacsonyabb hullámszám értékeknél jelennek meg, mint az alapvegyületében. Ez az aldehid és alkohol csoportok erős induktív és mezomer effektusával magyarázható.

A vizsgált vegyületek aromás gyűrűinek merőleges deformációjához rendelhető sávok a spektrum 1000 cm^{-1} alatti hullámszám tartományában találhatók. A γrg deformációk sávjai két csoportra oszthatók: a 800-300 cm^{-1} tartománybeliekre melyek γrg és βrg jellegűek és 200 cm^{-1} alattiakra, melyek egyértelműen csoportrezgések.

Összehasonlítva a MFT és a MFT-2-oxid alapvegyületek aromás gyűrűi merőleges deformációs rezgéseinek számított frekvencia értékeit az aldehid és CH_2OH szubsztituált származékok γrg frekvencia értékeivel, megállapíthatjuk, hogy a MFT gyűrűk merőleges deformációikhoz rendelhető sávok a spektrumban mind alacsonyabb hullámszám értékeknél jelennek meg. Az hidroximetil és aldehid csoportok síkbeli és merőleges deformációi keverednek a aromás gyűrűk merőleges deformációival.

5.6. Összefoglalás

Munkánk során hat N-metil MFT származék rezgési színeképeit mértük, és értelmeztük. Kvantumkémiai számításokkal optimáltuk a molekulák szerkezetét, és számítottuk rezgési spektroszkópiai tulajdonságaikat. A színeképsávok sávhozzárendelését ezeknek az eredményeknek alapján, normálkoordináta analízissel segítve végeztük.

Összehasonlítottuk az MFT, valamint az MFT-2-oxid, valamint aldehid és hidroximetil szubsztituált származékaiknak rezgési spektroszkópiai tulajdonságait.

Külön hangsúlyt fektettünk a hidroximetil és az aldehid csoportok jellegzetes rezgési alapfrekvenciáinak meghatározására, azonosítására, mind a MFT, mind a MFT-2-oxid származékok esetében.

A nagy molekulák nagyszámú rezgési módjának értelmezése nem egyszerű. Nagyon sok a hasonló jellegű rezgési mód. Ugyanakkor kevés az olyan sáv, amelyről egyértelműen kijelenthető, hogy csoportrezgés. Ilyenek például a C-H vegyértékrezgések és merőleges deformációik.

Megállapítottuk, hogy az aromás vCH rezgési frekvenciák a $3020\text{--}3090\text{ cm}^{-1}$ tartományba esnek. A két alapmolekula és az alkoholok esetében a két aromás gyűrű rezgési módjai csatolódnak, míg az aldehideknél ilyen csatolás nem jelentkezik. A szétesatolódás az aldehidek erős –M effektusának következménye.

Az alifás CH vegyértékrezgéseknél egyrészt az N-CH₃ csoportokhoz tartozók, másrészt az aldehid, illetve a hidroximetil csoportokhoz tartozók szigorúan csak csoporton belül keverednek. Megjelenési tartományuk $2980\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$.

A gyűrűk vegyérték és deformációs mozgásai egyértelmű keveredést mutatnak a szubsztituensek mozgásaival. Jó példa erre a gyűrű azon vegyértékrezgése, melyben a C-H csoportok síkbeli deformációi is részt vesznek.

A számítások alapján a S=O síkbeli és merőleges deformációs mozgásai egymással keverednek, amihez még a gyűrű merőleges deformációs mozgásai is hozzájárulnak. Ennek oka a molekula hajlított, nem sík szerkezete.

1. Irodalomjegyzék

1. F. Billes, H. Endrédi, G. Jalšovszky, J. Mol. Structure (THEOCHEM), 465 (1999) 157.
2. F. Billes, H. Endrédi, G. Keresztury, J. Mol. Structure (THEOCHEM), 530, (2000) 183-200.
3. F. Billes, H. Endrédi, B. Várady, Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica, (2001), 136-144, Special Issue.
4. H. Endrédi, F. Billes, S. Holly: J. Mol. Structure (THEOCHEM), 633, (2003), 73-82.
5. H. Endrédi, F. Billes, G. Keresztury: J. Mol. Structure (THEOCHEM) 677, (2004), 211-225.
6. Dr. Veszprémi Tamás: Elméleti kémia (Műegyetemi Kiadó, Budapest, 1996)
7. Dr. Veszprémi Tamás, Dr. Fehér Miklós: A kvantumkémia alapjai és alkalmazása (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 2002)
8. M.J. Frisch, Ae Frisch, J.B. Foresman : Gaussian 94 User's reference
9. M.J. Frisch, Ae Frisch, J.B. Foresman : Gaussian 98 User's reference
10. Keserű György, Csonka Gábor: Molekulamodellzés (Kézirat, 1993)
11. G. Fogarasi, P. Pulay, in J. R. Durrin (Ed.) in Vibrational Spectra and Structure, Vol 14, (1985) 125-219
12. Billes Ferenc: Rezgési spektroszkópia (egyetemi belső jegyzet, Budapest, 2004)
13. F. Billes, E. Geidel, Spectrochim Acta A 53 (1997) 2537.
14. W. W. Coblentz, Investigation of Infra-red Spectra, Carnegie Institute, Washington DC, 1905.
15. R. Maroni-Ansidei, M. Rolla, Atti Accad. Lincei 27 (1938) 410.
16. R. C. Lord, F. A. Miller, J. Chem. Phys. 10 (1942) 328.
17. P. Mirone, Gazz. Chim. Ital. 86 (1956) 165.
18. N. K. Sidorow, L. P. Kalashnikova, Opt. Spectrosc. 26 (1968) 247.
19. A. Lautié, A. Novak, J. Chim. Phys. 69 (1972) 1332.
20. D. W. Scott, J. Mol. Spectrosc. 37 (1971) 77.
21. M. J. S. Dewar, G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1685.
22. R. Navarro, J. M. Orza, An. Quim. 79 (1983) 557.
23. R. Navarro, J. M. Orza, An. Quim. 79 (1983) 571
24. R. Navarro, J. M. Orza, An. Quim. 80 (1984) 59.

25. R. Navarro, J. M. Orza, *An. Quim.* 81.(1985) 5.
26. J. M. Orza, Escribano, *J. Chem Soc. Farad. Trans. 2* , 81 (1985) 653
27. O. Zakherieva, D. Paneva, M. Gozdicki, *J.Mol. Struct.* 348 (1985) 115.
28. L. A. Gribov, V. A. Demetiev, *Methods and algorithm of calculations in the theory of vibrational spectra of molecules* (Nauka, Moscow, 1981).
29. Y. Xie, K. Fan, J. E. Boggs, *Mol. Phys.* 58 (1986) 401.
30. E. D. Simandiras, N. C. Handy, R. D. Amos, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1739.
31. R. Kostic, S. A. Stepanyan, D. Rajkovic, I. E. Davidova, L. A. Gribov, *J. Serb. Chem. Soc.* 58 (1993) 659.
32. T. D. Klots, R. D. Chirico, W. V. Steele, *Spectrochim. Acta* 50A (1994) 765.
33. E. Geidel, F. Billes, *Theochem*, 507 (2000) 75-87.
34. A. Zecchina, L. Cerutti, S. Coluccia, E. Borello, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 1363.
35. S. T. King, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2133.
36. M. Majoube, *J. Raman Spectr.* 20 (1989) 49.
37. J. R. Durig, M. M. Bergana, W. M. Zunic, *J. Raman. Spectrosc.*, 23 (1992) 357.
38. A-M. Bellocq, C. Perchard, A. Novak, M.-L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 62 (1965) 1334.
39. M. Cordes de N. D., J. L. Walter, *Spectrochim. Acta A*, 24A (1968) 237.
40. L. Colombo, P. Blenckmann, B. Schrader, R. Scheiner, Th. Plessner, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974) 3270.
41. M. Majoube, *Proc. 6th Int. Conf. Raman Spectrosc.*, 2 (1978) 76.
42. K. Fan, Y. Xie, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.*, 136 (1986) 339.
43. L. M. Markham, L. C. Mayne, B. S. Hudson, M. Z. Zgierski, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 10319.
44. E. Borello, A. Zecchina, E. Guglielminotti: *J. Chem. Soc. B*, (1969), 309
45. M. Begtrup, C. J. Nielsen, L. Nygaard, S. Samdal, C. E. Sjørgen, G. O. Sørensen: *Acta Chem. Scandinavica* 42, 500, (1988)
46. Törnkvist, C.; Bergman, J.; Liedberg, B.: *J. Phys. Chem.* 95, 3123, (1991)
47. H. Deusch, *Berichte* 69(1965) 550.
48. J. F. Chiang, K. C. Lu: *Journal of Molecular Structure*, 41 (1977) 223.
49. M. Saidi-Idrissi, H. Sauvatre, C. Garrigou-Langrange, *J.Chim.Phys.* 80 (1983) 739
50. M. H. Palmer, I. Simpson, J. R. Wheeler: *Z. Naturforsch.*, 36a, (1981) 1246.
51. G. A. Jeffrey: *J. Theochem*, 108 (1984) 1.
52. S. A. Kudchadker, C. N. R. Rao: *Indian J. Chemistry* , 11 (1973)140.

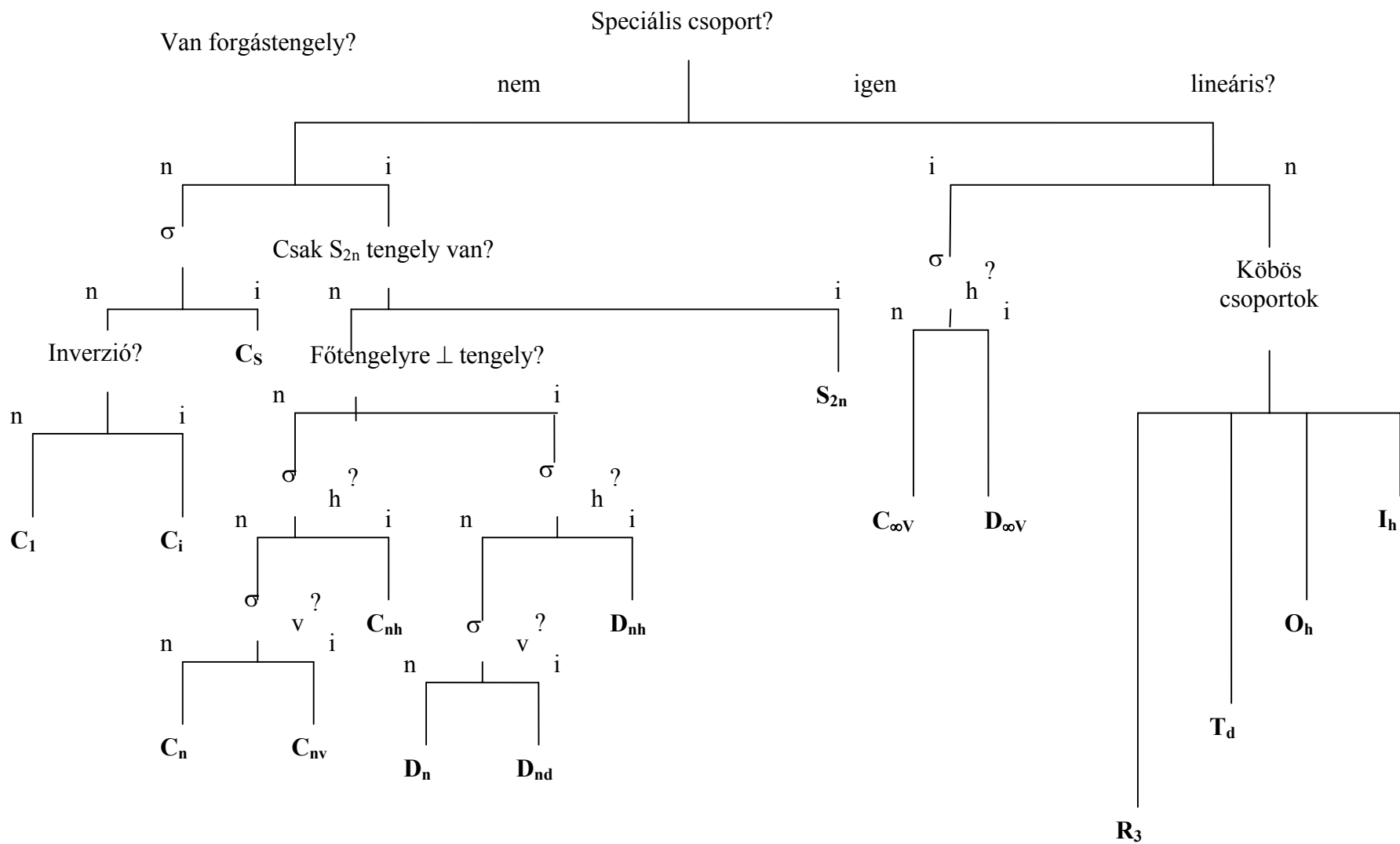
53. D. Ya Movshovich, V.N. Sheynker, et al., *Zh. Obshch. Khim.* 11 (1975) 629.
54. J. R. Wilson, Dissertation, Washington State University 1970
55. M. M. Sokolova, V. V. Melynikov, et al., *Zh. Obshch. Khim.* 11 (1975) 1744.
56. N. I. Sushko, N. A. Matveeva, et al., *Zh. Prikl. Spektrosk.* 53 (1990) 323.
57. B. Bak, D. Christensen, L. Hansen, J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 720.
58. Gaussian 92/DFT, Revision F.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1993).
59. D. Christen, J. H. Griffiths, J. Sheridan: *Z. Naturforsch.* 37a (1982)1378.
60. B. M. Craven, R. K. McMullan, J. D. Bell, H. C. Freeman: *Acta Cryst.* B33(1977) 2585.
61. F. Török, Á. Hegedüs, P. Pulay: *Theoret. Chim. Acta*, 32 (1973) 145.
62. T. La Cour, S. E. Rasmussen: *Acta Chem. Scandinavica*, 27 (1973)1845.
63. J. F. Chiang, K. C. Lu: *Journal of Molecular Structure*, 41, 223, (1977)
64. G. A. Jeffrey: *J. Theochem*, 108, 1, (1984)
65. P. Pulay, G. Fogarasy, F. Pang, J. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2550
66. G. Fogarasi, P. Pulay in *Vibrational Spectra and Structure*, 4, (1985), 125-209
67. M.Bergtrup, C.J. Nielsen, L. Nygaard, S. Samdal, C. E. Sjoergen, G.O. Soerensen, *Acta. Chem. Scand.* A 42 (1988) 500.
68. L. Nygaard, D. Christensen, J. T. Nielsen, E. J. Pedersen, O. Snerling, E. Vestergaard, G. O. Sørensen, *J. Mol. Struct.*, 22 (1974) 401.
69. S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 783.
70. G. Will, *Z. Kristallogr.*, 129 (1969) 211.
71. H. Deutschl, *Berichte* 69, (1965), 550.
72. B. M. Craven, R. K. McMullan, J. D. Bell, H. C. Freeman, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 585.
73. D. Christen, J. H. Griffiths, J. Sheridan, *Z. Naturforsch.*, 37a (1982) 1378.
74. K. Bolton, R.D. Broxn, F.R. Burden, A. Mishra, *J. Mol. Struct.* 27, (1975), 261.
75. O. Mó, J. L. G. de Paz, M. Yañez, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5597.
76. O. Mó, M. Yañez, A. Llamas-Saitz, C. Foces-Foces, J. Elguero, *Tetrahedron*, 51 (1995) 7045.

77. M. Meyer, J. Mol. Struct.(Theochem), 304 (1994) 45.
78. L. Colombo, P.Bleckman, B. Schrader, R. Schneider, Th. Plesser: The Journal of Chemical Physics, 61, (1974), 3270-3278
79. A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, O. Mo, M. Yanez, E. Elguero, J. Elguero: J. Comp. Chem., 16 (1995) 263-272,
80. J. A. Faniran, J. E. Bertie, Lattice vibrations of 1,2,4-Triazole
81. O. Mo, J. L. G. de Paz, M. Yanez: J. Phys. Chem., 90 (1986) 5597-5604
82. M. H. Palmer, I. Simpson, J. R. Wheeler: Z. Naturforsch, 36a (1981) 1246.
83. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra (McGraw-Hil, New York,1955)
84. V. Schettino, G. Sbrana, R. Righini, Chem. Phys. Lett. 13 (1972) 284.
85. G. Sbrana, V. Schettino, R. Righini, J. Chem. Phys. 59 (1973) 2441.
86. J. Zarembowitch, L. Bokobza-Sebagh, Spechtochim. Acta 32A (1976) 605.
87. T. F. Kovalev, Yu. V. Kamensky, V. A. Ignatova, Yu. P. Romodan, E. Lukevich, Latv. Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. (1977) 223.
88. J. F. Arenas, J. T. Lopez-Navarrete, J. C. Otero, J. I. Marcos, a. Cardenate, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 281 (1985) 405.
89. S. B. Kartha, Can. J. Spectrosc. 27 (1982) 1.
90. V. R. Thalladi, A. Gehrke, R. Boese, New J. Chem. 24 (2000) 463.
91. J. F. Arenas, J. T. López-Navarrete, J. I. Marcos and J. C. Otero, J. Chem. Soc., Faraday Tans. 2, 84 (1988) 53.
92. F. Arenas, J. T. López-Navarrete, J. I. Marcos and J. C. Otero, J. Mol. Struct., 192 (1989) 107
93. F. Arenas, J. T. López-Navarrete, J. I. Marcos and J. C. Otero, J. Mol. Struct., 162 (1987) 263
94. F. Arenas, J. T. López-Navarrete, J. I. Marcos and J. C. Otero, J. Mol. Struct., 197 (1989) 87
95. J. P. Perdew, Phys. Rew. B, 33 (1981) 8822.
96. J B. K. Wieberg, J. Mol. Struct. 244 (1991) 61.
97. G. Nagarajan, J. Sci. Ind. Res. 21B (1962) 255&519.
98. M. Scrocco, C. di Lauri, S. Califano, Spechtochim. Acta 21 (1965) 571.
99. N. Nishi, M. Kinoshita, T. Nakashima, R. Shimada, Y. Kanada, Mol. Phys. 33 (1977) 31.

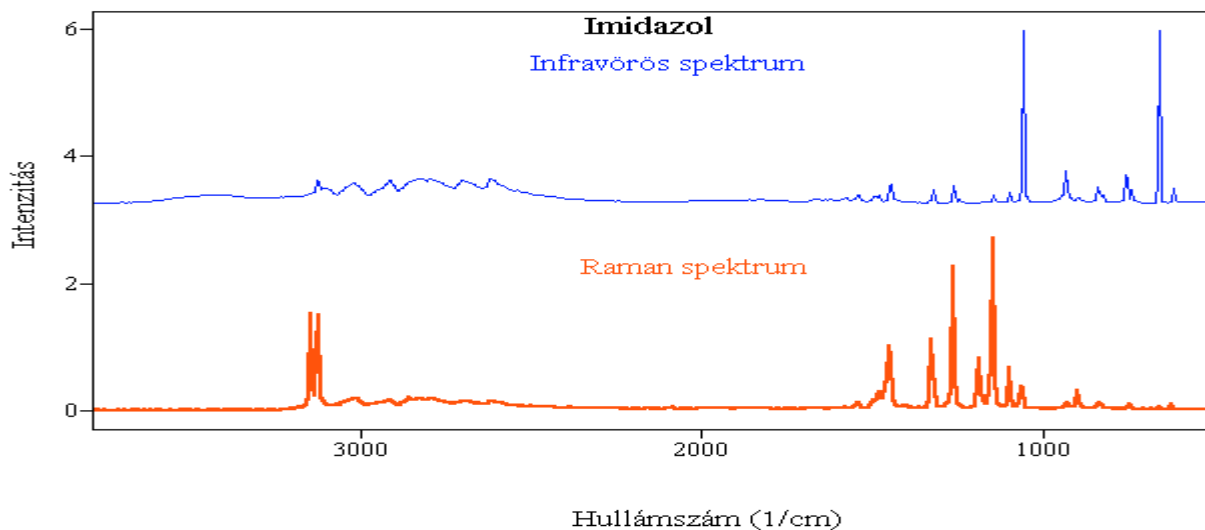
100. J. F. Arenas, J. Marcos, J.T. Lopez-Navarrete, J. Mol. Struct. 142 (1986) 295.
101. F. Billes, H. Mikosch, Structural Chem. 3 (1992) 307.
102. L. Nygaard, J.T. Nielsen, J. Kircheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen, G. O. Sorensen, J. Mol. Struct. 3 (1969) 491.
103. K. Takeshita, Y. Yamamoto, J. Chem. Phys. 101 (1994) 2198.
104. E.D. Simandiras, N.C. Handy, R.D. Amos, J. Phys. Chem. 92 (1988) 1739
105. E. Geidel, Dissertation, Hamburg, 1998.
106. I. Hargittai, J. Brunvoll, C. Foces-Foces, A. Llamas-Saitz, J. Elguero, J. Mol. Struct., 291 (1993) 211.
107. F. K. Larsen, M. S. Lehmann, I. Søtofte, S. E. Rasmussen, Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3248.
108. T. La Cour, S. E. Rasmussen, Acta. Chem. Scand., 27 (1973) 1845.
109. C. Perchard, A.-M. Bellocq, A. Novak, J. Chim. Phys., 62 (1965) 1344.
110. B. J. Bormans, G. deWith, F. C. Mijlhoff, Spechtrochim. Acta.42 (1977) 121.
111. C. M. Gooley, H. Keyzerr, F. Setchell, Nature 223 (1969) 80.
112. W. J. Albery, A. W. Foulds, K. J. Hall, A. R. Hillman, R. G. Edgell, A. F. Orchard, Nature 282 (1979) 793.
113. I. I. Abu-Abdoun, A. Ledwith, Eur. Polym. J. 33, (1997) 1671.
114. T. Yamamura, K. Suzi, T. Yamaguchi, T. Nishiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1997) 413.
115. M. Tosa, Cs. Paizs, C. Majdik, P. Moldovan, L. Novak, P. Kolonits, E. Szabó, L. Poppe, F. D. Irimie, Journal of Molecular Catalysis B, Enzymatic 17 (2002) 241.
116. M. Tosa, Cs. Paizs, C. Majdik, P. Moldovan, L. Novak, P. Kolonits, L. Poppe, F. D. Irimie, Tetrahedron Assymmetry 13 (2002) 211-221.
117. S. C. Chu and D. V. Helm, Acta Cryst B30 (1974) 2489.
118. J. J. H. Mc Dowell, Acta Cryst B32 (1976) 5.
119. T Uchida, M. Ito, K. Kozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn.56 (1983) 577.
120. M. C. Apreda, F. H. Cano, C. Foces-Foces, F. Lopez-Ruperez, J. C. Conesa, J. Soria. J. Chem. Soc. Perkin trans 2 (1987) 575.
121. Y. C. Liu, Y. B. Ding, Z. L. Liu, Acta Chem. Sin., 48 (1990) 1199
122. X. S. Gao, J. K. Feng, Q. Jia, Y. C. Liu, J. Z. Sun, Acta. Chem. Sin., 54 (1996) 1159.
123. V. K. Turchaninov, A. I. Vokin, N. N. Chipanina, Russ. Chem. Bull., 47 (1998) 8.
124. X. S. Li, L. Liu, T. W. Mu, Q. X. Huo, Y. C. Liu Res. Chem. Intermed., 26 (2000) 375.

125. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Drappich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., 1998.

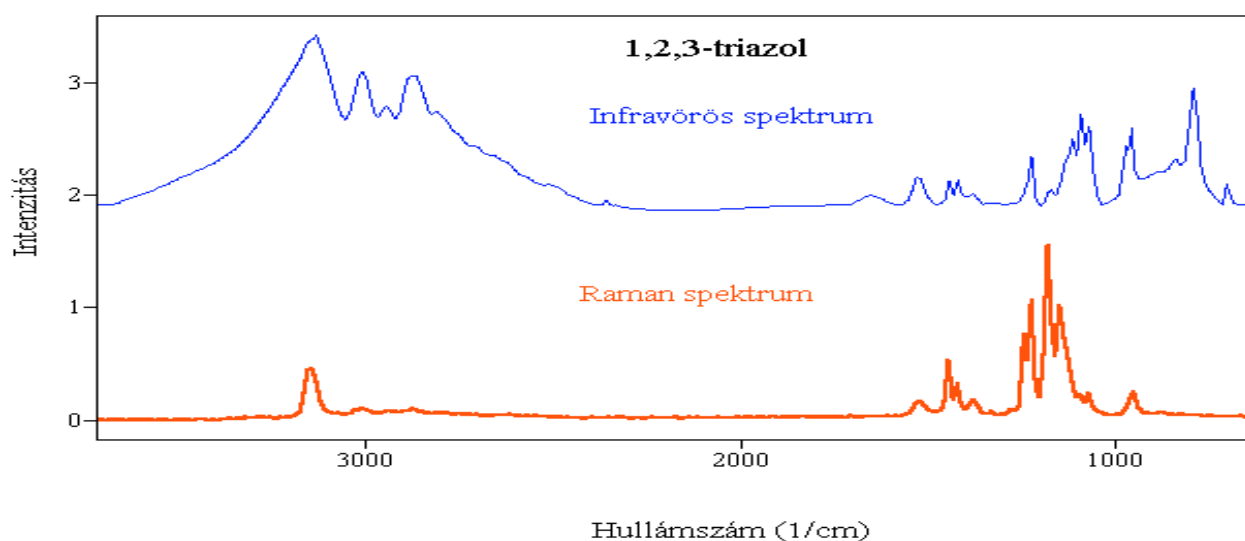
Függelék



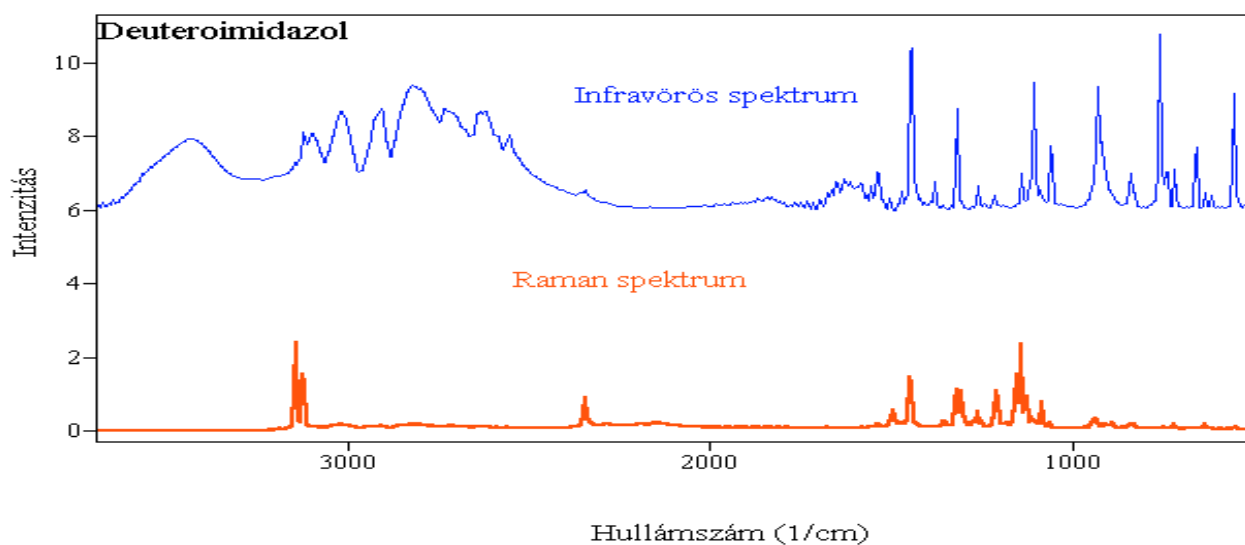
F.1.1 ábra: Algoritmus az egyes szimmetriacsoportokba való besoroláshoz



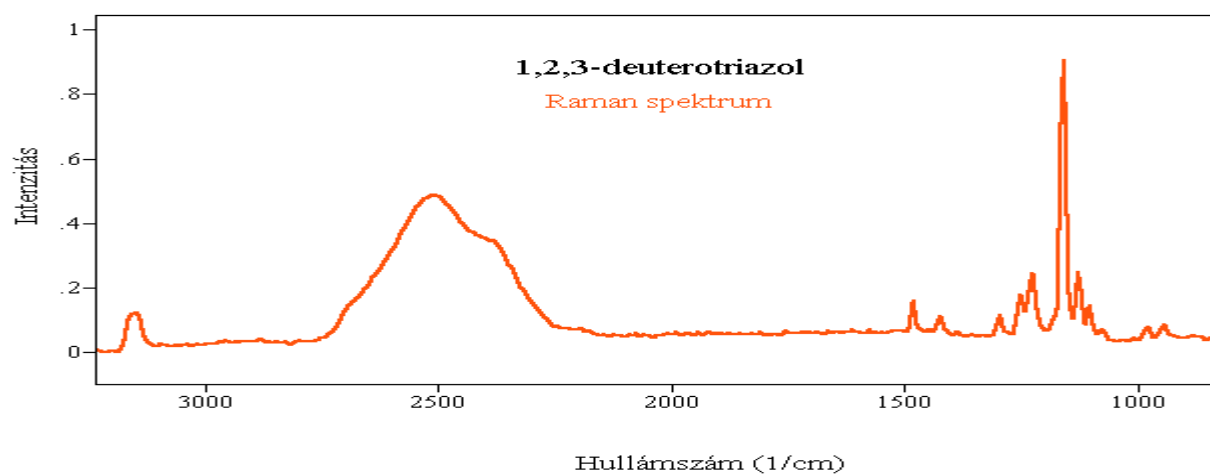
F.3.1. ábra. Az imidazol infravörös és Raman spektruma



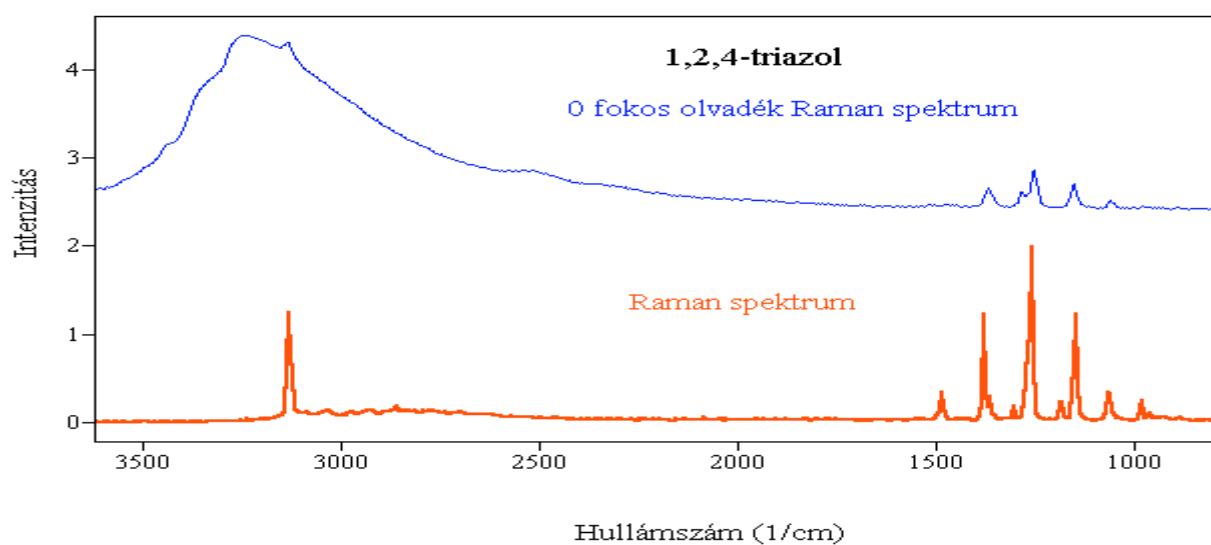
F.3.2 .ábra. Az N-deuteroimidazol infravörös és Raman spektruma



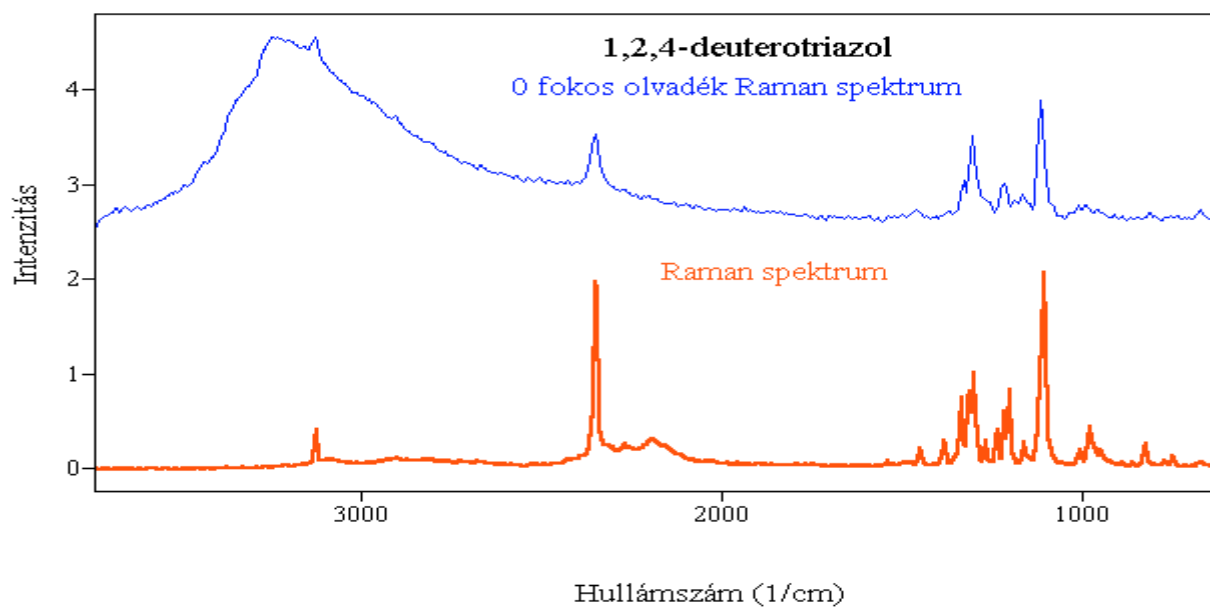
F.3.3. ábra. Az 1,2,3-triazol infravörös és Raman spektruma



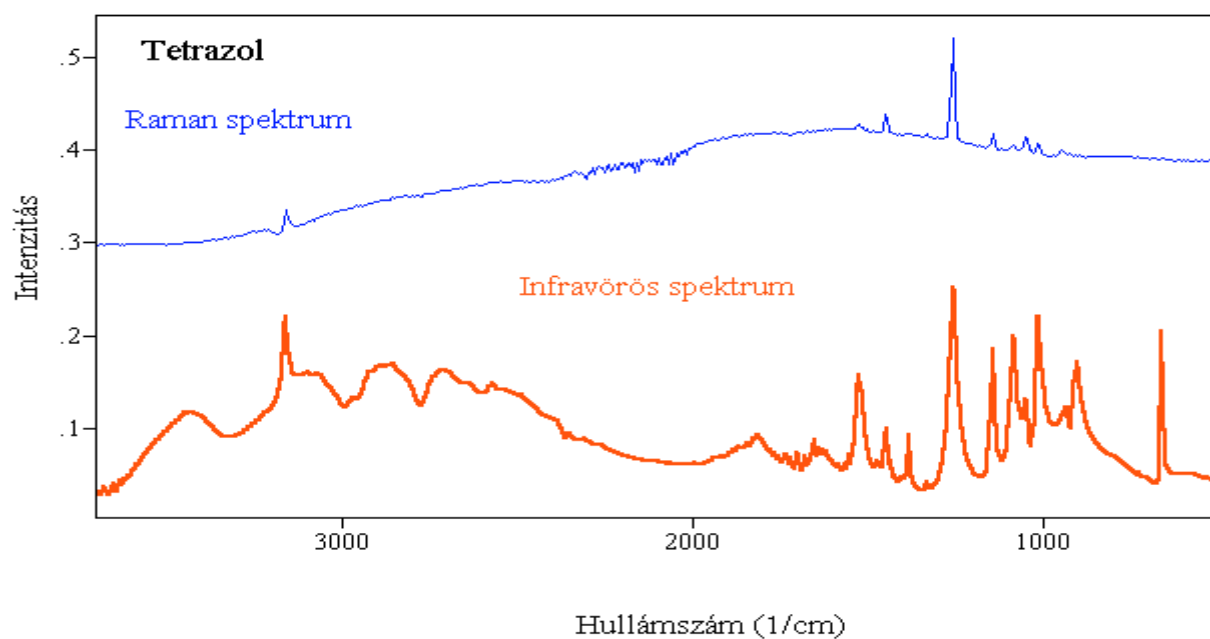
F.3.4. ábra. Az 1,2,3-N-deutero-triazol Raman spektruma



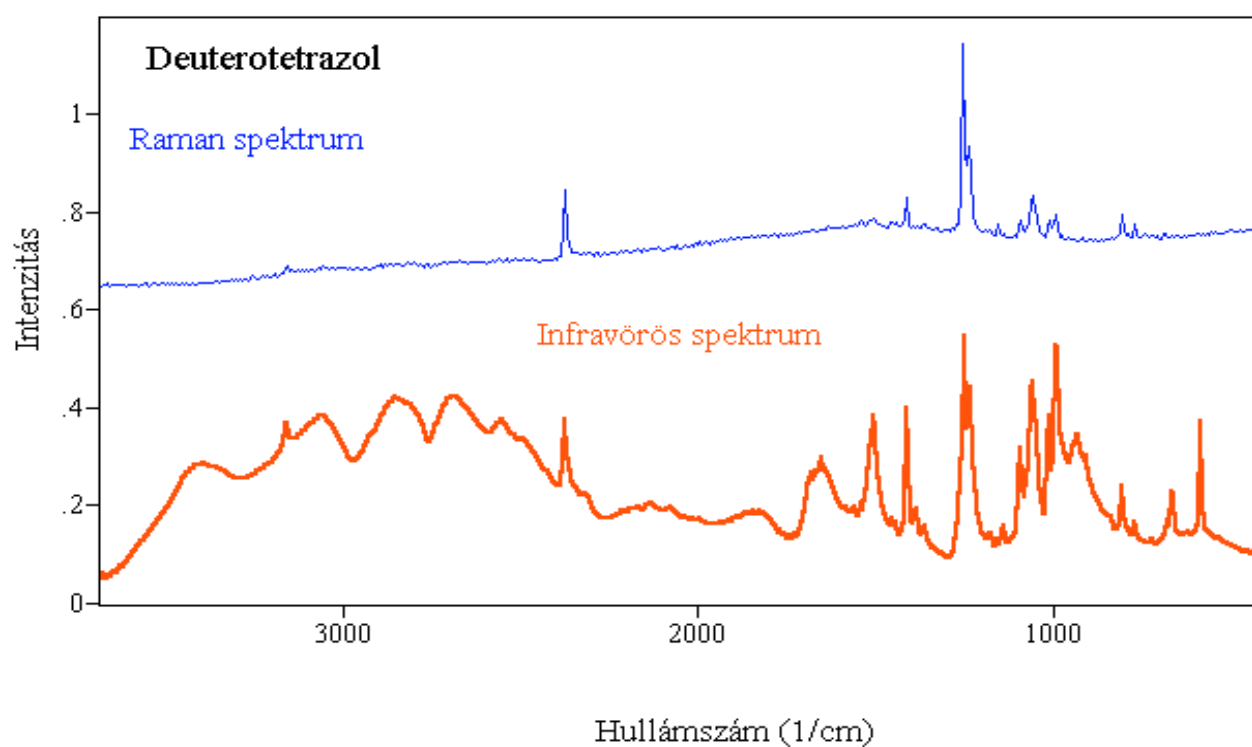
F.3.5. ábra. Az 1,2,4-triazol normál és polarizált Raman spektruma



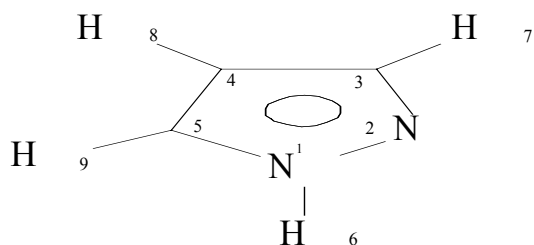
F.3.6 ábra. Az 1.2.4-deuterotriazol Raman és olvadék Raman spektruma



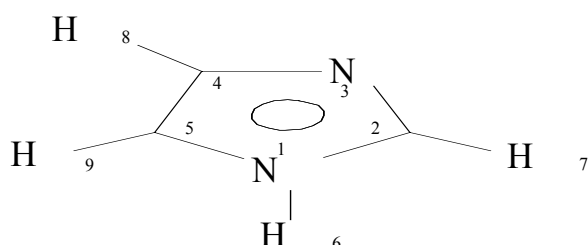
F.3.7. ábra. A tetrazol infravörös és Raman spektruma



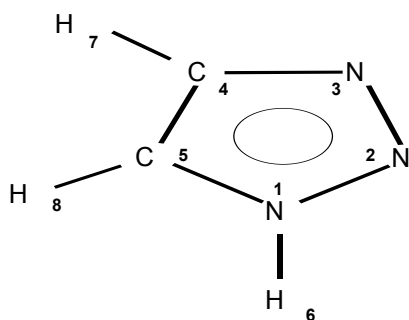
F.3.8. ábra. Az N-deuterotetrazol infravörös és Raman spektruma



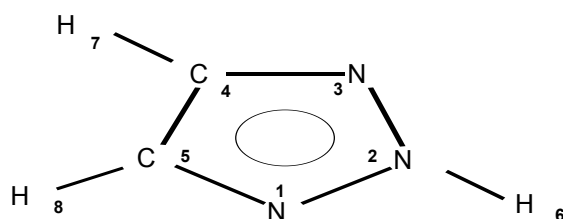
I



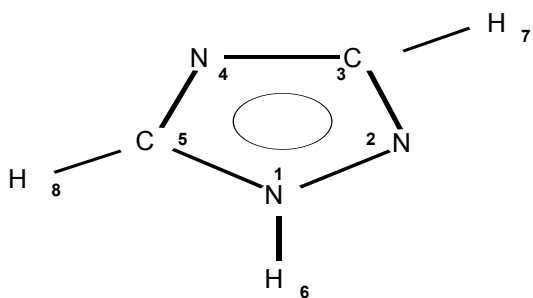
I I



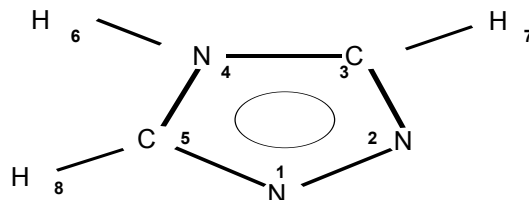
III A



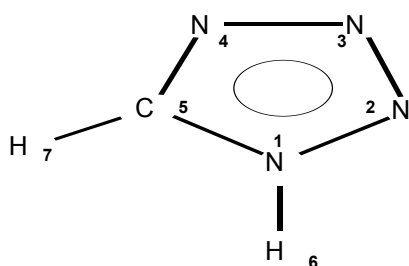
III B



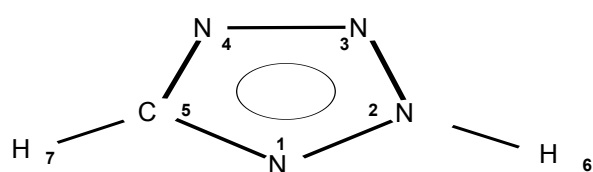
IV A



IV B



V A



V B

I imidazol
 III A : 1H-1,2,3-Triazol,
 IV A : 1H-1,2,4-Triazol
 V A : 1H-Tetrazol

II pirazol
 III B : 2H-1,2,3-Triazol
 IV B : 4H-1,2,4-Triazol
 V B : 2H-Tetrazol

F.3.9. ábra. A vizsgált N-tartalmú-heterociklusos vegyületek szerkezete

F.3.1. táblázat

A pirrol kísérleti és számított geometriai paraméterei

Paraméter ^a	Mért		Számított			
	MW ^b	MW ^{b,c} Corrected	RHF ^d MIDI-4	MP2 ^e DZP	MP2 ^f 6-31G*	B3P86 and B3LYP ^{g,h} 6-311G(d,p)
N1C2	1,730	1,370	1,362	1,375	1,373	1368
C2C3	1,382	1,382	1,362	1,391	1,383	1,374
C3C4	1,417	1,417	-	1,424	1,418	1419
N1H6	0,996	1,000	0,996	1,007	1,011	1005
C2H7	1,076	1,091	1,078	1,078	1,081	1078
C3H8	1,077	1,088	1,079	1,079	1,082	1079
N1C2C3	107,7	107,7	108,2	107,4	107,4	107,6
C2C3C4	107,4	107,4	-	107,4	107,5	107,4
C2N1C5	109,8	109,8	109,6	110,3	110,2	109,9
C2N1H6	125,1	125,1	-	125,1	124,9	125,0
N1C2H7	121,5	126,2	121,2	121,2	121,2	121,3
C2C3H8	125,5	126,3	129,9	127,2	125,6	125,7

^a a kötéstávolságok angströmben, a kötésszögek fokokban értendők.

^b Ref. 100

^c Ref. 29

^d Ref. 101

^e Ref. 102

^f Ref. 103

^g A két módszer azonos geometriai eredményeket adott

^h Ref. 33

F.3.2 táblázat

A pirazol kísérleti és számított geometriai paraméterei

Paraméter ^a	Kísérleti				Számított			
	ED ^b	MW ^c	X-ray ^{d,e}		HF/3-21G ^f	MP2/6-31G ^{**g,h}	B3LYP/6-31G ^{**h}	B3P86/6-311G ^{**i}
N(1)-N(2)	133,8	134,9	134,4	135,2	137,9	134,8	135,0	133,8
N(2)-C(3)	132,3	133,1	133,3	132,8	131,3	134,7	133,3	132,6
C(3)-C(4)	139,1	141,6	137,8	138,9	141,9	140,6	141,4	140,8
C(4)-C(5)	136,9	137,2	138,2	137,1	136,3	138,5	138,1	137,6
C(5)-N(1)	133,9	135,9	132,5	133,7	135,6	136,0	135,9	135,3
N(1)-H(6)	101,0	99,8	104,0	91,0	99,3	100,7	100,8	100,6
C(3)-H(7)	-	107,8	-	90,0	106,5	107,7	108,2	108,0
C(4)-H(8)	108,0	107,6	107,0	94,0	106,4	107,6	107,9	107,8
C(5)-H(9)	-	107,7	-	104,0	106,5	107,3	108,0	107,8
N(1)-N(2)-C(3)	104,9	104,1	104,8	103,7	104,6	103,4	103,9	104,2
N(2)-C(3)-C(4)	111,8	111,9	111,4	111,8	111,8	112,1	112,1	111,9
C(3)-C(4)-C(5)	104,0	104,5	104,7	105,1	105,0	104,9	104,5	104,4
C(4)-C(5)-N(1)	107,5	106,4	107,1	106,3	107,1	105,7	106,1	106,7
C(5)-N(1)-N(2)	111,7	113,1	111,9	113,0	111,6	113,9	113,3	113,1
N(2)-N(1)-H(6)	119,0	118,4	118,0	-	119,3	118,6	119,9	118,9
N(2)-C(3)-H(7)	-	119,3	-	-	122,3	119,1	119,5	119,5
C(3)-C(4)-H(8)	128,0	128,8	127,0	-	127,4	128,2	128,3	128,3
C(4)-C(5)-H(9)	-	132,1	-	-	130,6	132,4	132,0	131,9

^aa kötéstávolságok angströmben a kötésszögek fokokban értendők^bRef. 104 ^fRef. 37^cRef. 67 ^gRef. 75^dRef. 105 ^hRef. 78^eRef. 106 ⁱsaját munka

F.3.3. táblázat

Az imidazol mért és számított geometriai paraméterei

Paraméter ^a	Kísérleti				Számított			
	ND ^b	MW ^c	X-ray ^{d,e}		HF/4-21G ^f	HF/6-31G ^{*g}	HF/6-31++G ^{**h}	B3P86/6-311G ^{**i}
N(1)-C(2)	133,7	136,4	134,9	133,7	136,3	134,9	135,0	136,0
C(2)-N(3)	131,6	131,4	132,6	131,1	131,2	128,9	129,1	130,9
N(3)-C(4)	136,7	138,2	137,8	138,1	138,1	137,2	137,1	137,1
C(4)-C(5)	135,7	136,4	135,8	131,1	136,2	135,0	135,3	136,8
C(5)-N(1)	136,2	137,7	136,9	137,3	137,6	137,2	137,2	137,3
N(1)-H(6)	103,8	99,8	104,8	111	99,1	99,3	-	100,6
C(2)-H(7)	107,7	107,9	108,2	101	107,7	-	-	108,0
C(4)-H(8)	136,7	107,8	95,8	98	107,7	-	-	107,9
C(5)-H(9)	107,1	107,9	103,1	98	107,1	-	-	107,7
N(1)-C(2)-N(3)	112,0	112,0	111,3	114,2	112,0	112,2	112,1	111,7
C(2)-N(3)-C(4)	105,1	104,9	105,4	102,6	104,9	105,3	105,5	105,3
N(3)-C(4)-C(5)	109,9	110,7	109,8	111,2	110,7	110,5	110,4	110,7
C(4)-C(5)-N(1)	106,1	105,5	106,3	107,5	105,5	105,2	105,2	105,0
C(5)-N(1)-C(2)	107,0	106,9	107,2	104,4	106,9	106,8	106,9	107,3
C(2)-N(1)-H(6)	127,2	-	-	-	126,2	-	-	126,6
N(1)-C(2)-H(7)	123,5	-	-	-	122,5	-	-	122,4
N(3)-C(4)-H(8)	121,8	-	-	-	121,4	-	-	121,4
C(4)-C(5)-H(9)	131,1	-	-	-	132,6	-	-	132,7

^aa kötéstávolságok angströmben a kötésszögek fokokban értendők^bRef. 60 ^fRef. 42^cRef. 72 ^gRef. 76^dRef. 68 ^hRef. 43^eRef. 69 ⁱsaját munka

F.3.4 táblázat

Az 1,2,3-triazol mért és számított geometriai paramétere^a

Paraméter ^b	1H-1,2,3-triazol				2H-1,2,3-triazol		
	RHF	MP2	B3P86	Kísérleti	RHF	MP2	B3P86
	DZ ^c	6-31G* ^d	6-311G** ^e	ED ^c	DZ ^c	6-31G* ^d	6-311G** ^e
N1N2	1,376	1,351	1,340	1,323	1,349	1,332	1,319
N2N3	1,290	1,329	1,294	1,323	1,349	1,332	1,319
N3C4	1,377	1,360	1,358	1,347	1,317	1,351	1,330
C4C5	1,358	1,380	1,371	1,401	1,413	1,394	1,401
C5N1	1,353	1,354	1,351	1,347	1,317	1,351	1,330
NH6	0,991	1,014	1,008	1,026	0,990	1,014	1,007
C4H7	1,059	1,080	1,077	1,099	1,061	1,080	1,078
C5H8	1,060	1,079	1,077	1,099	1,061	1,080	1,078
N1N2N3	106,6	106,3	107,1	117,3	114,0	117,7	117,0
N2N3C4	109,9	108,7	109,2	-	104,2	102,0	102,9
N3C4C5	108,1	109,5	108,7	-	108,8	109,1	108,6
C4C5N1	105,1	103,2	103,3	-	108,8	109,1	108,6
C5N1N2	110,3	112,3	111,7	-	104,2	102,0	102,9
NNH6 ^f	119,9	118,7	119,3	-	132,0	121,1	121,5
C5C4H7	130,6	129,1	129,6	130,8	120,0	130,5	130,4
C4C5H8	132,3	133,6	138,4	130,8	120,0	130,5	130,4

^aaz atomok számozása az függelékben található (III.A és III.B)

^ba kötéstávolságok angströmben, a kötésszögek fokokban értendők

^cRef. 66 ^dRef. 46 ^esaját munka

^f 1H tautomernél N2N1H6, 2H tautomernél N1N2H6

F.3.5 táblázat

Az 1,2,4-triazol mért és számított geometria paramétere^a

Para- méter ^b	1H-1,2,4-triazol								4H-1,2,4-triazol			
	X-ray ^c	Kísérleti MW ^d	ED ^e	Számított				Számított				
				CNDO/2 ^f	HF		B3P86		HF		B3P86	
					STO-3G ^g	3-21G ^g	6-31G ^g	6-311G** ^h	STO-3G ^g	3-21G ^g	6-31G ^g	6-311G** ^h
N1N2	1,354	1,381	1,380	1,378	1,388	1,395	1,363	1,346	1,384	1,373	1,367	1,373
N2C3	1,330	1,328	1,329	1,318	1,326	1,305	1,307	1,319	1,315	1,291	1,296	1,303
C3N4	1,353	1,354	1,348	1,345	1,402	1,379	1,371	1,358	1,420	1,436	1,391	1,362
N4C5	1,350	1,280	1,305	1,320	1,321	1,308	1,311	1,315	1,315	1,291	1,296	1,362
C5N1	1,344	1,375	1,377	1,354	1,374	1,348	1,343	1,346	1,384	1,373	1,397	1,303
NH6	-	0,998	0,990	-	1,024	0,993	0,988	1,007	1,021	0,995	0,985	1,007
C3H7	-	1,078	1,054	-	1,083	1,061	1,061	1,079	1,083	1,062	1,062	1,078
C5H8	-	1,078	1,054	-	1,084	1,063	1,063	1,079	1,083	1,063	1,062	1,078
N1N2C3	101,8	102,7	102,7	102,7	101,6	102,5	103,2	101,8	110,8	110,9	109,9	107,4
N2C3N4	114,5	113,0	113,8	114,2	115,7	114,1	113,5	115,3	107,0	106,6	107,5	110,3
C3N4C5	104,3	106,8	105,7	104,9	102,3	104,0	104,1	102,6	107,0	106,6	107,5	104,5
N4C5N1	107,1	109,0	108,7	109,0	110,5	110,1	109,4	109,8	110,8	110,9	109,9	110,3
C5N1N2	112,2	108,5	108,9	109,2	109,8	109,2	109,8	110,5	104,4	104,9	105,2	107,4
CNH6 ⁱ	-	124,0	130,2	-	131,0	130,8	129,8	129,6	127,8	127,5	127,5	127,7
N4C3H7	-	118,5	119,2	-	122,4	123,0	122,1	123,2	126,3	125,7	125,8	130,4
N4C5H8	-	120,5	120,3	-	126,9	126,0	126,2	126,7	126,3	125,7	125,8	130,4

^aaz atomok számozása a függelékben IV.A és IV.B ábrán látható^ba kötéstávolságok angströmben, a kötésszögek fokokban értendők^cRef. 47^dRef. 73^eRef. 49^fRef. 50^gRef. 74^hsaját munkaⁱ 1H tautomernél N2N1H6, 2H tautomernél N1N2H6

F.3.6 táblázat

A tetrazol számított geometria paraméterei^a

Paraméter ^b	1H-tetrazol					2H-tetrazol			
	MNDO ^c	HF ^d		B3P86		HF ^d		B3P86	
		STO-3G	3-21G	6-31G	6-311G** ^e	STO-3G	3-21G	6-31G	6-311G** ^e
N1N2	1,342	1,387	1,385	1,353	1,342	1,375	1,350	1,319	1,319
N2N3	1,275	1,310	1,278	1,270	1,283	1,318	1,304	1,291	1,319
N3N4	1,328	1,410	1,415	1,372	1,355	1,400	1,372	1,365	1,301
N4C5	1,351	1,320	1,229	1,304	1,309	1,327	1,308	1,311	1,350
C5N1	1,396	1,371	1,346	1,343	1,342	1,373	1,356	1,331	1,322
NH6	1,004	1,025	0,994	0,989	1,008	1,029	0,994	0,988	1,009
C5H7	1,082	1,084	1,061	1,061	1,077	1,081	1,059	1,059	1,077
N1N2N3	107,3	105,8	106,5	106,6	106,0	105,6	105,9	106,4	115,0
N2N3N4	112,3	111,1	110,4	110,5	111,4	106,3	107,0	106,9	105,5
N3N4C5	107,3	105,5	105,5	106,5	105,7	113,5	112,2	111,1	106,2
N4C5N1	104,9	109,3	109,8	108,0	108,3	100,9	102,3	102,4	112,8
C5N1N2	108,1	108,3	107,8	108,4	108,6	113,7	112,5	113,2	100,5
NNH6 ^f	122,6	121,7	120,6	120,7	120,4	123,2	123,6	124,0	122,7
N4C5H7	129,0	130,4	127,7	126,4	126,7	124,9	124,5	124,9	123,8

^aaz atomok számozása a függelékben V.A és V.B ábrán látható^ba kötéstávolságok angströmben,a kötésszögek fokokban értendők^cRef. 56 ^dRef. 74 ^esaját munka^f 1H tautomernél N2N1H6, 2H tautomernél N1N2H6

F.3.7.táblázat

A pirrol, a pirazol és az imidazol erőállandói

Belső koordináták ^a	Erőállandók ^b					
	skálázatlan			skálázott		
	Pirrol	Pirazol	Imidazol	Pirrol	Pirazol	Imidazol
r12	6,388	6,663	7,020	5,83	6,277	5,876
r23	7,078	8,179	8,737	6,462	7,705	7,313
r34	5,700	6,507	6,470	5,204	6,129	5,415
r45	7,078	7,694	7,933	6,462	7,248	6,640
r51	6,388	7,377	6,847	5,832	6,949	5,731
r16	6,898	7,495	7,466	6,297	6,573	6,846
r37 ^c	-	5,787	-		5,318	-
r27 ^{d,e}	5,337	-	5,794	4,873	-	5,313
r38 ^e	5,303	-	-	4,842	-	-
r48	-	5,866	5,806	-	5,391	5,324
r49 ^e	5,303	-	-	-	-	-
r59	-	5,842	5,877		5,369	5,389
r510 ^c	5,337	-	-	4,872	-	-
φ216-φ516	0,459	0,520	0,454	0,442	0,498	0,388
φ437-φ237 ^c	-	0,487	-	-	0,466	-
φ327-φ127 ^{d,e}	0,458	-	0,510	0,441	-	0,436
φ348-φ238 ^e	0,421	-	-	4,054	-	-
φ348-φ548	-	0,419	0,483	-	0,401	0,413
φ349-φ549 ^e	0,421	-	-	4,054	-	-
φ459-φ159	-	0,456	0,451	-	0,436	0,386
φ4510-φ1510 ^c	0,458	-	-	0,441	-	-
φ215-a ₁ *(φ123+φ451)+a ₂ *(φ234+φ345)	1,756	2,029	1,959	1,672	1,893	1,843
b ₁ *(φ123-φ451)+b ₂ *(φ345-φ234)	1,585	1,822	1,779	1,513	1,700	1,674
θ6215	0,713	0,907	0,832	0,712	0,805	0,769
θ7234 ^c	-	1,942	-	-	1,606	-
θ7123 ^{d,e}	1,425	-	1,476	1,412	-	1,268
θ8234 ^e	1,675	-	-	1,659	-	-
θ8543	-	1,715	1,657	-	1,418	1,423
θ9154	-	1,624	1,451	-	1,343	1,246
θ9543	1,675	-	-	1,659	-	-
θ10154 ^c	1,425	-	-	1,412	-	-
τ2345-						
a ₁ *(τ1234+τ3451)+a ₂ *(τ4512+τ5123)	0,445	0,568	0,508	0,444	0,504	0,469
b ₁ *(τ3451-τ1234)+b ₂ *(τ5123-τ4512)	0,567	0,535	0,565	0,565	0,475	0,522

$$a_1 = \cos 144^\circ, a_2 = \cos 72^\circ$$

$$b_1 = 1 - \cos 72^\circ, b_2 = \cos 72^\circ - \cos 144^\circ$$

^ar:kötéshossz változása, φ:a kötés szögek változása, θ:diéderes szög változása,

τ: torziós szög változása; az atomokszámozása az X ábrán látható

^ba nyújtás egysége 10² N m⁻¹, a síkbeli deformáció egysége 10⁻⁸ N, a merőleges deformáció és a torzió egysége 10⁻¹⁸ Nm

^cpirazol ^dimidazol ^epirrol

F.3.8. táblázat : A vizsgált triazol és tetrazol molekulák gyűrűjéhez tartozó skálázott diagonális erőállandók^a

Belső koordináták ^{b,c}	1H-1,2,3-triazol	2H-1,2,3-triazol	1H-1,2,4-triazol	4H-1,2,4-triazol	1H-tetrazol	2H-tetrazol
R ₁₂	5,285	6,634	5,734	4,775	5,506	6,635
R ₂₃	7,120	6,334	7,430	7,919	7,499	6,019
R ₃₄	5,918	7,172	6,010	6,308	5,016	7,173
R ₄₅	7,010	5,930	7,570	6,308	7,945	6,279
R ₅₁	6,674	7,172	6,565	7,919	7,055	7,628
$\phi_{215}-a_1*(\phi_{123}+\phi_{451})+a_2*(\phi_{234}+\phi_{345})$	1,937	1,834	2,105	1,816	2,066	2,071
$b_1*(\phi_{123}-\phi_{451})+b_2*(\phi_{345}-\phi_{234})$	1,755	1,756	1,951	1,699	1,999	2,064
$\tau_{2345}-a_1*(\tau_{1234}+\tau_{3451})+a_2*(\tau_{4512}+\tau_{5123})$	0,442	0,508	0,460	0,411	0,350	0,386
$b_1*(\tau_{3451}-\tau_{1234})+b_2*(\tau_{5123}-\tau_{4512})$	0,481	0,496	0,489	0,528	0,436	0,359

^aaz erőállandók mértékegysége 10² Nm⁻¹ illetve 10⁻¹⁸ Nm

^baz atomok számozása az függelék IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB ábráján látható R: nyújtás, ϕ :síkbeli deformáció, τ : torzió

^ca₁ = cos 144°, a₂ = cos 72°, b₁ = 1 – cos 72°, b₂ = cos 72° - cos 144°

F.3.9. táblázat: Alkalmazott skálafaktorok

a rezgési mód jellege	Triazolok				Tetrazolok	
	1H-1,2,3-	2H-1,2,3-	1H-1,2,4-	4H-1,2,4-	1H-1,2,3,4-	2H-1,2,3,4-
gyűrű vegyérték rezgés	0,8933	0,8879	0,8656	0,8999	0,9221	0,9200
gyűrű síkbeli deformáció	0,8910	0,8457	0,9798	0,8885	0,9170	0,9906
gyűrű merőleges deformáció	0,8993	0,9226	0,9138	0,9800	0,8201	0,8045
CH vegyérték rezgés	0,9085	0,9142	0,9034	0,9187	0,8872	0,8845
CH síkbeli deformáció	1,0298	0,9869	0,9971	0,9478	0,7704	0,7727
CH merőleges deformáció	0,9692	0,8758	1,0466	1,1033	1,0742	0,9977
NH vegyérték rezgés	0,8000	0,8531	0,8830	0,9045	0,8824	0,8905
NH síkbeli deformáció	1,0341	1,0023	0,8266	1,0431	0,7504	0,8794
NH merőleges deformáció	1,0927	0,8896	0,8826	0,8857	0,9170	0,8088

F.3.10. táblázat

A pirrol és a N-deuteropirrol mért és számított a frekvenciái cm ⁻¹									
pirrol					N-D-pirrol				
Kísérleti ^a		Számított		PED (%) ^b	Kísérleti ^a		Számított		PED (%) ^b
Becke3P86/6-311G(d,p)					Becke3P86/6-311G(d,p)				
A ₁	3530	3530	vCH 99		A ₁	2607	2593	vCH 98	
	3134	3134	vCH 98			3134	3135	vCH 98	
	3114	3114	vCH 99			3114	3114	vCH 99	
	1469	1465	vrg 47	βCH 49		1467	1459	vrg 47	βCH 50
	1382	1382	vrg 62	βCH 28		1386	1382	vrg 61	βCH 28
	1142	1138	vrg 83	βCH 13		1137	1129	vrg 80	βCH 16
	1075	1066	vrg 49	βCH 47		1079	1066	vrg 51	bCH 45
	1015	1007	vrg 51	βCH 48		1013	1004	vrg 51	βCH 48
	882	879	βrg 84	βCH 12		871	866	βrg 84	βCH 11
A ₂	868	877	γCH 87		A ₂	871	877	γCH 87	
	712	687	γCH 99			712	687	γCH 99	
	620	632	γrg 87			621	632	γrg 87	
B ₁	3127	3127	γCH 99		B ₁	3127	3127	γCH 99	
	3103	3103	γCH 99			3103	3103	γCH 99	
	1530	1531	vrg 54	βCH 25 βNH 19		1509	1510	vrg 65	βCH 28
	1418	1424	vrg 54	bNH 36		1358	1360	vrg 74	βND 13
	1286	1281	βCH 86			1286	1261	βCH 92	
	1127	1134	vrg 34	βCH 36 βNH 28		1072	105	vrg 26	βCH 66
	1048	1038	vrg 46	βCH 46		913	902	vrg 25	βrg 38 βND 32
	841	857	βrg 92			830	823	βrg 52	βND 40
B ₂	826	831	γCH 86		B ₂	836	827	γCH 89	
	736	727	γCH 94			731	723	γCH 97	
	651	644	γrg 94			609	619	γrg 85	
	480	483	γNH 93			364	375	γND 91	
Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között						1H:	6,14 cm ⁻¹	1D:	8,15cm ⁻¹
Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között						1H:	0,72%	1D:	0,94%

^aRef. 32^bv: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.3.11 táblázat

A pirazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Kísérleti frekvenciák								Számított frekvenciák				PED (%)	
	Infravörös			Raman				Vizes old. ^a	Hozzá-	UBFF ^b	HF	B3P86	B3P86/6-311G** ^c	
	Mátrix ^a	Szilárd ^b	Szilárd ^c	CCl ₄ old. ^b	Gőz ^b	Szilárd ^c	Olvadék ^d	Olvadék ^c	rendelt ^c		3-21G ^d	6-311G** ^c		
A'	3492	-	3446	3480	3523	-	-	-	-	3446	3523	3678	3447	vNH99
	-	-	3156	-	3155	3147	3145	3143p	3150	3156	3151	3304	3150	vCH98
	-	-	3124	-	3137	3124	3124	3124	3132	3124	3134	3280	3131	vCH99
	-	-	-	-	3126	3114	3114	3110	3119	3114	3128	3273	3116	vCH99
	1538	1557	-	1530	1531	1539	1536	1532	1538	1539	1526	1564	1537	vrg55 βCH23 βNH19
	1448	1465	1459	1447	1447	1471	1471	1471	1476	1459	1440	1439	1458	vrg50 βCH13 βNH32
	1392	1396	1397	1393	1395	1397	1398	1396	1399	1397	1405	1373	1399	vrg59 βrg12 βCH24
	1346	1357	1359	1354	1358	1359	1357	1356p	1356	1359	1348	1359	1361	vrg52 βCH34 βNH11
	1240	1266	-	1254	1254	1261	1260	1257p	1260	1261	1253	1236	1256	vrg40 βCH44 βNH14
	1125	1149	1151	1153	1159	1153	1152	1149p	1151	1153	1150	1138	1165	vrg77 βCH14
	1125	1138	1138	1122	1121	1137	1144	1140	1138	1138	1129	1073	1124	vrg62 βCH26 βNH11
	1032	1056	1034	1054	1054	1034	1056	1040p	1050	1034	1052	1010	1034	vrg49 βCH49
	1018	1045	-	1018	1009	1013	1046	1036	1038	1013	1010	977	1030	vrg43 βCH51
	920	936	918	932	924	914	-	912	930	914	954	935	915	βrg80 βCH15
A''	905	918	-	907	908	903	912	907	915	903	901	914	894	βrg93
	873	891	840	878	879	836	1034?	-	867	840	882	1025	817	γrg10 γCH90
	832	840	772	-	833	776	880	-	834	772	835	948	772	γCH93
	745	765	668	-	745	-	835	671dp	772	668	742	826	690	γCH91
	678	654	-	674	674	-	778	655	657	655	677	665	659	γrg94
	608	619	615	614	623	-	653	-	612	615	619	645	607	γrg91
	544	877	-	532	516		618	-	-	520 ^e	519	606	516	γrg14 γNH86

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 6,76 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,72 %

p: polarizált, dp: depolarizált

^aRef. 35

^bRef. 36

^csaját munka

^dRef. 37

^ebecsült frekvenciák

F.3.12 táblázat

Az N-D-pirazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Infravörös			Kísérleti frekvenciák			Raman	Hozzá- rendelt ^b	Számított frekvenciák		PED (%)	
	Szilárd ^a	Szilárd ^b	CCl ₄ old. ^a	Gőz ^a	Szilárd ^b	Olvadék ^b			UBFF ^a	B3P86 6- 311G** ^b	B3P86/6-311G*	
A'	-	2513	-	2640	2523	2543	-	2513	2583	2535	vND97	
	-	3150	-	3155	3149	3143p	3146	3150	3151	3150	vCH98	
	-	3125	-	3136	3124	3126	3126	3125	3134	3131	vCH99	
	-	3114	-	3126	3114	3110	3115	3114	3128	3116	vCH99	
	1492	1532	1510	1515	1497	-	1505	1532	1505	1518	vrg66	βCH28
	1419	1422	1424	1414	1421	1423	1424	1421	1411	1415	vrg60	βCH31
	1373	1391	1380	1378	1399	1394	1381	1391	1389	1387	vrg63	βCH25
	1310	1322	1317	1318	1318	1320p	1322	1322	1346	1329	vrg74	βCH12
	1204	1205	1209	1210	1204	1207p	1209	1205	1199	1211	vrg30	βCH61
	1134	1140	1137	1136	1136	1137p	1141	1140	1127	1142	vrg75	βCH20
	1067	1048	1064	1050	1050	1050	1066	1048	1079	1046	vrg39	βCH49
	1025	1026	1023	1021	1025	1031	1032	1026	1017	1026	vrg55	βCH43
	921	951	952	955	-	956	-	951	954	949	vrg20	βrg36 βCH13
	905	904	915	915	91	909	914	904	917	903	vrg87	βrg12
A''	858	-	863	858	853	-	858	853	849	857	βCH48	βND39
	894	-	878	879	809	-	-	809	881	817	γCH90	
	838	771	-	831	771	-	772	771	829	769	γCH93	
	752	-	-	743	-	674	-	689	739	688	γCH97	
	662	636	664	655	-	633	657	636	659	640	γrg93	
	628	589	615	610	-	591	620	589	616	594	γrg93	
	606	-	428	406	-	426	-	426	401	406	γND91	

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 5,62 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,60 %

p: polarizált, dp: depolarizált

^aRef. 36^bsaját munka

F.3.13 táblázat

Az imidazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Kísérleti frekvenciák									Számított frekvenciák					
	Infravörös			Raman						Hozzá-	HF	HF	B3P86		
	Mátrix ^a	Szilárd ^b	Szilárd ^c	Vizes old. ^b	Gőz ^b	Szilárd ^d	Szilárd ^c	Olvadék ^c	Vizes old. ^d	rendelt ^c	4-21G ^e	6-31++G* ^f	6-311G** ^c		
A'	3504	2800	3517	-	3518	3430	-	-	-	3517	3518	3928	3517	vNH99	
	-	3145	3146	3156	3160	-	3143	3144	3160	3143	3161	3458	3145	vCH98	
	-	3125	3124	3131	3135	3128	3123	3123	3133	3123	3133	3429	3117	vCH99	
	-	3125	3101	3131	3135	3110	3110	3110	3060	3110	3083	3428	3115	vCH99	
	1518	1541	1448	1532	1530	1495	1448	1449p	1490	1448	1545	1730	1441	vrg61	βCH21 β
	1480	1448	-	1485	1480	1445	1404	1404	1430p	1404	1474	1652	1395	vrg57	βCH38
	1412	1329	1328	1428	1405	1325	1326	1326p	1328p	1328	1397	1578	1342	vrg49	βrg12 β
	1404	1263	1263	1328	1330	1260	1265	1261p	1260p	1265	1334	1497	1270	vrg63	βCH30
	1325	1146	-	1259	1260	1144	1188	1186p	1160p	1188	1259	1404	1182	vrg16	βCH79
	1252	1104	1098	1160	-	1098	1100	1099	1135p	1098	1145	1250	1086	vrg94	
	1125	1060	1058	1135	1127	1050	1062	1064	1065	1062	1132	1231	1061	vrg40	βCH43 β
	1074	-	-	1094	1074	-	-	1013	-	1013	1083	1183	1015	vrg47	βCH22 β
	1056	-	-	1067	1055	-	988	981	-	988	1059	1153	1001	vrg47	βrg12 β
	900	938	923	865	890	930	924	928	935	923	926	1018	909	βrg11	βrg72 β
	892	895	898	828	866	895	890	902	915	898	896	982	874	βrg81	
A''	850	837	831	914	930	868	833	837	860	831	853	998	808	γCH90	
	810	760	758	842	809	753	-	-	750	758	806	967	758	γCH100	
	732	-	-	757	723	-	-	674dp	-	674	729	836	679	γCH99	
	662	660	661	666	668	655	-	663dp	-	663	659	727	661	γrg97	
	636	624	621	620	626	626	-	-	620	621	635	686	627	γrg85	
	545	-	-	-	513	-	-	538	-	539	514	561	520	γrg12	γNH88

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 8,89 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,98 %

p: polarizált, dp: depolarizált

^bRefs. 38,107 ^aRef. 35 ^csaját munka ^dRef. 77 ^eRef. 38 ^fRef. 43, skálázatlan

F.3.14 táblázat

Az N-D-imidazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Kísérleti frekvenciák						Számított frekvenciák				PED (%)	
	Infravörös			Raman		Vizes old. ^a	Hozzá- rendelt ^{ab}	HF 3-21G ^c	HF 6- 31++G ^{***d}	B3P86 6- 311G ^{**b}	B3P86/6-311G ^{**b}	
	Szilárd ^a	Szilárd ^b	Vizes.old. ^a	Szilárd ^b	Olvadék ^b							
A'	2132	2584	-	-	-	-	2584	2587	2888	2583	vND98	
	3140	-	-	3141	3141	-	3141	3161	3458	3145	vCH99	
	3120	3122	-	3122	3122	-	3122	3134	3429	3117	vCH99	
	3120	3117	-	-	3118	-	3117	3083	3428	3115	vCH99	
	1495	1424	1507	-	1429p	1506	1424	1524	1714	1426	vrg69	βCH25
	1475	1384	1479	1398	-	1485	1384	1470	1644	1390	vrg58	βCH37
	1355	1276	1355	1275	1277p	1359	1276	1332	1499	1283	vrg70	βrg10 βCH10 βND10
	1317	1262	1320	1262	1260p	1323	1262	1321	1480	1263	vrg63	βCH21
	1241	1192	1247	1182		1252	1182	1255	1394	1175	vrg11	βCH86
	1134	1087	-	1087	1089	-	1087	1129	1235	1080	vrg94	
	1101	-	1132	-	1035	1136	1035	1118	1217	1044	vrg35	βCH57
	1060	-	1102	1008	1013	1106	1008	1059	1155	1002	vrg45	βrg17 βCH36
	960	895	1065	901	-	1069	895	921	1009	896	vrg43	βCH51
	914	-	942	889	-	948	889	909	1000	889	vrg19	βrg65 βCH12
	875	-	-	796	-	-	796	838	916	784	vrg11	βrg14 βND72
A''	924	-	904	815	-	911	815	853	998	807	γCH92	
	836	759	-	768	-	862	759	806	967	757	γCH97	
	746	668	830	669	671dp	841	668	729	835	678	γCH96	
	672	662	747	-	657	760	662	659	723	657	γrg95	
	652	618	660	608	-	670	608	632	662	604	γrg94	
	615	-	615	-	434	622	434	383	427	404	γND92	

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 5,94 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,79 %

p: polarizált, dp: depolarizált

^aRef. 38, 107^bsaját munka^cRef.75^dRef. 43

F.3.15 táblázat

^aAz 1H-1,2,3-triazol és az 1D-1,2,3-triazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

1H-1,2,3-triazol							1D-1,2,3-triazol				
	Mért ^b	Számított		PED (%) ^d			Mért ^b	Számított ^b		PED (%) ^d	
	(hozzá- rendelt)	MP2	B3P86				(hozzá- rendelt)	B3P86			
		6-31G* ^c	6-311G** ^b					6-311G** ^a			
A'	3357	3662	3357	vNH(99)			3146	3145	vCH(98)		
	3146	3349	3144	vCH(98)			3123	3124	vCH(99)		
	3123	3330	3124	vCH(99)			-	2413	vND(99)		
	1525	1551	1523	vrg(41)	βCH(14)	βNH(43)	1465	1474	vrg(61)	βCH(30)	
	1419	1518	1428	vrg(49)	βCH(29)	βNH(11)	1411	1405	vrg(45)	βCH(50)	
	1380	1410	1375	vrg(21)	βCH(52)	βNH(21)	1279	1283	vrg(21)	βCH(52)	βND(22)
	1250	1270	1249	vrg(95)			1251	1246	vrg(91)		
	1149	1224	1139	vrg(84)			1126	1124	vrg(77)	βCH(17)	
	1114	1165	1109	vrg(59)	βCH(37)		1104	1101	vrg(56)	βCH(4)	
	1079	1108	1087	vrg(58)	βCH(32)		1025	1026	vrg(64)	βCH(16)	βrg(14)
	976	1083	1009	vrg(77)	βrg(10)		932	936	vrg(38)	βrg(42)	βCH(12)
	953	976	941	vrg(10)	βrg(73)	βCC(15)	920	918	βrg(83)		
	889	950	908	βrg(95)			-	862	vrg(11)	βrg(36)	βND(50)
A''	838	831	864	γCH(100)			-	862	γCH(90)	γrg(10)	
	786	733	767	γCH(100)			-	767	γCH(100)		
	702	728	712	γrg(62)	γNH(37)		-	683	γrg(99)		
	665	660	656	γrg(62)	γNH(37)		-	600	γrg(87)		
	590	586	589	γrg(89)	γNH(11)	□	-	501	γND(92)		□
	Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között						1H:	9,66 cm ⁻¹	1D:	3,45 cm ⁻¹	
Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között						1H:	1,05%	1D:	0,38%		

^atovábbi kísérleti frekvencia értékek F.6.16 táblázatban^bsaját munka^cRef. 13, skálázatlan^{cd}v: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.3.16 táblázat

^aAz 2H-1,2,3-triazol és az 2D-1,2,3-triazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	2H-1,2,3-triazol							2D-1,2,3-triazol			
	Mért		Számított		PED (%) ^d			Mért ^b		PED (%)	
	(hozzárendelt)		MUBF ^a	MP2	B3P86			(hozzárendelt)	Számított	B3P86	
	I ^a	II ^b		6-31G ^{*c}	6-311G ^{**b}					6-311G ^{**b}	
A ₁	3200	3357	3215	3668	3357	vNH(99)		3152	3142	vCH(98)	
	3088	3146	3078	3343	3142	vCH(98)		-	2470	vND(97)	
	1522	1419	1496	1492	1396	vrg(47)	βCH(45)	1387	1396	vrg(46)	βCH(45)
	1448	1241	1460	1301	1240	vrg(98)		1252	1240	vrg(98)	
	1221	1093	1227	1191	1108	vrg(55)	βCH(43)	1103	1103	vrg(83)	βCH(14)
	1066	1071	1064	1131	1051	vrg(78)	βrg(20)	1037	1049	vrg(54)	βrg(44)
	954	953	954	982	926	vrg(17)	βrg(72)	920	921	vrg(14)	βrg(77)
A ₂	910	838	918	846	842	γCH(100)		-	843	γCH(91)	
	620	665	628	669	662	γrg(100)		-	662	γrg(91)	
B ₁	3000	3123	3023	3327	3127	vCH(99)		-	3127	vCH(99)	
	1637	1525	1638	1533	1517	vrg(33)	βNH(52) βrg(13)	1465	1458	vrg(60)	βrg(34)
	1373	1380	1394	1451	1385	vrg(39)	βCH(21) βNH(35)	1279	1283	vrg(81)	βND(14)
	1221	1223	1227	1321	1238	vrg(58)	βCH(35)	1176	1181	vrg(22)	βCH(61) βND(15)
	1111	1132	1126	1154	1130	vrg(65)	βCH(28)	981	976	vrg(28)	βCH(28) βND(41)
	982	889	966	962	895	βrg(95)		-	870	βrg(68)	βND(22)
B ₂	833	797	841	833	793	γCH(99)		-	790	γCH(99)	
	787	698	757	733	704	γrg(90)		-	666	γrg(88)	
	700	550	699	560	550	γNH(90)		-	432	γNH(91)	

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között

1H: 8,10 cm⁻¹1D: 6,50 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között

1H: 0,74%

1D: 0,39%

^aRef. 52^bsaját munka^cRef. 46, skálázatlan^dv: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.3.17. táblázat

^aAz 1H-1,2,4-triazol és az 1D-1,2,4-triazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

1H-1,2,4-triazol										1D-1,2,4-triazol							
Mért			Számított			PED (%) ^d			Mért			Számított			PED (%) ^d		
			MUBF ^a			B3P86						MUBF ^a B3P86					
			I ^a	II ^b	III ^c	6-311G** ^c						I ^a	II ^c	6-311G** ^c			
A'	3200	-	3446	3231	3446	vNH(99)			3140	3127	3114	3108	vCH(99)				
	3140	-	3119	3114	3108	vCH(99)			3110	3103	3107	3101	vCH(99)				
	3110	-	3098	3107	3101	vCH(99)			2360	2530 ^e	2369	2535	vND(97)				
	1540	1485	1482	1540	1489	vrg(53)	βCH(40)		1540	1448	1535	1482	vrg(55)	βCH(42)			
	1495	1381	1379	1516	1385	vrg(43)	βCH(24)	βNH(25)	1487	1384	1498	1361	vrg(44)	βCH(48)			
	1473	1363	1361	1482	1336	vrg(43)	βCH(27)	βNH(20)	1425	1299	1448	1292	vrg(76)				
	1390	1275	1272	1366	1265	vrg(69)	βCH(20)		1355	1268	1347	1262	vrg(67)	βCH(20)	βrg(10)		
	1280	1260	1255	1285	1230	vrg(51)	βCH(39)		1230	1212	1217	1208	vrg(52)	βCH(42)			
	1190	1183	1146	1189	1138	vrg(70)	βCH(13)	βrg(15)	1180	1141	1182	1134	vrg(68)	βCH(18)	βrg(12)		
	1155	1151	1062	1148	1074	vrg(62)	βNH(29)		1070	1104	1078	1033	vrg(77)	βCH(1)			
	1070	1063	1054	1079	1045	vrg(68)	βCH(19)	βrg(12)	990	987	956	987	vrg(21)	βrg(70)			
	965	985	980	962	977	vrg(23)	βrg(70)		965	959	942	958	vrg(17)	βrg(78)			
	930	971	955	936	946	vrg(13)	βrg(76)		875	821	874	812	vrg(15)	βND(74)			
A''	990	934	926	993	932	γCH(94)			920	925	909	958	γCH(95)				
	885	891	884	894	878	γCH(96)			930	888	992	878	γCH(96)				
	693	682	681	720	674	γrg(94)			660	670	648	670	γrg(94)				
	660	645	649	648	656	γrg(88)	γNH(11)		640	629	638	626	γrg(89)				
	640	-	550	638	550	γrg(16)	γNH(83)		565	430	548	430	γND(90)	γrg(10)			
Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között									1H:	9,43 cm ⁻¹	1D: 11,70cm ⁻¹						
Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között									1H:	0,78%	1D: 0,96%						

^aRef. 52^bRef. 53, hozzárendelés nincs megadva^csaját munka^ebecsült^dv: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.3.18. Táblázat

^aAz 4H-1,2,4-triazol és az 4D-1,2,4-triazol mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	4H-1,2,4-triazol				4D-1,2,4-triazol			
	Mért ^b	Számított ^b	PED% ^c		Mért ^b	Számított ^b	PED (%)	
	(hozzá- rendelt)		B3P86 6-311G**		(hozzá- rendelt)		B3P86 6-311G**	
A ₁	3490	3490	vNH(99)		3134	3139	vCH(99)	
	3146	3139	vCH(99)		2686	2566	vND(97)	
	1482	1474	vrg(61)	βCH(37)	1473	1470	vrg(62)	βCH(36)
	1255	1257	vrg(79)	βCH(17)	1256	1251	vrg(75)	βCH(20)
	1057	1075	vrg(66)	βCH(32)	1090	1071	vrg(66)	βCH(29)
	997	996	vrg(77)	βrg(13)	988	995	vrg(81)	
	895	895	βrg(89)		898	909	βrg(81)	βrg(13)
A ₂	865	856	γCH(100)		862	856	γCH(96)	
	681	679	γrg(100)		678	679	γrg(96)	
B ₁	3130	3135	vCH(99)		3127	3135	vCH(99)	
	1494	1492	vrg(48)	βNH(47)	1448	1444	vrg(77)	βCH(13)
	1379	1384	vrg(62)	βNH(21)	1313	1316	vrg(68)	βND(19) βrg(10)
	1183	1185	βCH(77)	vrg(18)	1186	1185	βCH(79)	vrg(18)
	1062	1082	vrg(66)	βNH(31)	929	928	vrg(26)	βND(13) βrg(58)
	926	927	βrg(80)	vrg(14)	825	826	βrg(28)	βND(59)
B ₂	883	890	γCH(100)		889	890	γCH(95)	
	649	648	γrg(96)		629	625	γrg(88)	
	530	530	γNH(93)		410	409	γND(92)	
Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között						4H: 5,06 cm ⁻¹	4D: 11,22 cm ⁻¹	
Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között						4H: 0,44%	4D: 0,66%	

^a Ref 52^b saját munka^cv: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.3.19. táblázat

Az 1H- és az 1D-terazolnak a mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

1H-tetrazol								1D-tetrazol							
Mért			Számított			PED (%) ^d		Mért			Számított			PED (%) ^d	
(hozzárendelt)			GF			B3P86		Hozzárendelt			MNDO ^b			B3P86	
I ^a	II ^b	III ^c	mátrix			6-311G** ^c		I ^b	II ^c		6-311G** ^c			6-311G** ^c	
A'	-	3447	3158	-	3447	vNH(99)		-	3152	-	3102	vCH(99)			
	3050	-	3102	3056	-	3102	vCH(99)	-	2565	-	2537	vND(97)			
	1518	1519	1441	1507	1520	1428	vrg(92)	1520	1414	1519	1420	vrg(86)	βCH(10)		
	1450	1449	1384	1456	1449	1371	vrg(67)	1449	1336	1442	1336	vrg(83)	[βND(7)]		
	1440	1440	1259	1434	1424	1267	vrg(99)	1440	1253	1414	1261	vrg(94)			
	1259	1256	1159	1261	1264	1181	vrg(51)	1256	1138	1243	1143	vrg(61)	βrg(12)	βCH(18)	
	1251	1251	1084	1249	1248	1078	vrg(34)	1190	1071	1238	1071	vrg(24)	βrg(56)	βCH(18)	
	1082	1081	1015	1092	1066	1021	vrg(59)	1049	1012	1051	1016	vrg(87)	βCH(12)		
	1048	1046	1002	1045	1037	1005	vrg(49)	1012	958	999	966	vrg(95)			
	1012	1010	969	993	998	973	vrg(14)	906	934	906	934	vrg(46)	βrg(19)	βCH(33)	
	908	904	925	902	906	922	vrg(23)	800	755	791	759	vrg(10)	βND(81)		
A''	1140	1143	906	1146	1142	905	γCH(99)	1140	889	1140	905	γCH(96)			
	938	932	663	939	938	680	γrg(88)	850	665	849	673	γrg(100)			
	665	659	658	667	669	647	γrg(52)	663	588	650	598	γrg(90)			
	-	-	578	500	472	578	γrg(60)	-	470	414	470	γND(93)			
Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között								1H:	7,01 cm ⁻¹	1D:	9,92 cm ⁻¹				
Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között								1H:	0,71%	1D:	0,73%				

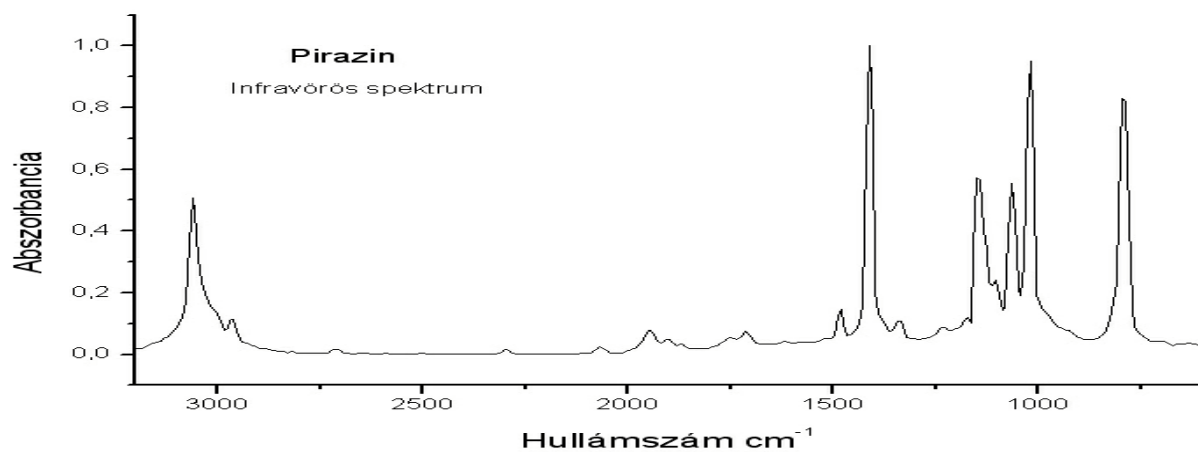
^aRef. 55. ^bRef. 56. ^csaját munka^dv: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.3.20 táblázat

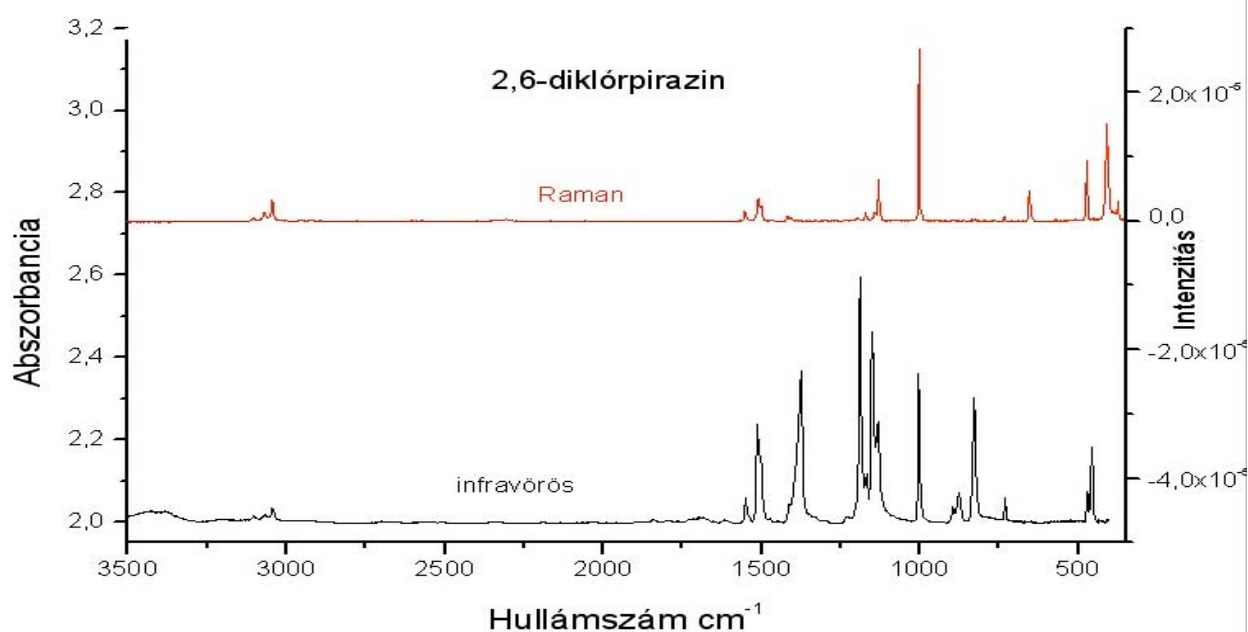
Az 2H- és az 2D-tetrazolnak a mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

2H-tetrazol ^a				2D-tetrazol			
	Mért	Számított ^b	PED (%) ^c	Mért	Számított ^b	PED (%) ^c	
	(hozzá- rendelt) ^b		B3P86			B3P86	
			6-311G**			6-311G**	
A'	3447	3447	vNH(99)	3152	3102	vCH(99)	
	3102	3102	vCH(99)	2565	2537	vND(97)	
	1453	1456	vrg(60) βNH(32)	1414	1420	vrg(81) βCH(12)	
	1329	1321	vrg(46) βNH(36) βrg(10)	1269	1268	vrg(86)	
	1258	1264	vrg(84) βCH(11)	1253	1249	vrg(75) βrg(10)	[βND(7)]
	1252	1229	vrg(99)	1220	1216	vrg(95)	
	1145	1148	vrg(63) βrg(23)	1092	1096	vrg(77) βrg(17)	
	1086	1096	vrg(68) βrg(14) βCH(10)	1057	1062	vrg(30) βrg(20)	βCH(46)
	1050	1049	vrg(51) βCH(34)	991	995	vrg(17) βrg(72)	
	992	990	vrg(17) βrg(53) βCH(28)	983	986	vrg(16) βrg(60)	βCH(21)
	969	967	βrg(87)	834	851	vrg(16) βrg(13)	βND(69)
A''	906	906	γCH(100)	889	906	γCH(95)	
	663	675	γrg(84) γNH(15)	665	658	γrg(96)	
	658	648	γrg(100)	588	627	γrg(90)	[γND(8)]
	575	571	γNH(71) γrg(21)	451	451	γND(89) γrg(11)	
Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között					2H:	5.57 cm ⁻¹	2D: 12.63 cm ⁻¹
Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között					2H:	0,58%	2D: 1,13%

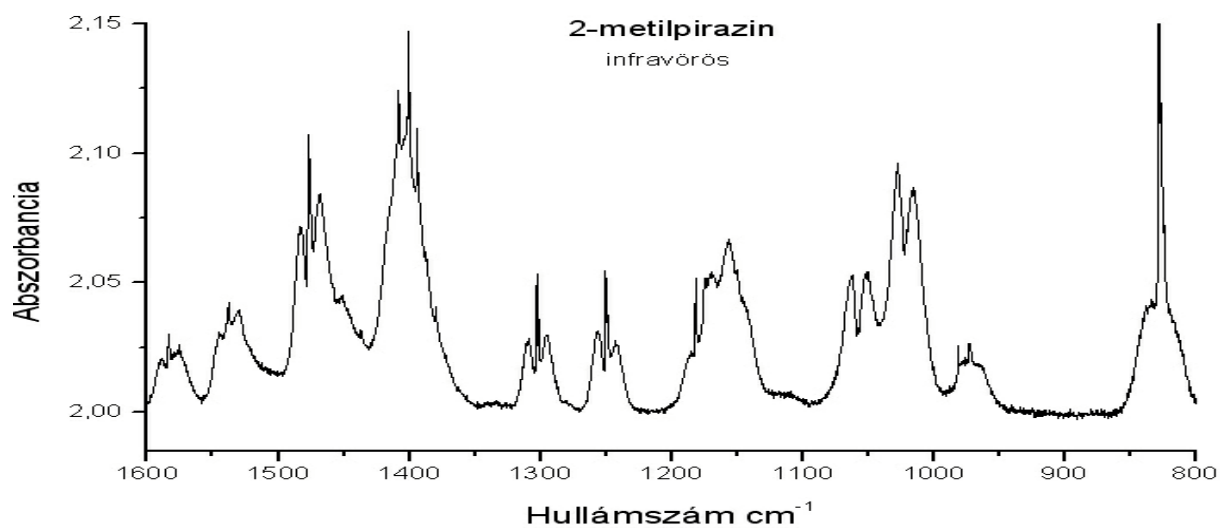
^aTovábbi kísérleti adatokat a F.3.19-es táblázat tartalmaz^bsaját munka^cv: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű



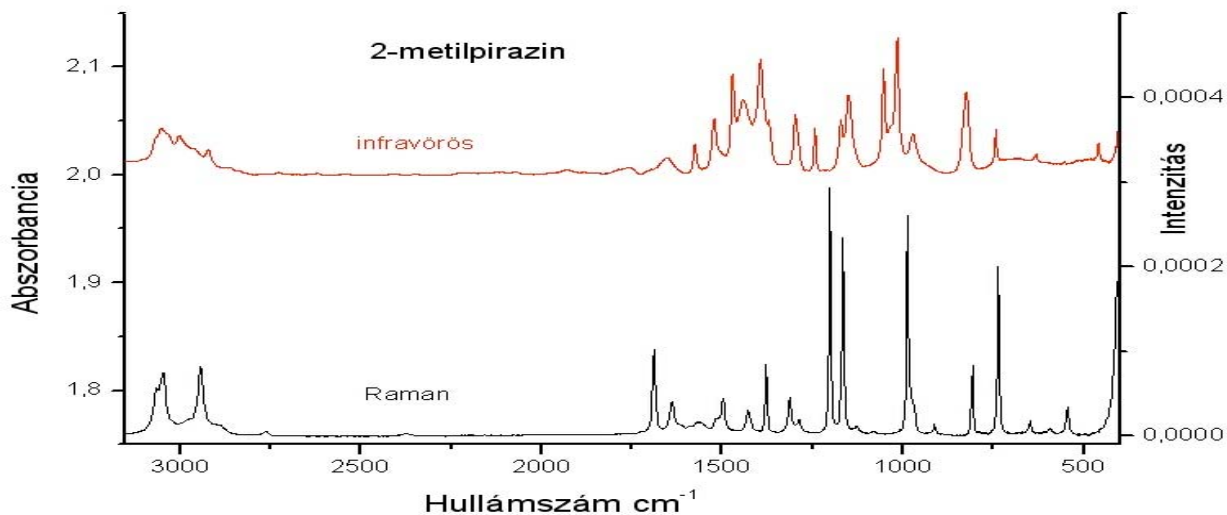
F.4.1. ábra. A pirazin infravörös spektruma



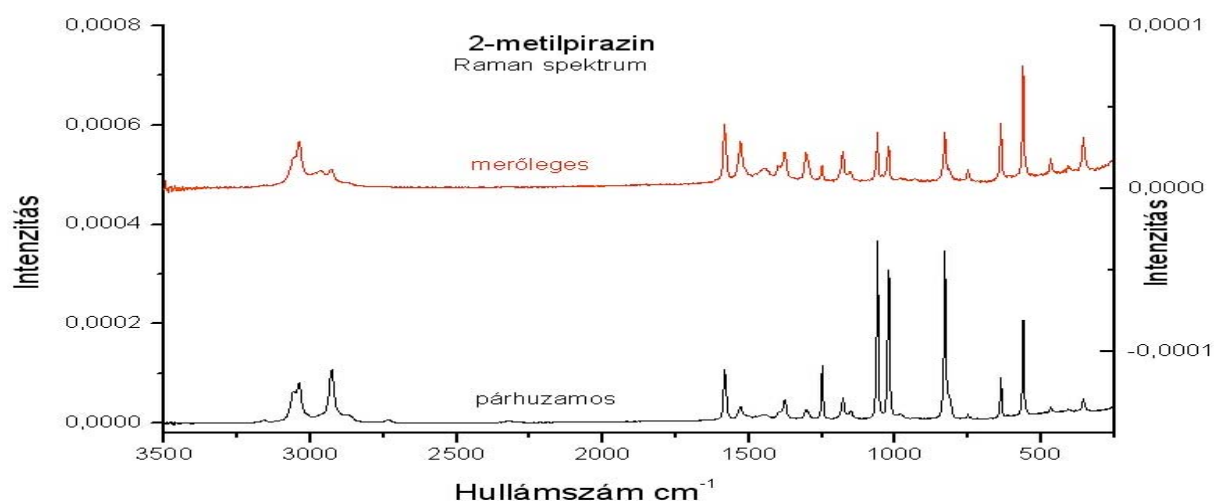
F.4.2 ábra. A 2,6-diklórpirazin infravörös és Raman spektruma



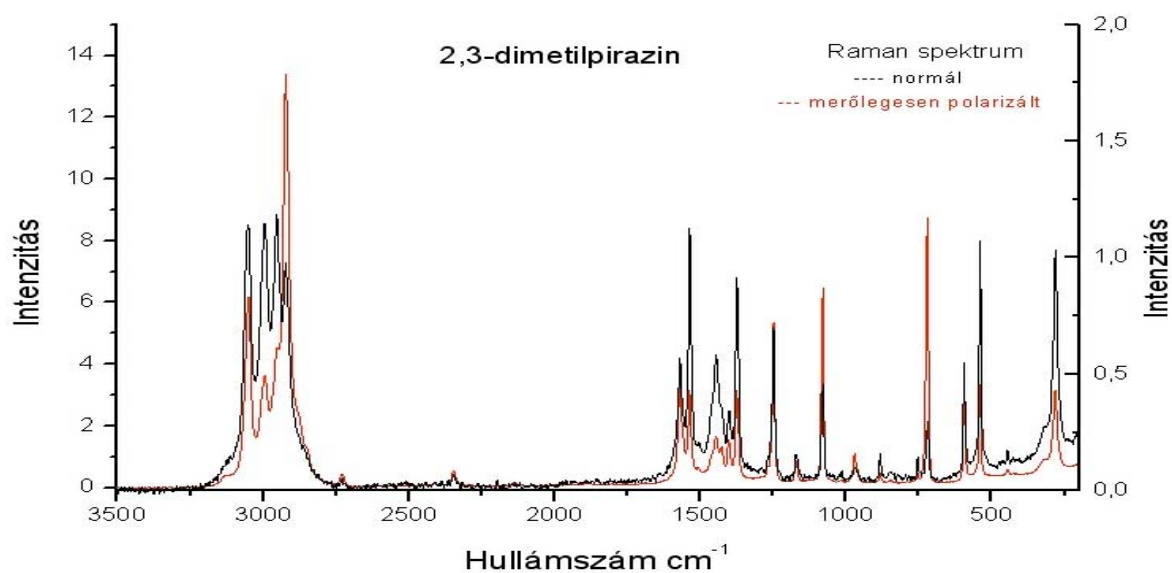
F.4.3. ábra. A 2-metilpirazin gőz infravörös spektruma részlet



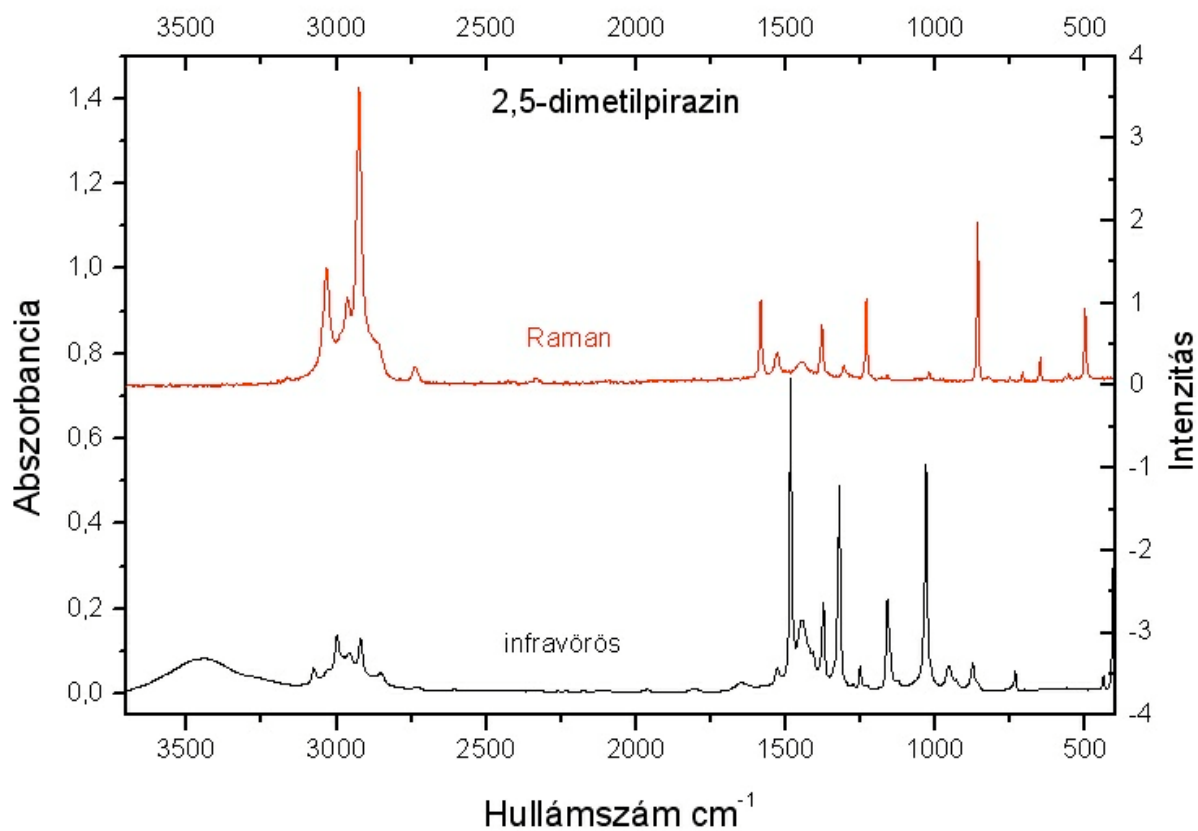
F.4.4. ábra A 2-metilpirazin infravörös és Raman spektrumai



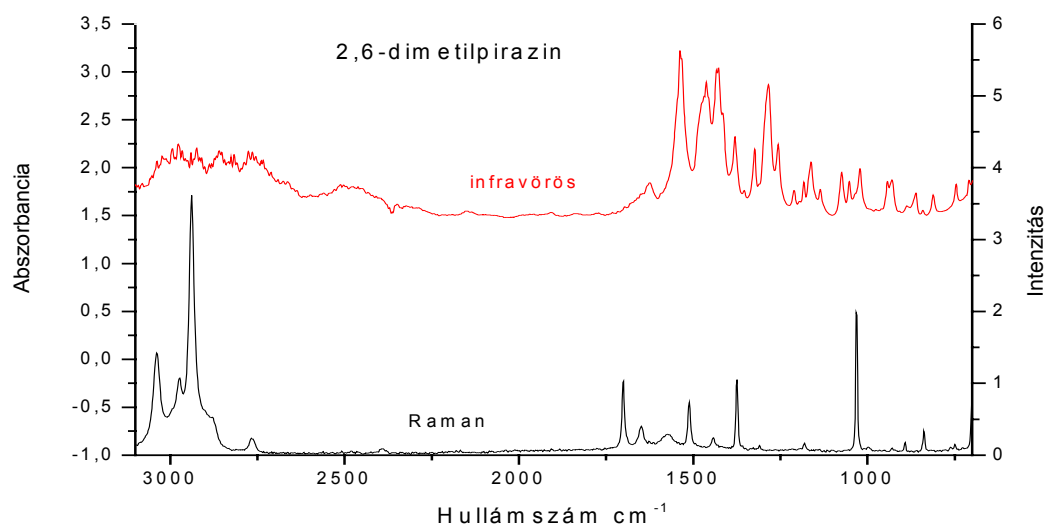
F 4.5. ábra. A 2-metilpirazin merőlegesen és párhuzamosan polarizált Raman spektruma



F.4.6. ábra. A 2,3-dimetilpirazin normál és polarizált Raman spektruma



F.4.7. ábra. A 2,5-dimetilpirazin infravörös és Raman spektruma



F.4.8 ábra. A 2,6-dimetilpirazin infravörös és Raman spektruma

F.4.1. táblázat . A vizsgált metilpirazin konformerek vibrációs zérus-pont energia értékei (cal/mol)

Molekula	A hidrogén atom helyzete a metilcsoportban			
	0,0	0,1	1,0	1,1
2-metilpirazin	0			77.6
2,3-dimetilpirazin	0	0.59	0.74	0
2.5-dimetilpirazin	1.0	1.0	2.5	0
2.6-dimetilpirazin	0	44.1	44.1	0.1

F.4.2 táblázat

A pirazin gyűrű geometriai paramétereinek változása a szubsztitúció hatására^a

paraméter	pirazin				2-klór- pirazin	2,6-diklórpirazin			
	ED ^b r _α ⁰	MP2/6- 31G* ^c	MP2/6- 311G** ^c	DFT/6- 311G** ^d		ED ^c r _α ⁰	MP2/6- 31G* ^c	MP2/6- 311G** ^c	BP3/6- 311G** ^d
N1C2	1,339	1,344	1,343	1,331	1,312	1,334	1,333	1,331	1,316
C2C3	1,403	1,396	1,398	1,391	1,397	1,391	1,399	1,401	1,394
C3N4	1,339	1,344	1,343	1,331	1,325	1,343	1,341	1,340	1,327
N4C5	1,339	1,344	1,343	1,331	1,334	1,343	1,341	1,340	1,327
C5C6	1,403	1,396	1,398	1,391	1,387	1,391	1,399	1,401	1,394
C6N1	1,339	1,344	1,343	1,331	1,335	1,334	1,333	1,331	1,316
C2(H,Cl)7	1,115	1,088	1,087	1,087	1,743	1,736	1,729	1,726	1,736
C6(H,Cl)10	1,115	1,088	1,087	1,087	1,086	1,736	1,729	1,726	1,736
N1C2C3	122	122	122	122	123	124	123	123	123
C2C3N4	122	122	122	122	121	120	121	121	120
C3N4C5	116	115	115	116	117	117	117	117	118
N4C5C6	122	122	122	122	122	120	121	121	120
C6N1C2	116	115	115	116	116	114	115	115	116

^a A kötéstávolságok angströmben, a vegyértékszögek fokokban értendők^b[19], ED: elektrondiffakció (kísérleti érték)^c[20]^d saját munka B3P86/6-311G**

F.4.3 áblázat : A pirazin és a metilpirazinok számított^a gyűrű paramétereib^b

Paraméter	pirazin	2-metilpirazin [0]	2,3-dimetilpirazin (0, 0)	2,5-dimetilpirazin (1, 1)	2,6-dimetilpirazin (0, 0)
N1-C2	1,331	1,334	1,331	1,335	1,332
C2-C3	1,391	1,400	1,410	1,396	1,399
C3-N4	1,331	1,327	1,331	1,327	1,326
N4-C5	1,331	1,333	1,333	1,335	1,332
C5-C6	1,331	1,387	1,385	1,396	1,399
C2-H7	1,087				
C2-C7		1,497	1,497	1,496	1,498
C3-H8	1,087	1,088		1,088	1,087
C3-C8			1,497		
C5-H9	1,087	1,088	1,086		1,087
C5-C9				1,496	
C6-H10	1,087	1,088	1,086	1,088	
C6-C10					1,498
N1-C2-C3	122,1	120,4	121,0	119,9	120,5
C2-C3-N4	122,1	122,9	121,0	122,9	122,4
C3-N4-C5	115,9	116,1	117,3	117,1	116,4
N4-C5-C6	122,1	121,6	121,7	119,9	122,4
N1-C2-H7	120,9				
N1-C2-C7		117,9	117,3	117,7	117,9
C2-C3-H8	120,9	120,4		120,5	120,7
C2-C3-C8			121,7		
N4-C5-H9	120,9	117,2	117,9		116,8
N4-C5-C9				117,7	
N1-C6-H10	120,9	116,8	117,9	116,6	
N1-C6-C10					117,9

F.4.3. táblázat folytatása: A pitrazin és a metilpirazinok számított ^a geometriai paraméterei

paraméter	2-metilpirazin (0)	2,3-dimetilpirazin (0,0)	2,5-dimetilpirazin (1,1)	2,6-dimetilpirazin (0,0)
C7-H11	1,089	1,089	1,091	1,091
C7-H12	1,094	1,095	1,093	1,093
C7-H13	1,094	1,095	1,093	1,093
C3-H14		1,089		
C3-H15		1,095		
C3-H16		1,095		
C5-H14			1,091	
C5-H15			1,093	
C5-H16			1,093	
C6-H14				1,091
C6-H15				1,093
C6-H16				1,093
C2-C7-H11	109,3	109,1	111,6	109,3
C2-C7-H12	111,3	111,4	110,3	111,2
C2-C7-H13	111,3	111,4	110,3	111,2
C3-C8-H14		109,1		
C3-C8-H15		111,4		
C3-C8-H16		111,4		
C5-C9-H14			111,6	
C5-C9-H15			110,3	
C5-C9-H16			110,3	
C6-C10-H14				109,3
C6-C10-H15				111,2
C6-C10-H16				111,2

^aBecke3P86/6-311G(d,p)^bA kötéshosszak angströmben a vegyértékszögek fokokban értendők

F.4.4. táblázat

A pirazin, a 2-klórpirazin, a 2,6-diklórpirazin erőállandói és az alkalmazott skálafaktorok

Belső koordináták ^a	Pirazin ^e		2-klórpirazin ^f		2,6-diklórpirazin ^f	
	Erő- állandó ^b	Optimalizált skálafaktorok	Erő- állandó ^b	Optimalizált skálafaktorok	Erő- állandó ^b	Optimalizált skálafaktorok
r12	7,207	0,9280	7,603	0,9335	7,539	0,9385
r23	6,646	0,9280	6,393	0,9335	6,524	0,9385
r34	7,207	0,9280	7,848	0,9335	7,756	0,9385
r45	7,207	0,9280	7,262	0,9335	7,756	0,9385
r56	6,646	0,9280	6,699	0,9335	6,523	0,9385
r16	7,207	0,9280	7,558	0,9335	7,539	0,9385
r27 ^c	5,095	0,9142	3,377	0,9435	3,575	0,9643
r38	5,095	0,9142	5,221	0,9346	5,257	0,9346
r59	5,095	0,9142	5,208	0,9346	5,257	0,9346
r610 ^d	5,095	0,9142	5,197	0,9346	3,575	0,9643
φ172-φ372	0,573	0,9467	0,909	0,9765	0,909	0,9765
φ283-φ483	0,573	0,9467	0,536	0,9458	0,532	0,9458
φ495-φ695	0,573	0,9467	0,538	0,9458	0,532	0,9458
φ5106-φ1106	0,573	0,9467	0,542	0,9458	0,909	0,9765
φ612-φ123+φ234-φ345+ φ456-φ561	1,346	0,9508	5,155	0,9765	5,094	0,9876
2*φ612-φ132-φ243+2*φ345- φ456-φ561	1,195	0,9508	1,159	0,9765	1,149	0,9876
φ132-φ243+φ456-φ561	1,384	0,9508	1,1550	0,9756	1,580	0,9876
θ7312	0,895	0,9843	0,267	0,9656	0,268	0,9636
θ8423	0,895	0,9843	0,226	0,9636	0,215	0,9356
θ9465	0,895	0,9843	0,233	0,9636	0,215	0,9356
θ10516	0,895	0,9843	0,227	0,9356	0,268	0,9636
τ1234-τ2345+τ3456- τ4561+τ5612-τ6123	0,343	0,9693	0,311	0,9465	0,291	0,9465
τ1234-τ3456+τ4561-τ6123	0,208	0,9693	0,182	0,9465	0,181	0,9465
τ1234- 2*τ2345+τ3456+τ4561- 2*τ5612+τ6123	0,242	0,9693	0,235	0,9465	0,222	0,9465

^ar:kötéstávolság változása, φ:kötésszög változás, θ:diéderesszög változás, ^{c,d} az r27 és az r38 koordináták esetében Cl atom van a H helyett a klór szubsztituált pirazinokban

τ: torziósszög változás;

^b a nyújtások egysége 10^2 N m^{-1} , a deformációk egysége 10^{-18} Nm

^eMP2/6-31G* ^fDFT/6-311G**

F.4.5 táblázat A metilpirazinok erőállandói és alkalmazott skálafaktora

Belső koordináták ^{a,b}	2-metilpirazin		2,3-dimetilpirazin		2,5-dimetilpirazin		2,6-dimetilpirazin	
	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor
r _{1,2}	7,033	0,912	7,443	0,945	7,166	0,925	7,424	0,954
r _{2,3}	6,257	0,912	6,307	0,945	6,408	0,925	6,618	0,954
r _{3,4}	7,531	0,912	7,443	0,945	7,922	0,925	7,901	0,954
r _{4,5}	7,207	0,912	7,689	0,945	7,166	0,925	7,901	0,954
r _{5,6}	6,479	0,912	6,307	0,945	6,408	0,925	6,618	0,954
r _{1,6}	7,504	0,912	7,689	0,945	7,922	0,925	7,424	0,954
r _{2,7}	4,503	0,925	4,710	0,974	4,609	0,946	4,734	0,974
r _{3,8}	4,933	0,923	4,710	0,974	5,089	0,946	5,044	0,918
r _{5,9}	5,102	0,923	5,175	0,937	4,609	0,946	5,044	0,918
r _{6,10}	5,084	0,923	5,175	0,937	5,089	0,946	4,734	0,974
$\phi_{1,7,2}-\phi_{3,7,2}$	0,855	0,988	0,930	0,937	0,920	0,968	0,863	0,998
$\phi_{2,8,3}-\phi_{4,8,3}$	0,572	0,987	0,930	0,937	0,554	0,960	0,538	0,932
$\phi_{4,9,5}-\phi_{6,9,5}$	0,563	0,987	0,539	0,947	3,350	0,968	0,538	0,932
$\phi_{5,10,6}-\phi_{1,10,6}$	0,567	0,987	0,539	0,947	0,554	0,960	0,863	0,998
$\phi_{6,1,2}-\phi_{1,2,3}+\phi_{2,3,4}-\phi_{3,4,5}+\phi_{4,5,6}-\phi_{5,6,1}$	5,269	0,964	5,373	0,974	5,382	0,988	5,369	0,975
$2\phi_{6,1,2}-\phi_{1,2,3}-\phi_{2,3,4}-2\phi_{3,4,5}-\phi_{4,5,6}-\phi_{5,6,1}$	1,186	0,964	1,218	0,974	1,294	0,988	1,205	0,975
$\phi_{1,2,3}-\phi_{2,3,4}+\phi_{4,5,6}-\phi_{5,6,1}$	1,154	0,964	1,158	0,974	1,616	0,988	1,583	0,975
$\theta_{7,1,3,2}-\theta_{7,3,1,2}$	0,27	0,975	0,287	0,906	0,359	0,935	0,271	0,974
$\theta_{8,2,4,3}-\theta_{8,4,2,3}$	0,222	0,920	0,287	0,906	0,282	0,966	0,228	0,967
$\theta_{9,4,6,5}-\theta_{9,6,4,5}$	0,222	0,920	0,231	0,967	1,293	0,935	0,228	0,967
$\theta_{10,1,5,6}-\theta_{10,5,1,6}$	0,223	0,920	0,231	0,967	0,282	0,966	0,346	0,974
$\tau_{1,2,3,4}-\tau_{2,3,4,5}+\tau_{3,4,5,6}-\tau_{4,5,6,1}+\tau_{5,6,2,1}-\tau_{6,1,2,3}$	0,319	0,943	0,313	0,947	0,376	0,975	0,317	0,966
$\tau_{1,2,3,4}-\tau_{3,4,5,6}-\tau_{4,5,6,1}-\tau_{6,1,2,3}$	0,186	0,943	0,187	0,947	0,568	0,975	0,189	0,966
$\tau_{1,2,3,4}-2\tau_{2,3,4,5}+\tau_{3,4,5,6}+\tau_{4,5,6,1}-2\tau_{5,6,2,1}+\tau_{6,1,2,3}$	0,226	0,943	0,220	0,947	0,489	0,975	0,221	0,966
$\rho_{7,11}$	5,222	0,975	4,999	0,975	4,888	0,927	4,926	0,920
$\rho_{7,12}$	5,156	0,975	4,804	0,975	4,819	0,927	4,866	0,920
$\rho_{7,13}$	5,181	0,975	4,804	0,975	4,819	0,927	4,866	0,920
$\phi_{11,2,7}$	0,924	0,964	0,832	0,918	0,895	0,9350	0,902	0,910
$\phi_{12,2,7}$	0,882	0,964	0,821	0,918	0,855	0,9350	0,859	0,910
$\phi_{13,2,7}$	0,877	0,964	0,821	0,918	0,855	0,9350	0,859	0,910
$\tau_{11,7,2,1}$	0,682	0,956	0,707	0,9320	0,765	0,954	0,636	0,901

F.4.5 táblázat folytatása A metilpirazinok erőállandói és alkalmazott skálafaktorai

Belső koordináták ^{a,b}	2-metilpirazin		2,3-dimetilpirazin		2,5-dimetilpirazin		2,6-dimetilpirazin	
	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor	Erő- állandó	Optimalizált skálafaktor
$\tau_{12,7,2,1}$	0,677	0,956	0,653	0,932	0,766	0,954	0,627	0,902
$\tau_{13,7,2,1}$	0,637	0,956	0,653	0,932	0,766	0,954	0,627	0,902
$r_{8,14}$			5,086	0,935				
$r_{8,15}$			4,886	0,935				
$r_{8,16}$			4,886	0,935				
$\phi_{14,3,8}$			0,898	0,962				
$\phi_{15,3,8}$			0,887	0,962				
$\phi_{16,3,8}$			0,887	0,962				
$\tau_{14,8,3,4}$			0,699	0,929				
$\tau_{15,8,3,4}$			0,651	0,929				
$\tau_{16,8,3,4}$			0,651	0,929				
$r_{9,14}$					4,689	0,896		
$r_{9,15}$					4,605	0,896		
$r_{9,16}$					4,605	0,896		
$\phi_{14,5,9}$					0,905	0,966		
$\phi_{15,5,9}$					0,903	0,966		
$\phi_{16,5,9}$					0,903	0,966		
$\tau_{14,9,5,4}$					0,761	0,935		
$\tau_{15,9,5,4}$					0,763	0,935		
$\tau_{16,9,5,4}$					0,763	0,935		
$r_{10,14}$							4,861	0,908
$r_{10,15}$							4,799	0,908
$r_{10,16}$							4,799	0,908
$\phi_{14,6,10}$							0,965	0,989
$\phi_{15,6,10}$							0,912	0,989
$\phi_{16,6,10}$							0,912	0,989
$\tau_{14,10,6,1}$							0,715	0,919
$\tau_{15,10,6,1}$							0,704	0,919
$\tau_{16,10,6,1}$							0,704	0,919

^ar: kötéstávolság változása, ϕ : kötésszög változás, θ :diéderesszög változás, τ torzió; ^ba nyújtások egysége 10^2 N m^{-1} , a deformációké 10^{-18} Nm

F.4.6 táblázat

A pirazin számított és mért frekvenciái

		Számított			Mért ^a		PED ^b
		DFT ^b 6-311G**	MP2 ^c 6-31G*	MP2 ^c 6-31G*	IR gőz	IR szilárd	RA olvadék
							(%)
A _g	1	1012	1041	1003	-	-	1015p
A _g	2	3042	3244	3060	-	-	3053p
B _{3g}	3	1344	1396	1356	-	-	1353f
B _{2g}	4	772	747	743	-	-	755f
B _{2g}	5	964	949	946	-	-	976f
A _g	6a	595	605	590	-	-	601f
B _{3g}	6b	594	718	673	-	-	698dp
B _{3g}	7b	3057	3225	3041	-	-	3062dp
A _g	8a	1584	1641	1585	-	-	1579p
B _{3g}	8b	1542	1589	1528	-	-	1522dp
A _g	9a	1225	1281	1242	-	-	1235p
B _{1g}	10a	911	944	941	-	-	925f
B _{3u}	11	778	801	799	785	790	-
B _{1u}	12	1013	1040	1011	1020	1019	-
B _{1u}	13	3041	3226	3042	3017	3015	-
B _{2u}	14	1343	1365	1315	1335	1339	-
B _{2u}	15	1062	1113	1075	1063	1065	-
A _u	16a	340	344	339	-	-	-
B _{3u}	16b	426	424	420	417	417	-
A _u	17a	950	961	958	-	-	-
B _{1u}	18a	1138	1176	1139	1135	1128	-
B _{1u}	19a	1481	1531	1486	1484	1485	-
B _{2u}	19b	1410	1471	1425	1413	1411	-
B _{2u}	20b	3063	3240	3055	3069	3060	-

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 8,48 cm⁻¹

Százalékos eltérés: 0,69%

^aIR: infravörös RA: Raman, p: polarizált, dp: depolarizált^bBecke3P86/6-311G**

v: nyújtás, β: síkbeli deformáció, γ: merőleges deformáció, rg: gyűrű

F.4.7 táblázat. A 2-klórpirazin mért és számított frekvenciái

		Mért /cm ⁻¹			Számított / cm ⁻¹	
Infravörös		Raman			PED	
gőz	folyadék	normál	merőlegesen polarizált	párhuzamosan polarizált	B3P86/6-311G**	
3076		3085	3087	3085	3079	vCH 95%
3066	3067				3073	vCH 95%
	3059	3058	3059	3060	3059	vCH 95%
	1562	1562	1563	1563	1565	vrg 73%, βCH 21%
1532	1518	1518	1518	1516	1542	vrg 88%
1460	1458	1458	1461	1459	1445	βCH 60% , vrg 36%
1381	1388	1382	1388	1379	1379	βCH 58%, vrg 39%
1285	1287	1288	1288	1288	1278	βCH 69%, vrg 28%
1203	1196	1177			1219	vrg 98%
1179	1176	1159	1162	1174	1165	βCH 38%, vrg 50%,
1133	1132	1134	1136	1136	1127	vrg 47%, βCH 16%, vCCI 17%
1049	1048	1049	1050	1050	1045	vrg 74%, βCH 17%
1009	1010	1011	1012	1012	1006	βrg 65%, vrg 34%
	954	960	959		969	γCH 98%
930	927		926		936	γCH 99%
841	844	817	846		846	γCH 93%
768	762	762	764	764	765	βrg 68%, vCCI 18%
744	743	744	745	744	749	γrg 99
	618	613	620	620	615	βrg 84
480	478	435	479	479	482	vCCI 53, γrg 46
435	434	428	432	429	422	γCCI 59 βrg 32
410	410				409	γrg 99
		309	309	309	304	βCCI 88
		186	188	188	163	γrg 71, γCCI 28

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 3,24 cm⁻¹

Százalékos eltérés: 0,44%

v: nyújtás

rg:gyűrű

β: hajlítás

γ:merőleges deformáció

F.4.8. táblázat A 2,6-diklórpirazin mért és számított frekvenciái

Mért / cm ⁻¹		Számított / cm ⁻¹	
Infravörös	Raman	B3P86/6-311G**	PED
3104	3103	3100	vCH 99%
3099	3078	3096	vCH 99%
1549	1551	1547	vrg 65% βrg 28%
1539	1543	1541	vrg 78% βrg 19%
1413	1407	1407	v rg 55%βCH 35%
1375		1372	vrg 60% βCH 32%
1230	1199	1228	vrg 47% βCH 47%
1172	1172	1170	γCH 60 %, γrg 37%
1168		1167	vrg 47% βCH 42%
1151	1142	1143	vrg 70% βCH 25%
1003	1003	1002	vrg 62% vCCL 23%
948	941	919	γCH 88%
875		869	βrg 30% vCCL 41% vrg 25%
829	831	832	βrg 54% vrg 40% vCCL 13%
732	733	737	γrg 25% vCCL 54%
	655	654	βrg 71% vrg 16%
	572	581	γrg 51% vCCL 44%
470	473	469	vCCL 30% βCCL 27% βrg 35%
457		464	γCCL 33% βCCL 36% βrg 20%
	411	394	γrg 72% γCCL 32%
	374	372	γCCL 33% βCCL 30% βrg 26%
	202	201	βCCL 87
		175	γrg 45% γCCL 54%
		159	γrg 65% γCCL 35%

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 5,85 cm⁻¹

Százalékos eltérés: 0,74%

v: nyújtás

β: hajlítás

rg:gyűrű

γ:merőleges deformáció

F.4.9. táblázat A 2-metilpirazin mért és számított frekvenciái

	Mért / cm ⁻¹						Számított / cm ⁻¹		
	Infavörös ^a folyadék	Raman ^a folyadék	Infravörös ^b				Raman ^b	DFT Becke 3P86/311G**	PED / %
			folyadék		gőz				
1					3085 sh			3100	vCH100
2	3071				3067 vs			3069	vCH100
3	3057	3056	3053 s		3051 sh		3056 s p	3056	vCH97
4	3037	3035	3037 sh		3020 m		3039 s p	3038	vCHm99
5	3008		3007 m		3009 m			3013	vCHm98
6	2965	2965	2965 sh		2976 m	A	2966 w p	2978	vCHm99
7	1581	1580	1579 m		1583 m	A	1582 m p	1581	βCH24, vrg61
8	1528	1528	1526 s		1536 m	A	1528 vw p	1536	βCH10, vrg79
9	1476	1490	1477 vs		1476 s	A		1481	βCH57, vrg32,
10	1446	1450	1445 s				1446 vw p	1451	βCHm52, vrg38
11			1419 sh				1437 vw p	1438	βCHm22, βCH77
12	1399	1395	1400 vs		1400 vs		1397 vw p	1399	vrg30, βCH55
13	1377	1377	1375 sh				1377 w p	1377	βsCHm67, vrg25
14	1303	1303	1303 s		1301 s	A	1304 w p	1304	βCH75, vrg15
15	1249	1249	1249 s		1250 s	A	1249 m p	1242	vCC30, vrg27 ,
16			1195 sh		1181 m		1183 sh p	1197	βrg22
17	1176	1179	1176 s		1175 w		1179 w p	1175	vrg97
18	1059	1058	1059 vs		1058 w	B	1060 s p	1049	vrg67, βCH24
19	1039		1040 sh				1036 sh p	1036	vrg74, βCH19
20	1021	1020	1019 vs		1021 m	B	1021 s p	1015	βCHm59, γCH19
21	977	979	977 m		980 w	C	979 vw p	970	vrg25, βrg60
22			943 sh					951	γCHm53, vrg30
23		931					931 vw p	919	γCH100
24	830	827	830 vs		827 vs	C	829 m p	820	vrg32, vCC23, βrg4
25	790	814					814 sh p	814	1
26	748	750	749 m		750 vw	C	749 vw p	755	γCH95
27	637	636	636 w		634 vw	B	637 w p	632	γrg100
28	560		559 vw				559 w p	552	βrg75, vCC16
29	466	467	465 m		463 vw	C	465 vw p	466	βrg75, vCC21
30	406	406	404 vs		406 vs	C	408 vw p	402	γrg43, γCC50
31	356	354					355 vw p	343	γrg100
32		207					207 w p	188	βCC83, γrg41
33								50°	γrg74, γCC24
									γCHm95

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 4,24 cm⁻¹

Százalékos eltérés: 0,64%

^aIrodalom(90) ^bsaját munka, ^cbecsült frekvenciák, v: nyújtás, rg:gyűrű, β: hajlítás, γ:merőleges deformáció

F.4.10. táblázat A 2,3-dimetilpirazin mért és számított frekvenciái

	Mért / cm ⁻¹						Számított / cm ⁻¹	
	Infarvörös ^a	Raman ^a	Infravörös ^b		Raman ^b		DFT Becke 3P86/311G**	PED / %
	folyadék	folyadék	folyadék		folyadék			
1					3083	sh p	3080	vCH 99
2					3059	sh p	3062	vCH 99
3	3049	3047	3050	s	3049	m p	3052	vCHm 100
4					3018	sh p	3026	vCHm 100
5	2994	2992	2995	s	2995	w p	2993	vCHm 99
6					2982	sh p	2968	vCHm 99
7	2951	2950	2953	s	2952	sh p	2939	vCHm 100
8	2922	2920	2922	s	2921	vs p	2914	vCHm 100
9	1572		1572	vw	1578	m p	1580	vrg 70, βCH14
10	1537	1568			1560	sh p	1568	vrg 70, βrg 10
11	1463	1460	1463	sh	1462	vw dp	1462	vrg 34, βCH 38
12	1444	1444	1445	m	1445	w dp	1438	βCHm 78, βCH 20
13	1426				1434	sh dp	1428	vrg 11, βCHm 54, βCH 14
14		1426	1427	s	1426	w p	1418	βCHm 80, βCH 18
15	1403	1402	1403	vs			1410	vrg 36, vCC 23, βCHm 18
16					1401	w p	1401	βCHm 70, βCH 14
17	1373	1373	1373	s	1373	w p	1373	βCHm 81, βCH 7
18	1311		1311	w			1331	βCHm 81, βCH 7
19	1267	1266	1267	vv w	1267	w p	1261	vrg 34, βCHm 38, βCH 8
20	1250	1249	1250	m m	1248	sh p	1257	vrg 39, vCC 18, βrg 19, βCH 18
21	1202		1202	w	1234	sh dp	1221	vrg 82, βCH 10
22	1169	1169	1169	vs	1171	w p	1162	vrg 19, vCC 18, βrg 19, βCHm 16
23	1080	1080	1080	w	1080	s p	1077	vrg 62, βCH 28
24	1016	1016	1016	m	1015	vw p	1032	γCC 18, βCHm 60, γCHm 18
25			988	s	996	sh dp	990	βCHm 67, γCHm 16
26	987	986			986	vvw dp	977	βrg 15, γCHm 47, βCHm 16
27	969	968	969	vs	970	w p	969	γCH 100
28		895			933	vvw p	944	vrg 21, γCHm 60, βCHm 16
29	882	881	883	m	884	vw dp	884	vCC 24, βrg 60
30	848	846	849	s	847	vw dp	852	γCH 97
31		756			755	vw p	758	γCHm 90, γCC 7
32	717	720	719	m	721	vs p	728	γrg 51, vCC 37, βrg 6
33	592	594	592	vw	594	m p	592	vCC 10, βrg 78
34	539	540	539	w	540	m dp	540	vCC 25, βrg 68
35			492	vw	510	vvw dp	503	γCC 59, γrg 39

F.4.10. táblázat folytatása A 2,3-dimetilpirazin mért és számított frekvenciái

		Mért / cm ⁻¹				Számított / cm ⁻¹		
	Infarvörös ^a	Raman ^a	Infravörös ^b		Raman ^b		DFT Becke 3P86/311G**	PED / %
	folyadék	folyadék	folyadék					
36	447	444			446	w dp	446	γCC 24, γrg 76
37	427	425			424	vwv p	415	βCC 86, γrg 6
38	280	281			281	m dp	284	βCC 89
39					246	vwv dp	270	γCC 71, γrg 25
40		150			152	vwv dp	152	γCHm 99
41							140 ^c	γrg 89
42							105 ^c	γCHm 92 γrg 5

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 4,24 cm⁻¹

Százalékos eltérés: 0,47%

^aIrodalom(90)

v: nyújtás

rg:gyűrű

^bsaját munka

γ:merőleges deformáció

^cbecsült frekvenciák

m:metil

F.4.11. táblázat A 2,5-dimetilpirazin mért és számított frekvenciái

	Mért / cm ⁻¹				Számított / cm ⁻¹	
	Infarvörös ^a	Raman ^a	Infravörös ^b		Raman ^b	
	folyadék	folyadék	folyadék	folyadék	DFT Becke 3P86/311G**	PED / %
1	3081		3080 m		3071	vCH 97
2			3072 sh	3055 sh	3068	vCH 97
3	3031	3030	3036 sh	3033 s	3032	vCHm 98
4	3003		3003 vs	3006 sh	3002	vCHm 98
5		2980	2985 sh	2986 w	2985	vCHm 99
6	2965	2960	2965 m	2964 m	2969	vCHm 100
7	2926	2921	2925 vs	2921 vs	2930	vCHm 99
8		2881		2884 sh	2890	vCHm 97
9		1583		1584 s	1587	vrg 66, βCH16
10	1534	1526	1533 m	1528 w	1538	vrg 81, βrg 10
11	1488		1489 vs		1484	vrg65, βCH 24
12	1453		1452 s	1446 w	1446	βCHm 65, βCH 21
13		1442	1436 sh		1432	βCHm 77, βCH 21
14	1414		1413 m		1413	βCHm 73, βCH 27
15				1401 w	1405	βCHm 67, βCH 27
16	1379	1378	1379 s	1379 m	1368	βCHm 83, βCH 9
17				1360 w	1360	βCHm 84, vCC 15
18	1327		1327 vs		1323	vrg 36, vCC 23, βCHm 18
19	1281	1304	1281 w	1304 w	1296	vrg 22, βCH 67
20	1256		1256 m		1251	βrg 27, vCC 18, βCH 35
21	1232	1231	1232 w	1230 s	1229	vrg 38, vCC 39, βCH 10
22				1204 w	1204	vrg 95

F.4.11. táblázat folytatása : A 2,5-dimetilpirazin mért és számított frekvenciái

	Mért / cm ⁻¹				Számított / cm ⁻¹	
	Infarvörös ^a		Raman ^a		DFT Becke 3P86/311G**	PED / %
	folyadék	szilárd	folyadék	szilárd		
23	1037		1039 vs	1038 vw	1036	vrg 37, βrg 43, βCH 13
24			1036 sh	1033 vw	1031	γCH 38, γCHm 48
25		1020	1028 sh	1021 w	1024	βCHm 60, γCH 16, vCC 14
26		980		981 vw	989	βCHm 14, γCHm 59
27	961		960 m		950	vrg 25, γCHm 35, βCHm 11
28	937	931	936 sh	931 vw	944	γCH 100
29	880		880 m		880	γCH 83, βCHm 14
30		860	861 sh	860 vs	853	vrg 52, vCC 17, βrg 28
31	742	750	742 sh	750 vw	765	γrg 95
32	737		738 m		730	vrg 18, vCC 55, βrg 23
33		650	654 vw	650 w	651	vrg 15, vCC 75, βCC 6
34		499		499 m	496	vCC 26, γrg 61
35			484 vvw	488 sh	488	γCC 54, γrg 28
36	420		410 vs		415	γrg 100
37		397		391 w	381	βCC 72, βrg 11
38		330		329 m	320	γCC 75, γrg 14
39	290			281 vw	280	βCC 78, γrg 8
40				124 w	120	γCC 17, γrg 69
41					62 ^c	γCHm 93
42					58 ^c	γCHm 90

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 3,24 cm⁻¹

Százalékos eltérés: 0,44%

^aIrodalom (92)

v: nyújtás

β: hajlítás

^bsaját munka

rg:gyűrű

γ:merőleges deformáció

^cbecsült frekvenciák

m:metil

F.4.12. táblázat. A 2,6-dimetilpirazin mért és számított frekvenciái

	Mért / cm ⁻¹				Számított / cm ⁻¹	
	Infavörös ^a		Raman ^a		DFT Becke 3P86/311G**	PED / %
	folyadék	szilárd	folyadék	szilárd		
1	3039		3040		3034	vCH 98
2		3034	3028		3030	vCH 98
3		3019	3018		3011	vCHm 99
4					2990	vCHm 99
5	2981	2987	2977		2987	vCHm 99
6	2963	2960	2962	2973	2968	vCHm 100
7	2928	2925	2924	2924	2925	vCHm 99

Az F.4.12. táblázat folytatása: A 2,6-dimetilpirazin mért és számított frekvenciái

	Mért / cm^{-1}							Számított / cm^{-1}	
	Infavörös ^a		Raman ^a		Infravörös ^b		Raman ^b		DFT Becke 3P86/311G**
	folyadék	szilárd	folyadék	szilárd	folyadék		folyadék		PED / %
9	1590	1591	1591	1592	1585	m	1593	w	1597 vrg 66, β CH14
10	1571	1570	1569	1574	1571	m	1574	w	1569 vrg 83, β rg 10
11	1490	1493	1487	1495	1485	w	1493	vw	1486 β CHm 55, β CH 24 vrg10
12	1459				1469	sh	1460	vw	1468 β CHm 77, β CH 22 vrg 39, vCC 9, β CH
13	1452	1452	1454	1451	1455	vs			1451 13, β CHm 39 vrg 41, vCC 11, β CH
14		1417			1426	sh	1425	w	1420 24, β CHm 10
15	1415		1409	1413	1414	vs	1411	w	1403 β CHm 73, β CH 17
16	1395	1398		1383	1398	w	1384	m	1398 β CHm 33, β CH 61 β CHm 51, β CH 21, vrg11,
17	1380	1377	1379	1373	1380	vs	1374	w	1386 β CH 11
18	1327	1334			1354	sh	1332	vw	1348 β CHm 71, β CH12 vrg 17, vCC 27, β rg 27, β CH
19	1280	1277	1279	1263	1283	m	1286	m	1280 17
20	1255	1263	1257		1256	s	1248	vvw	1244 vrg 16, vCC 11, β CH 55
21	1194	1197	1192	1196	1211	sh	1217	vvw	1225 vrg 92
22	1167	1164	1159	1165	1165	vs	1165	m	1177 vrg 56, β CH 366
23	1067	1071	1067	1071	1052	sh	1071	vw	1051 vCC 15, β CHm 61, γ CHm 18
24	1036		1037	1037	1036	sh	1033	sh	1039 vrg 14, vCC 24, γ CHm 47
25	1022	1023	1020	1020	1022	s	1021	vs	1024 vrg 27, β rg 41, β CHm 14
26			982	995					1019 β rg 16, γ CHm 44, β CHm 16
27	976	978			975	w	955	vw	965 vrg 20, γ CHm 52, β CHm 11
28	936	935	933	937	934	m	938	vw	940 γ CH 95 vrg 28, vCC 13, β rg
29					928	sh	920	vvw	930 11, γ CHm 32
30	865	889		887	888	w	886	vvw	866 γ CH 97
31	745	747	745	747	746	m	757	vw	758 γ CHm 96
32	708	710	709	712	709	m	712	vw	712 vrg 33, vCC 27, β rg 36
33	567	571	568	568	567	w	567	m	566 vCC 21, β rg 69
34		534	553	554	556	sh	554	m	551 vCC 22, β rg 69
35			533	535	534	vw	535	vw	540 γ CC 69, γ rg 22
36	444	439		443	444	vw	443	vvw	447 γ CC 78, γ rg 22
37	412	410	410	416	410	w	417	vvw	407 β CC 85, γ rg 6
38	283		284	289			288	w	273 β CC 89
39				214			213	m	205 γ CC 58, γ rg 39
40			199				197	sh	186 γ CC 12, γ rg 83
41				68					61 γ CHm 100
42				33					41 ^c γ CHm 98

Átlagos eltérés a mért és a számított frekvenciák között: 4,45 cm^{-1}

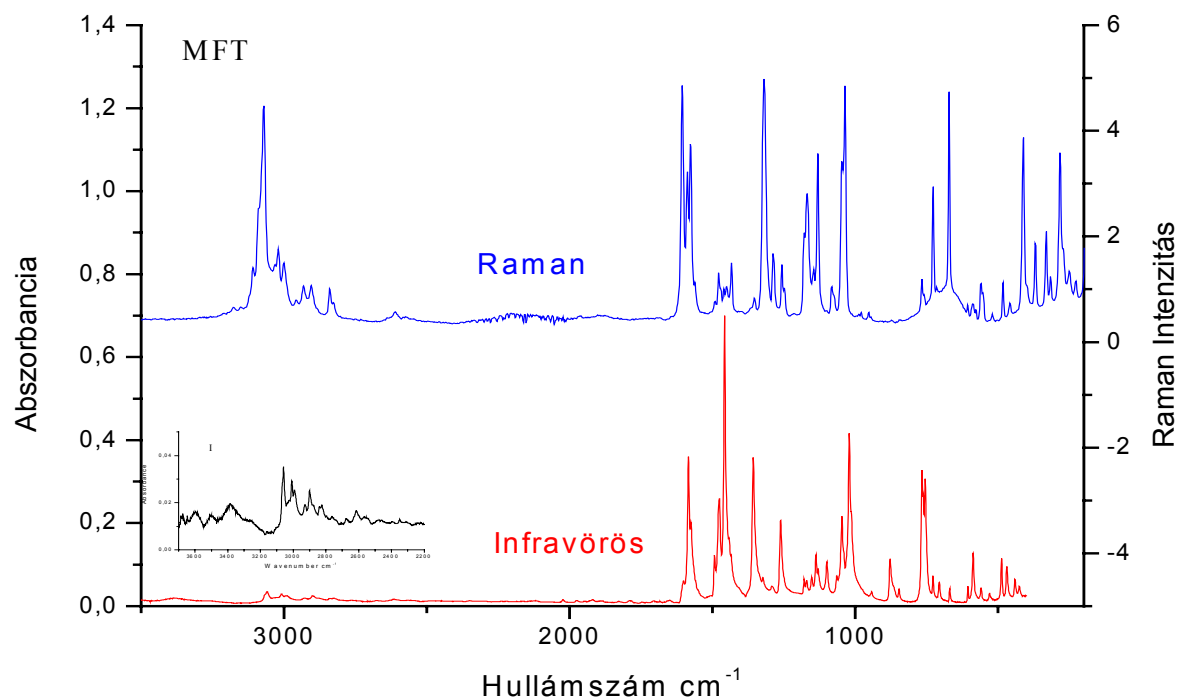
Százalékos eltérés: 0,64%

^aIrodalom(91)

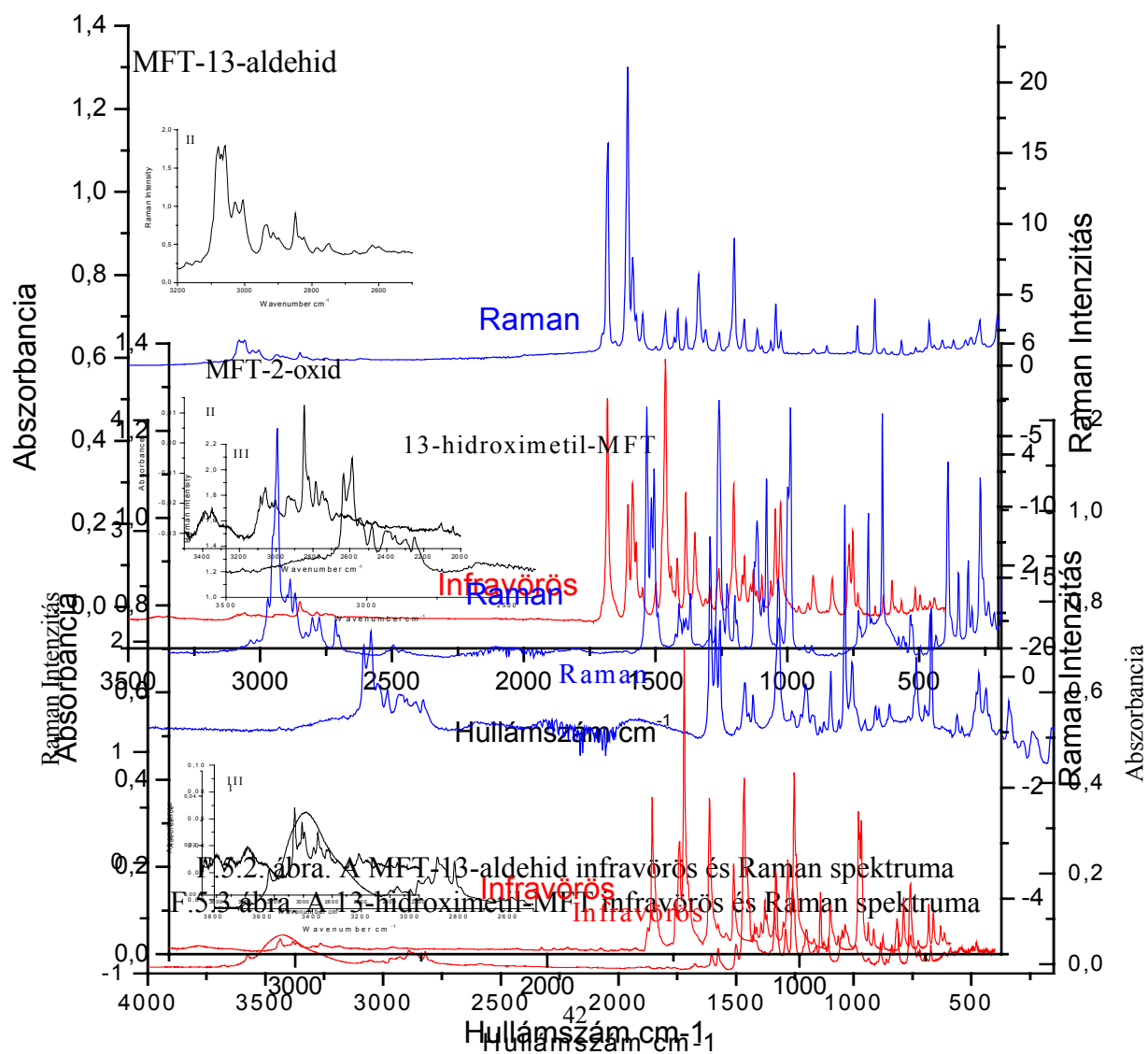
^bsaját munka

^cbecsült frekvenciák

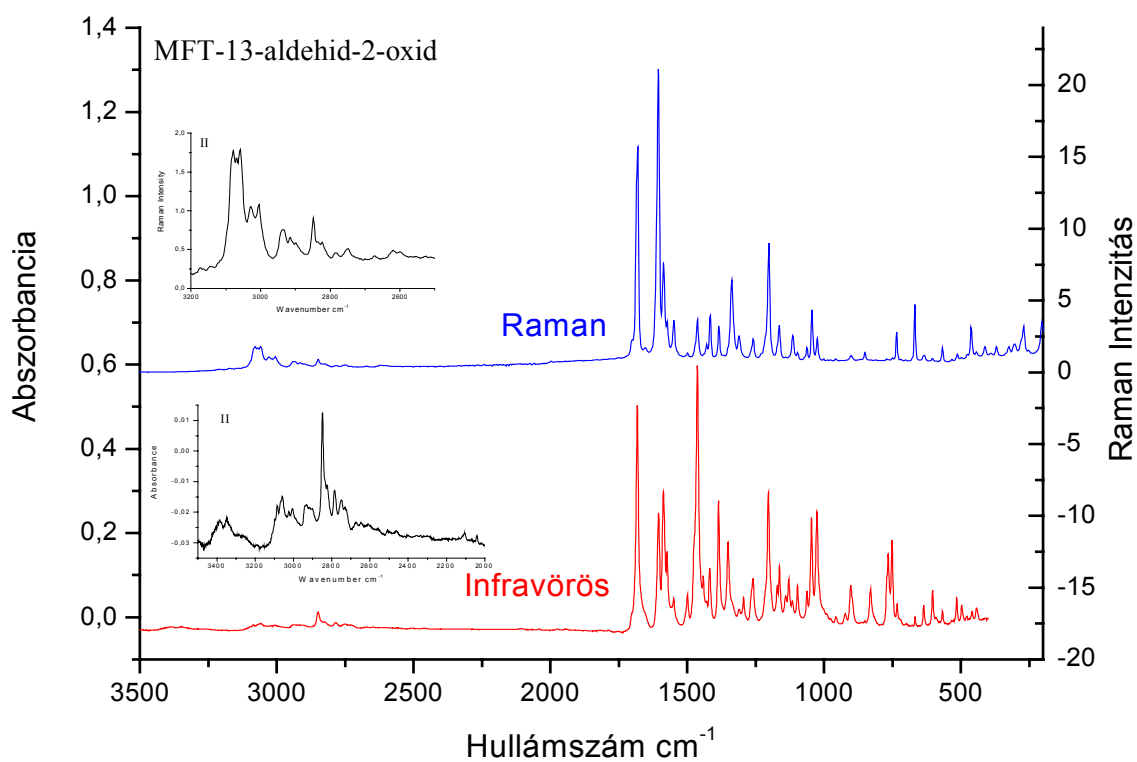
v: nyújtás, rg:gyűrű, β : hajlítás, γ :merőleges deformáció, m: metil



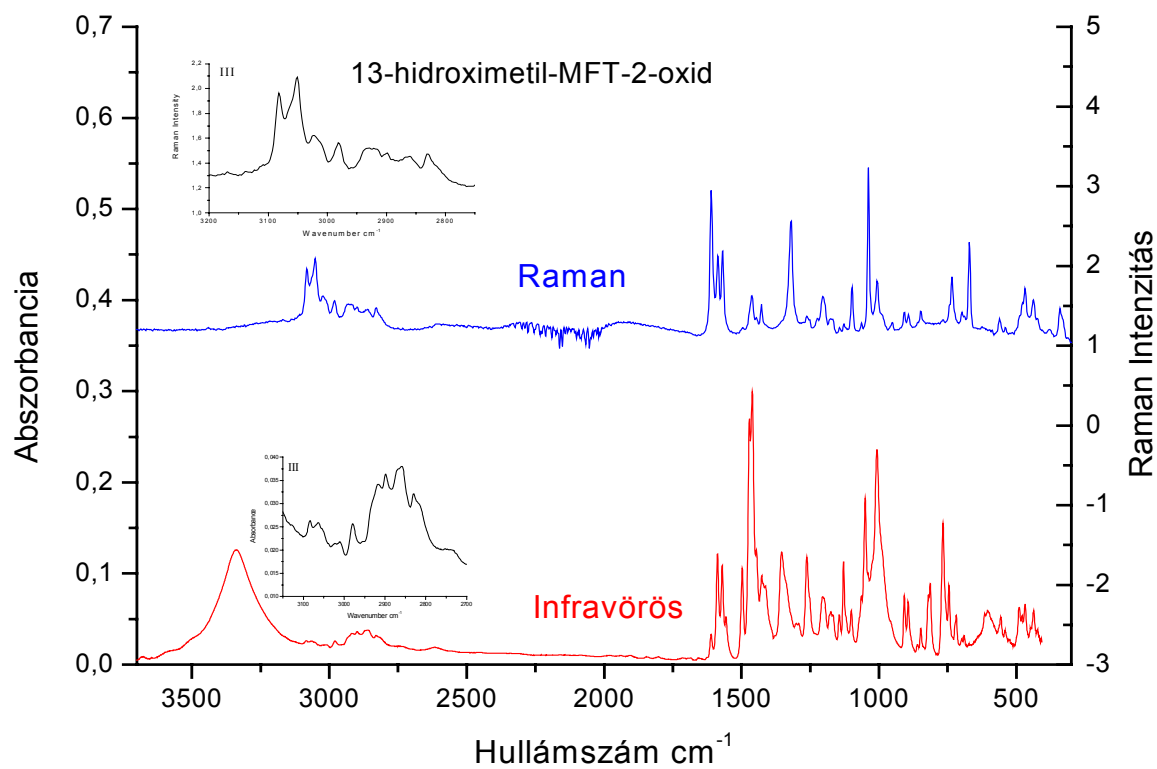
F.5.1. ábra. A MFT infravörös és Raman spektruma



F.5.4 ábra. A MFT-2-oxid infravörös és Raman spektruma



F.5.5 ábra. A MFT-13-aldehyd-2-oxid infravörös és Raman spektruma



F.5.6 ábra. A 13-hidroximetil-MFT-2-oxid infravörös és Raman spektruma

F.5.1. táblázat

A vizsgált molekulák számított geometriai paraméterei: MFT származékok^a

Paraméterek	MFT	MFT-13-aldehid	13-hidroximetil-MFT
N1-C4	1,408	1,412	1,408
N1-C6	1,408	1,399	1,408
S2-C3	1,774	1,773	1,774
S2-C5	1,774	1,773	1,774
C3-C4	1,396	1,395	1,396
C3-C7	1,383	1,383	1,383
C4-C8	1,390	1,389	1,390
C5-C6	1,396	1,398	1,394
C5-C11	1,383	1,380	1,383
C7-C9	1,386	1,385	1,386
C7-H20	1,075	1,075	1,075
C8-C10	1,386	1,386	1,386
C8-H23	1,073	1,073	1,073
C9-C10	1,382	1,381	1,382
C9-H21	1,075	1,075	1,075
C10-H22	1,075	1,076	1,075
C11-C13	1,386	1,388	1,387
C11-H19	1,075	1,077	1,076
C12-C14	1,386	1,074	1,384
C12-H16	1,073	1,073	1,073
C13-C14	1,382	1,389	1,386
C13-H18	1,075		
C13-C18		1,478	1,514
C14-H17	1,075	1,074	1,075
N1-C15	1,446	1,448	1,446
C15-H24	1,089	1,089	1,089
C15-H25	1,081	1,081	1,082
C15-H26	1,081	1,081	1,082
C18-O27		1,192	1,401
C18-H28		1,096	1,088
C18-H29			1,084
O27-H30			0,943
C4-N1-C6	118,1	118,5	118,1
C3-S2-C5	96,1	97,9	98,0
S2-C3-C4	118,7	118,6	118,7
C4-C3-C7	120,6	120,4	120,7
N1-C4-C3	118,5	119,4	119,2
C3-C4-C8	118,5	118,5	118,5
S2-C5-C6	118,7	118,9	118,9
C6-C5-C11	120,6	120,3	120,7
N1-C6-C5	119,1	119,3	119,3

A F.5.1. táblázat folytatása

A vizsgált molekulák számított geometriai paraméterei: MFT származékok^a

paraméter	MFT	MFT-13-aldehid	13-hidroximetil-MFT
C5-C6-C12	118,5	118,7	118,1
C3-C7-H20	119,2	119,3	119,2
C4-C8-C10	120,6	102,5	120,6
C4-C8-H23	120,3	120,3	120,3
C7-C9-C10	119,2	119,2	119,2
C7-C9-H21	120,1	120,1	120,1
C8-C10-C9	119,2	120,6	120,6
C8-C10-H22	119,2	119,2	120,2
C5-C11-C13	120,5	120,7	120,6
C5-C11-H19	119,2	119,1	118,8
C6-C12-C14	120,6	120,6	120,8
C6-C12-H16	120,3	120,2	120,3
C11-C13-C14	119,2	119,0	118,1
C11-C13-H18	119,2	120,2	120,9
C12-C14-C13	120,6	120,6	121,1
C12-C14-H17	119,2	120,4	119,4
N1-C15-H24	113,7	113,6	113,7
N1-C15-H25	109,0	108,9	109,0
H24-C15-H25	108,5	113,6	108,5
H25-C15-H26	108,0	107,9	107,9
C13-C18-O27		124,5	113,2
C13-C18-H28		115,0	109,6
C13-C18-H29			110,2
H28-C18-H29			107,1

A kötéstávolságok angströmben, a vegyértékszögek fokokban értendők

^aHF/6-31G**

F 5.2. táblázat

A vizsgált molekulák számított geometriai paraméterei: MFT-2-oxid származékok^a,

paraméterek	MFT -2-oxid	MFT-13-aldehid-2-oxid	13-hidroximetil- MFT-2-oxid
N1-C4	1,410	1,412	1,409
N1-C6	1,410	1,401	1,410
S2-C3	1,781	1,780	1,781
S2-C5	1,781	1,780	1,781
C3-C4	1,393	1,393	1,394
C3-C7	1,380	1,380	1,380
C4-C8	1,390	1,389	1,390
C5-C6	1,396	1,394	1,394
C6-C12	1,390	1,396	1,391
C5-C11	1,380	1,388	1,383
C7-C9	1,386	1,385	1,385
C7-H20	1,075	1,074	1,074
C7-H21	1,074		
C8-C10	1,387	1,387	1,387
C8-H23		1,073	1,073
C8-H24	1,073		
C9-C10	1,383	1,383	1,383
C9-H21		1,075	1,075
C9-H22	1,075		
C10-H22		1,076	1,076
C10-H23	1,076		
C11-C13	1,385	1,387	1,387
C11-H19	1,074	1,076	1,076
C12-C14	1,387	1,379	1,385
C12-H16	1,073	1,072	1,073
C13-C14	1,383	1,391	1,389
C13-H18	1,075		
C13-C18	1,075	1,480	1,515
C14-H17	1,076	1,074	1,075
N1-C15	1,447	1,450	1,447
C15-H24		1,089	1,089
C15-H25	1,089	1,081	1,081
C15-H26	1,081	1,081	1,081
C15-H27	1,081		
C18-O27		1,191	1,401
C18-H28		1,095	1,088
C18-H29			1,084
O27-H30			0,944
S2-O20	1,484		
S2-O29		1,483	
S2-O31			1,484

A F.5.2 táblázat folytatása

A vizsgált molekulák számított geometriai paraméterei: MFT-2-oxid származékok^a,

paraméterek	MFT-2-oxid	MFT-13-aldehid-2-oxid	13-hidroximetil- MFT-2-oxid
C4-N1-C6	116,9	117,3	116,9
C5-S2-C3	95,3	95,2	95,2
C5-S2-O20	108,8		
C5-S2-O29		108,4	
C5-S2-O31			108,8
S2-C3-C4	118,0	118,2	118,0
N1-C4-C3	118,9	119,3	119,0
S2-C5-C6	118,0	118,5	118,0
N1-C6-C5	118,9	119,0	119,1
C3-C7-C9	119,6	119,6	119,6
C3-C7-H20		118,9	118,9
C3-C7-H21	118,9		
C4-C8-C10	120,2	120,1	120,6
C10-C8-H23		119,3	119,3
C10-C8-H24	119,3		
C7-C9-C10	119,2	119,2	119,2
C7-C9-H21		120,3	120,3
C7-C9-H22	120,3		
C8-C10-C9	121,2	121,1	121,2
C9-C10-H22		118,9	119,9
C9-C10-H23	119,9		
C5-C11-C13	119,6	119,8	120,3
C13-C11-H19	121,5	121,4	121,3
C6-C12-C14	120,6	120,1	120,3
C6-C12-H16	120,6	120,5	120,6
C11-C13-C14	119,2	119,1	118,1
C11-C13-H18	120,3	120,4	121,1
C12-C14-C13	121,2	121,1	121,7
C12-C14-H17	119,0	120,2	119,2
C6-N1-C15	118,6	118,9	118,6
N1-C15-H24		113,4	113,5
N1-C15-H25	113,5	108,9	109,0
N1-C15-H26	109,0	109,0	109,0
N1-C15-H27	109,0		
H26-C15-H27	108,0		
H25-C15-H26		108,0	108,0
C13-C18-O27		124,2	113,1
C13-C18-H28		115,1	109,6
C13-C18-H29			110,0
O27-C18-28		120,7	111,1
C18-O27-H30			109,4

A kötéstávolságok angströmben a vegyértékszögek fokban értendők

^aHF/6-31G**

F.5.3. táblázat

A MFT mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		HF/6-31G**	Számított PED (%)			
	Infravörös	Raman					
1		3132	3135	vCH1	94		
2	3096		3093	vCH2	89		
3		3093	3091	vCH1	96		
4	3089		3083	vCH2	91		
5		3067	3070	vCH2	95		
6	3055	3063	3059	vCH2	99		
7	3035	3053	3048	vCH1	99		
8	3000	2999	2996	vCHm	96		
9	2960	2960	2960	vCHm	95		
10	2912	2918	2906	vCH1	95		
11	2861	2861	2868	vCHm	99		
12	1669		1666	vrg1	43	βrg3 10	βCH2 18
13	1651		1651	vrg1	41	βrg3 15	βCH2 16
14	1644	1640	1644	vrg1	30	βrg1 12	βrg2 10
15	1593	1608	1598	βCHm	73		
16	1589	1591	1591	βCHm	45	γCHm 36	
17	1568	1578	1571	βCHm	23	γCHm 71	
18	1563	1562	1557	vrg1	21	βCH2 27	βCHm 10
19	1549		1548	vrg1	20	βrg3 20	βCH1 20
20	1498	1517	1514	vrg1	25	βCH2 59	
21	1457	1457	1457	vrg3	24	βrg3 19	βCH1 37
22	1426	1425	1408	βrg2	22	vrg3 42	βCH2 12
23	1360		1363	vrg2	14	βrg2 16	βCH1 27
24	1327	1331	1321	vrg1	27	βCH2 45	γCHm 15
25	1287	1289	1287	vrg2	22	βrg3 15	βCH1 26
26	1259	1259	1259	vrg2	21	βCH1 29	βCH2 32
27	1250	1248	1252	vrg1	21	βCH1 25	βCH2 29
28	1231		1228	βCHm	73	γCHm 20	
29	1213		1203	vrg1	14	vrg2 13	βrg3 10
30	1166	1163	1179	vrg1	38	βCH2 32	βCHm 34
31	1155	1154	1156	vrg1	11	βrg2 10	γCHm 10
32	1137	1140	1136	vrg1	13	βrg3 25	βCH1 43
33	1127		1129	vrg1	23	βrg3 20	vNC 35
34	1119	1106	1118	vrg1	79		
35	1107		1099	vrg3	39	βCH1 35	
36		1078	1074	βrg1	13	vrg3 19	βrg3 17
37	1057	1057	1058	vrg1	20	βrg1 36	γrg2 10
38		1051	1056	vrg1	75		vCH1 15
39	1039	1035	1037	γCH2	76		γCH2 13
40	1031	1035	1033	γCH1	81		vNC 11
41			999	γCH1	16	γCH2 61	
42	978		991	γCH1	71	γCH2 11	
43	972	973	978	vrg3	16	γCH1 21	γCH2 27
44	915	918	912	γCH1	40	γCH2 46	

A F.5.3. táblázat folytatása

A MFT mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		HF/6-31G**	Számított				
	Infravörös	Raman		PED (%) ^a				
45	904		902	γCH1 35	γCH2 31			
46	864	860	868	βrg1 17	vrg2 15	vrg3 21	βrg3 17	
47	789		786	γCH1 32	γCH2 39			
48	786		781	γCH1 49	γCH2 22			
49	767	765	772	βrg1 20	βrg2 11	γrg3 12	γCH2 18	
50	746	755	746	γrg3 73				
51	728	727	731	βrg1 39	βrg3 37			
52	696	696	682	vrg1 28	γrg2 27	γrg3 35		
53	670	671	662	βrg1 47	γrg3 27			
54	610	604	619	βrg2 41	vrg3 32			
55	579	584	587	βrg1 46	βrg2 23			
56	534	538	532	βrg1 19	γrg3 38			
57	486	495	487	γrg3 74				
58	454	453	456	βrg1 25	βrg2 33	βrg3 25		
59	454		449	vrg2 27	βrg2 33	γrg3 35		
60	444	444	444	γrg2 20	vrg3 21	γrg3 47		
61	429	428	429	βrg2 27	γrg2 41			
62	408	405	390	βrg2 57	γrg3 20			
63		532	350	βrg2 11	βNC 10	γCHm 53		
64		340	343	βrg1 59	gNC 32			
65		295	292	βrg2 17	vrg2 22	vrg3 36		
66		282	292	βrg2 14	βNC 23	γCHm 35		
67		243	237	vrg2 30	βrg2 22	γNC 23		
68		243	234	γrg2 65	γNC 30			
69		141	145	βrg2 14	γrg2 22	vrg3 18	γrg3 14	
70			113	vrg2 17	γrg2 31	vrg3 21		
71			75	γrg2 61	γrg3 20			
72			11	βrg1 25	γrg2 45	vrg3 14		

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 5,13 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között 0,77%

^av: vegyértékrezgés, β:síkbeli deformáció, γ:merőleges deformáció, rg: gyűrű, m: metil

* becsült érték

F.5.4. táblázat

A MFT-13-aldehid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		HF/6-31G**	Számított PED (%) ^a			
	Infravörös	Raman					
1	3090	3107	3090	vCH2 99			
2	3082	3081	3086	vCH1 98			
3	3074		3075	vCH2 99			
4		3067	3066	vCH1 86			
5	3059	3059	3059	vCH1 95			
6	3048	3052	3046	vCH2 99			
7	3036	3010	3033	vCH1 81			
8	2980	2982	2981	vCHm 99			
9	2945	2944	2945	vCHm 99			
10	2849	2846	2855	vCHm 99			
11	2823	2824	2821	vCHa 99			
12	1687	1679	1688	βrg3 32	βCH2 13	vCO 84	
13	1672		1664	βrg3 54	vCO 26	βCHa 12	
14	1653	1652	1647	vrg1 24	vrg2 24	βrg2 13	
15	1638		1642	βrg2 13	vrg2 43	βrg2 19	
16	1598	1596	1592	βCH2 13	βCHm 54		
17	1595		1585	βCHm 86			
18	1572	1572	1573	vrg1 17	vrg3 16	βCH2 26	βCHm 24
19	1559	1559	1559	vrg1 34	vrg3 12	βCH2 10	βCHm 16
20	1550	1559	1556	vrg1 34	vrg3 10	βCH2 11	βCHm 24
21	1498	1497	1506	βrg2 17	βrg2 23	βCH1 28	
22	1468	1462	1467	vCO 12	βCHa 56	vrg2 24	
23	1443	1443	1443	βrg2 18	vrg2 34	βCH1 10	βCC 13
24	1417	1419	1418	βrg2 18	vrg3 18	βrg3 11	βCH2 15
25	1374	1378	1372	vrg1 34	βCH2 39		
26	1331	1330	1328	βrg3 10	βCH2 28	vNC 17	
27	1291	1293	1291	βrg2 14	vrg3 26	βCH2 30	
28	1259	1255	1252	vrg2 17	βCH1 54		
29	1253		1249	βrg2 29	βCH2 51		
30		1231	1221	βCHm 83			
31	1205	1204	1200	βrg2 26	βrg3 10	βCH2 10	
32		1195	1192	βrg2 24	vrg2 13	βCH1 15	
33	1166	1168	1185	βrg2 29	βCHm 15	vrg1 35	
34	1144	1145	1146	βrg2 28	vrg3 12	βrg3 22	βCH2 15
35	1139		1135	vrg2 17	βrg2 24	βCH1 24	βCC 11
36	1128	1128	1131	βrg2 16	βrg2 32	βCH1 10	βCC 11
37	1120	1118	1111	vrg2 41	grg3 11	γCHa 21	
38	1107	1107	1107	vrg2 15	γCHa 72		
39	1103		1102	βrg2 45	vNC 20		
40		1083	1086	vrg3 62			
41	1055	1056	1066	vrg1 20	vrg2 31	βrg2 21	βCH1 16
42	1038	1045	1039	γrg3 15	γCH2 73		
43	1036	1038	1031	vrg1 17	γCH1 37	γCC 16	

A F.5.4. táblázat folytatása

A MFT-13-aldehid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított				
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED (%) ^a			
44	1004	1006	995	γrg2 11	γCH1 80		
45	963	960	962	γCH2 78			
46	902	909	912	βrg2 19	γCH1 48		
47	892	894	889	vrg1 48			
48	880	880	877	γCH2 74			
49	858	859	866	vrg1 39			
50	811		800	βrg2 42	γrg3 38		
51	809		789	βrg2 10	γCH1 41	γCC 29	
52	759	762	775	vrg1 20	βrg3 12	γrg3 11	βCO 10
53	754	753	754	vrg1 41	γrg2 14		
54	733	734	731	βrg2 27	βrg2 14	γrg2 25	
55	710	711	709	vrg1 32	βrg2 29	βrg3 20	
56	671	671	662	vrg1 14	βrg2 31	βrg3 24	βCO 11
57	603	594	611	βrg2 39	γrg3 13		
58	565	576	563	vrg1 30	βrg2 28		
59	552	554	558	vrg1 33	βrg2 24	γrg2 18	
60	525	536	529	vrg1 20	βrg2 38	γrg3 10	
61	493	492	496	vrg1 34	βrg2 39		
62	472	474	467	vrg1 12	γrg2 30	γrg3 42	
63	447	446	447	vrg1 52	βrg2 17		
64	434	436	437	vrg1 29	γrg2 29		
65	408	385	391	βrg2 46	γrg2 10	γrg3 11	
66		374	370	βrg2 39	βrg3 12		
67		348	354	vrg1 10	βrg2 23	βrg2 14	γrg2 15
68		320	319	vrg1 18	vrg3 10	βrg3 12	γrg3 12
69		300	297	vrg1 18	βrg3 13	βCH2 10	βNC 35
70		282	279	vrg1 24	γrg2 22	γCH2 15	
71		274	272	βrg2 47	βNC 16		
72		241	228	γrg2 22	γrg3 18	γCH2 12	γCO 22
73		199	192	βrg2 10	γrg2 24	γrg3 23	βCH2 18
74		151	149	βCH2 23	γNC 38		
75			129*	βrg2 19	γrg2 27	γNC 17	
76			114*	βrg2 36	γrg2 18	γrg3 15	γCO 21
77			101*	βrg2 12	γrg2 15	γrg3 12	γCH2 18
78			45*	γrg2 31	γrg3 45		γNC 13

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 5,11 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,82%

^av: vegyértékrezgés, β: síkbeli deformáció, γ: merőleges deformáció, rg: gyűrű, a: aldehid, m: metil

* becsült érték

F.5.5 táblázat

A 13-hidroximetil-MFT mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		HF/6- 31G**	Számított PED (%) ^a			
	Infravörös	Raman					
1	3576		3576	vOH 99			
2	3090		3085	vCH1 98			
3	3082	3082	3082	vCH1 98			
4	3070		3064	vCH1 99			
5		3058	3062	vCH2 96			
6	3054	3055	3057	vCH2 94			
7	3039		3044	vCH2 99			
8	3024	3028	3032	vCH2 89			
9	2970	2972	2976	vCHm 99			
10	2934	2944	2939	vCHm 99			
11	2925	2926	2924	vCHa 99			
12	2857	2862	2866	vCHa 99			
13	2838	2831	2847	vCHm 99			
14	1688	1689	1699	vrg3 28	βrg3 39	βCH2 12	
15	1675	1675	1675	vrg1 24	vrg2 27	βrg2 19	βCH1 13
16	1650	1646	1651	vrg2 44	βrg2 20	βCH1 12	
17	1607	1603	1608	vrg1 23	βCHa 47		
18	1595	1595	1597	vrg1 37	vrg3 12	γCHa 13	
19	1576	1574	1573	vrg1 28	βrg3 24	βCH2 28	
20	1567	1561	1561	βCHm 26	γCHm 66		
21	1529		1529	βCHm 30	γCHm 66		
22	1521		1522	βrg1 21	βrg2 12	βCH1 27	βCH2 11
23	1499	1500	1511	βCHm 77	γCHm 15		
24	1466	1468	1468	vrg2 27	vrg3 28	βCC 20	βCHa 22
25	1452	1458	1462	vrg2 31	vrg3 24	βCH1 13	βCC 11 βCHa 10
26	1427	1427	1425	βCHa 44	γCHa 12	βOH 20	
27	1395	1406	1394	βCHa 40	γCHa 20	βOH 13	
28	1376	1368	1367	vrg1 89			
29	1330	1331	1321	vrg1 10	βrg1 14	βCH1 13	βCH2 23 vCC 19
30	1289	1290	1289	vrg1 23	βCH1 17	βCH2 23	
31	1260	1260	1274	vrg2 14	vrg3 11	βCH1 30	βCH2 21
32	1252		1240	βrg1 10	vrg3 17	βrg3 17	vCH2 14 βCH2 16
33	1214	1212	1220	vrg1 15	vrg2 13	βCH1 38	βCC 19
34	1201	1203	1209	βrg1 10	βCH2 13	βCHa 31	βOH 22
35	1193		1196	vrg1 12	vrg3 10	βCH2 13	βCHa 15 βOH 18
36	1172		1183	βrg1 32	vrg3 30	βCHm 23	
37		1169	1163	βCHm 68	γCHm 18		
38	1159	1161	1155	vrg2 23	βrg2 13	βCH1 22	βCC 13
39			1148	βrg1 21	βrg2 18	βrg3 11	βCH2 12
40	1141	1141	1139	βrg1 25	βrg2 10	vrg3 11	βrg3 13
41	1125	1123	1127	vrg2 30	vrg3 17		

A F.5.5. táblázat folytatása

A 13-hidroximetil-MFT mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		HF/6- 31G**	Számított PED (%) ^a			
	Infravörös	Raman					
42	1120	1105	1110	βrg2 26	vrg3 10	βrg3 13	vCC 19
43	1106		1105	vrg2 36	βrg2 21	vrg3 12	
44			1077	vCO 63			
45	1057	1055	1070	vrg1 22	vrg2 25	βrg2 13	vCO 13
46	1037	1037	1029	grg2 13	γCH1 56	γCC 22	
47	1026		1022	γrg3 14	γCH2 48	γCHa 38	
48	1010		1010	γrg3 10	γCH2 40	βCHa 13	γCHa 36
49	992		994	γrg2 10	γCH1 80		
50	937	937	944	γCH2 72			
51	901	910	909	γCH1 71	γCC 13		
52	886	899	893	vrg1 79			
53	879	881	878	vrg1 25	γCH2 41		
54	860	860	851	βrg1 46	vCH2 32		
55	814		791	γCH1 51	γCC 37		
56	760		768	vrg1 27	γrg2 26		
57	748	745	756	vrg1 33	γrg3 21		
58	741	738	732	βrg1 42	βCO 32		
59	726	725	726	vrg1 41	βrg3 22		
60	697	696	697	vrg1 29	βrg2 43		
61	650		643	βrg1 29	βrg2 13	βrg3 14	
62	590	590	590	vrg1 18	γrg2 24	γrg3 10	
63	584		569	vrg1 24	βrg1 48		
64	540	541	545	βrg1 51	γrg3 15		
65		517	517	vrg1 25	βrg1 30	γrg2 14	
66	493	493	481	vrg1 13	βrg1 33		
67		454	452	γrg2 26	γrg3 57		
68		442	446	vrg1 48	βrg2 17		
69	435	435	439	vrg1 32	γrg2 26		
70		389	385	βrg1 34	γOH 14		
71		377	377	βrg1 48			
72		347	353	βrg1 10	γCHm 34	γOH 20	
73		331	337	βrg1 10	γOH 42		
74		316	321	vrg1 42	βrg3 31		
75		289	296	βCC 16	γCHm 41		
76		280	274	βrg1 42	βCC 19		
77		260	246	vrg1 16	γrg2 24	γrg3 16	γCO 33
78		202	199	vrg1 21	γrg2 19	γrg3 15	βCH2 22
79		186	178	vrg1 24	γrg2 14	γrg3 17	γCH2 19
80		148	146	βCH2 12	γCC 55		
81		131	118	βrg1 41	γrg2 33		
82			89*	βrg1 39	γrg2 11	γrg3 21	

A F.5.5. táblázat 2. folytatása

A 13-hidroximetil-MFT mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		HF/6- 31G**	Számított		
	Infravörös	Raman		PED (%) ^a		
83			55*	βrg1 23	γrg2 24	γrg3 27
84			37*	γrg2 25	γrg3 46	γCH2 10

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 5,48 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,80%

^av: vegyértékrezgés, β: síkbeli deformáció, γ: merőleges deformáció, rg: gyűrű, a: alkohol, m: metil

* becsült érték

F.5.6. táblázat

A MFT-2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított			
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED (%) ^a		
1		3088	3085	vCH1 99		
2		3078	3081	vCH1 99		
3	3067	3070	3067	vCH1 99		
4	3052		3048	vCH1 99		
5	3035	3032	3031	vCH2 99		
6	3025		3027	vCH2 99		
7	3009	3019	3014	vCH2 99		
8	2992	2999	2995	vCH2 99		
9		2958	2962	vCHm 99		
10	2927	2930	2927	vCHm 99		
11	2840	2839	2838	vCHm 99		
12	1653		1656	βrg1 16	vrg2 44	βrg2 14 βCH1 12
13	1644	1646	1642	βrg1 23	vrg2 35	βrg2 20 βCH1 13
14	1637		1635	vrg1 74		
15	1603	1606	1603	vrg1 37	vrg3 17	βCH2 13
16	1584	1587	1581	βCHm 84		
17	1575	1577	1578	βCHm 73	γCHm 25	
18	1551	1651	1554	vrg1 11	βrg3 14	βCH2 34
19	1537		1541	βCHm 25	γCHm 73	
20	1493	1490	1500	vrg1 15	βrg2 25	βCH1 29 βCH2 10
21	1480	1479	1480	vrg3 23	βCH2 59	
22	1449	1450	1444	vrg2 42	βCH1 29	
23	1357	1366	1374	vrg1 32	γCHm 11	
24	1340	1319	1315	vrg1 27	βCH2 12	vNC 16
25	1290	1288	1290	vrg1 12	vrg3 19	βCH2 43
26	1255	1256	1255	vrg1 34	βCH1 15	βCH2 15
27		1247	1246	vrg1 16	βCH1 25	βCH2 28
28		1213	1217	βCHm 62	γCHm 26	
29		1198	1199	vrg2 28	βCH1 41	
30	1179	1178	1187	vrg1 38	βCHm 10	
31	1170	1168	1159	βrg1 28	vSO 68	
32	1152	1145	1147	βrg1 18	vrg3 18	βrg3 14 βCH2 14
33	1138	1131	1135	vrg2 24	βrg2 13	βCH1 52
34	1125		1123	βrg1 29	βrg2 14	
35		1101	1114	βrg1 34	vSO 42	
36	1099		1099	vrg2 36	βrg2 21	βCH1 18
37		1082	1090	βrg1 27	βrg3 15	
38		1074	1074	vrg1 14	γCH2 59	
39	1065		1064	vrg1 14	vrg2 26	βrg2 21 βCH1 17
40	1059		1059	vrg1 15	vrg3 11	γCH1 45
41		1052	1057	βrg1 18	vrg3 26	βrg3 13 γCH1 19

A F.5.6. táblázat folytatása

A MFT-2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított			
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED (%) ^a		
42	1047	1047	1044	vrg1 14	γCH2 55	
43	1040	1036	1034	vrg1 30	vrg3 30	γCH2 11
44	1028		1025	γCH1 86		
45	947	952	949	vrg1 10	γCH2 73	
46	942	945	931	γCH1 89		
47	865	873	866	vrg1 74		
48	846	840	832	γCH2 90		
49		809	813	γCH1 88		
50	767	767	787	vrg1 32	γrg2 24	γrg3 10
51	762	759	759	vrg1 24	βrg2 12	γrg2 15 βrg3 11
52	749		749	βrg1 30	γrg3 31	
53	706	727	711	vrg1 13	βrg1 18	βrg2 21 γrg2 11
54	670	670	687	vrg1 31	βrg2 24	βrg3 25
55		626	627	vrg1 12	βrg2 31	βrg3 36
56	606	607	591	vrg1 11	βrg1 56	
57	587	589	584	βrg1 48	γrg2 13	
58		553	540	βrg1 38	γrg2 20	γrg3 13
59	529	530	531	βrg1 63		
60		520	520	vrg1 13	βrg2 10	βrg3 14 βSO 23
61	441	458	441	γrg2 59	γrg3 17	
62	440	433	435	vrg1 28	γrg3 36	
63		411	406	βrg1 62		
64		398	394	βrg1 37	γrg3 17	βSO 12
65		369	345	βNC 25	γCHm 48	
66		331	341	βrg1 51	γrg2 13	γrg3 12
67		317	326	vrg1 26	βrg3 11	γrg3 20 γNC 14
68		284	289	vrg1 14	βNC 32	γCHm 36
69		250	249	γrg2 22	γrg3 23	βSO 16
70		216	211	βrg1 19	βrg2 12	βrg3 15 γrg3 12 γNC 21
71		193	210	γrg2 30	γrg3 26	βSO 17
72		138	142	γrg2 42	γrg3 28	γNC 17
73			133*	βrg1 38	γNC 35	
74			126*	βrg1 47	γrg2 14	γrg3 15
75			55*	βrg1 13	γrg2 46	γrg3 34

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 4,98 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,81%

^av: vegyértékrezgés, β: síkbeli deformáció, γ: merőleges deformáció, rg: gyűrű

* becsült érték

F.5.7. táblázat:

A MFT-13-aldehid-2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított	
	Infravörös	Raman	HF α 6-31G**	PED % ^a
1	3104		3091	vCH 99
2	3085	3071	3076	vCH 99
3	3069		3062	vCH 99
4	3057	3057	3050	vCH 37 vCC 61
5	3048		3044	vCH 90
6	3023	3028	3033	vCH 78 vCC 21
7	3006	3005	3012	vCH 92
8	2941	2942	2954	vCHm 99
9	2924	2916	2919	vCHm 99
10	2835	2835	2832	vCHm 99
11	2823	2824	2824	vCHa 99
12	1683	1685	1692	vCO 80 β CH 17
13		1680	1661	vrg2 33 vCO 13 β CHa 22
14	1661	1653	1653	vrg2 29 β CH 10 vCO 13 β CHa 20
15	1612	1612	1636	vrg1 36 β rg1 10 vrg2 27
16	1604	1605	1601	β CHm 75
17	1588	1587	1592	β CHm 34 γ CHm 52
18	1573	1573	1576	vrg1 18 vrg3 17 β CH 32
19	1565		1568	β CHm 22 γ CHm 67
20	1549	1549	1558	vrg1 45 vrg3 11 β CH 13
21	1499	1498	1483	vrg1 10 β rg2 27 β CH 43
22	1475	1470	1466	vrg2 41 β CH 11 β CC 14
23	1462	1462	1463	vCO 18 β CHa 30 vrg2 39
24	1418	1416	1422	β rg1 14 vrg3 23 β rg3 12 β CH 20
25	1385	1384	1375	vrg1 37 β CH 15
26	1335	1327	1326	vrg1 20 β rg3 10 β CH 35 vNC 16
27	1295	1310	1292	β rg1 10 vrg3 24 β CH 36
28	1259	1259	1256	vrg2 15 β CH 58
29	1254		1246	β rg1 23 β rg3 13 β CH 17
30		1231	1233	β CHm 63 γ CHm 25
31	1213	1211	1209	vrg1 10 vrg2 16 vrg3 10 β rg3 14 β CH 27
32	1203	1201	1200	β rg1 23 vrg2 16 β CH 16
33	1171	1172	1183	vrg1 21 vrg3 16 β CHm 24
34	1160	1163	1147	β rg1 30 vrg3 10 β rg3 22 β CH 12 vSO 20
35	1140	1139	1137	vrg2 27 β CH 40 β CC 12
36	1129	1129	1116	β rg1 12 vrg2 26 β rg2 15 β CH 10 β CC 12
37	1116	1114	1111	vrg2 13 β rg3 16 γ CH 10 γ CHa 28
38	1108		1108	vrg1 17 vNC 11 γ CHa 67
39	1097	1096	1086	vrg1 10 vrg3 63
40	1063	1070	1072	β rg2 63 vNC 15
41	1046	1044	1048	vrg2 12 β rg2 50 β CH 20
42	1045		1047	vrg2 12 γ CH 54 γ CC 21

A F.5.7. táblázat folytatása

A MFT-13-aldehid-2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított									
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED % ^a								
43	1029	1032	1039	γrg3	16	γCH	76					
44	1025	1024	1021	γCH	83							
45	1018	1001	1014	νSO	87							
46	977	975	977	vrg1	10	γCH	71					
47	922	926	922	γCH	76	γCC	18					
48	895	900	894	vrg1	80							
49	863	868	869	βrg1	12	γCH	67					
50	851	851	865	vrg1	21	vrg2	12	vrg3	10	βrg3	10	γCH 13
51	830	814	810	βrg1	23	γrg3	40					
52		807	800	γCH	45	γCC	35					
53	771	772	772	vrg1	11	vrg3	14	βrg3	22	βCO	20	
54	766	763	763	vrg1	49	γrg2	30					
55	718	719	726	vrg1	27	βrg2	17	γrg2	19			
56		702	692	vrg1	20	βrg1	11	βrg2	22	βrg3	24	
57	668	668	652	vrg1	17	βrg2	32	βrg3	17			
58	603	603	606	βrg1	39	γrg3	15					
59	590	587	596	βrg1	74							
60	566	567	552	βrg1	36	γrg2	22	γrg3	14			
61	538	532	546	βrg1	78							
62	515	513	523	vrg1	16	βrg1	30	βNC	11			
63	496	499	484	vrg1	27	βrg2	10	γrg3	12			
64	459	455	453	γrg2	41	γrg3	27					
65	436	412	429	vrg1	27	βrg1	14	γrg3	17			
66		390	398	βrg1	18	γrg2	26					
67		381	380	βrg1	49							
68		370	361	vrg1	25	βNC	13	γCHm	19			
69		336	341	vrg1	15	βrg1	11	γNC	16	γCHm	15	
70		324	315	vrg1	37	βrg1	22	βrg3	22			
71		280	293	vrg1	23	βNC	20	γCHm	20			
72		271	281	vrg1	14	γrg2	20	γrg3	17	γCH	14	
73		252	253	vrg1	10	βCH	15	βCO	10	βSO	16	
74			226*	γCH	10	γNC	18	γSO	22	γCO	22	
75			205*	vrg1	29	γrg2	14					
76			145*	βrg1	13	βCH	21	γNC	32			
77			142*	γrg2	25	γrg3	26	γSO	20			
78			132*	βrg1	10	γrg2	23	γrg3	12	βCH	11	γNC 17
79			109*	βrg1	53	γrg3	12					
80			94*	βrg1	43	γrg2	10	γCH	21	γNC	13	
81			42*	γrg2	36	γrg3	48					

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 6,07 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,87 %

^av: vegyértékrezgés, β: síkbeli deformáció, γ: merőleges deformáció, rg: gyűrű, a: aldehid, m: metil

* becslés érték

F.5.8. táblázat

A 13-hidroximetil-MFT -2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított									
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED % ^a								
1	3339		3339	vOH	99							
2			3084	vCH	99							
3	3085	3082	3083	vCH	99							
4	3071	3072	3078	vCH	98							
5		3060	3064	vCH	99							
6	3063		3063	vCH	99							
7	3051	3050	3054	vCH	95							
8	3022	3010	3013	vCH	93							
9	2979	2981	2981	vCHm	99							
10	2935	2938	2945	vCHm	99							
11	2919	2922	2928	vCHa	99							
12	2870	2886	2873	vCHa	99							
13	2849	2862	2856	vCHm	99							
14	1659		1661	vrg	14	vrg2	45	βrg2	16	βCH	15	
15	1648	1651	1643	vrg2	59	βrg2	13	βCH	17			
16	1638	1621	1634	vrg	41	vrg2	29					
17	1611	1610	1616	vrg	24	βrg1	26	vrg2	19			
18	1594	1586	1596	βCHm	92							
19	1548		1545	βCHm	42	gCHm	44					
20	1530		1529	βrg2	30	βCH	43					
21			1511	βCHa	68							
22	1506	1503	1507	βCHm	32	gCHm	60					
23	1497	1495	1497	vrg	19	βrg2	15	βCH	47			
24	1472	1479	1477	vrg2	39	βCH	19	βCC	20			
25	1445	1446	1445	vrg2	27	βrg2	11	βCH	15	βCHa	28	
26	1411	1418	1404	vrg2	13	βCHa	30	βOH	22			
27	1358		1368	vrg	10	βCHa	26	βOH	22			
28	1351	1355	1355	vrg	16	βCH	25	γCHm	18			
29	1318	1318	1315	vrg	14	βrg1	14	vrg2	11	βCH	34	vNC 19
30	1291	1302	1284	vrg	15	vrg2	14	βCH	48			
31	1263	1270	1272	vrg2	21	βCH	44					
32		1224	1223	vrg	17	vrg2	18	βCH	32	βCC	17	
33		1212	1215	βCH	70	βCHa	28					
34			1211	βCHm	45	gCHm	29					
35	1206	1204	1203	βrg2	13	βCH	16	βCHa	24	βOH	11	
36	1197	1196	1188	vrg	17	vrg2	12	βCHm	15	βCHa	17	βOH 12
37	1175	1175	1178	vrg2	22	βCH	27	βCHm	13			
38	1165	1166	1150	vrg2	32	βCH	32	βCC	14			
39	1144	1143	1140	vrg	10	βrg2	13	vSO	47			
40	1121	1127	1120	vrg2	61	βCH	14					
41		1123	1118	vrg2	62	βCH	10					

F.5.8. táblázat

A 13-hidroximetil-MFT -2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított									
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED % ^a								
42	1100	1004	1100	vrg	11	vrg2	12	vNC	16	vSO	37	
43		1079	1078	vCO	75							
44	1064	1064	1068	vrg	11	vrg2	10	βrg2	62			
45	1050		1052	βrg2	68							
46	1040	1038	1043	vrg2	12	βrg2	55	βCH	12			
47		1031	1032	γrg2	14	γCH	56	γCC	27			
48	1027		1020	γrg2	17	γCHa	76					
49	1007	1006	1001	γrg2	10	γCHa	84					
50	988	987	997	γrg2	19	γCH	44					
51	954	950	949	γCH	65	βCHa	11					
52	904	911	905	γCH	76	γCC	19					
53	891	885	887	vrg	22	βrg1	13	vrg2	25	βrg2	14	
54	861		866	γCH	80							
55	847		845	βrg1	27	vrg2	11	βrg2	18	vCH	11	
56	808		792	γrg2	13	γCH	45	γCC	29			
57		783	781	βrg1	13	γrg2	50	γCH	12	γCC	10	
58	757	750	758	βrg1	25	βrg2	11	γrg2	39			
59	724	725	723	vrg	33	βrg2	18	γrg2	18			
60	713	710	713	βrg2	42	βCO	30					
61	674	671	677	vrg	34	βrg2	44					
62	636		630	vrg	17	βrg1	14	βrg2	34	βCO	10	
63	587		596	βrg1	33	βrg2	23					
64	576	579	581	βrg1	37	βrg2	10	γrg2	23			
65		549	549	βrg1	30	βrg2	20	γrg2	11	γSO	13	
66	541	539	540	vrg	10	βrg1	48	γrg2	16			
67	529	524	521	vrg	38	βrg2	17	βSO	12			
68	468	467	468	vrg	17	βrg1	22	γrg2	15	βCO	11	
69	448	437	445	γrg2	69							
70	424	422	424	vrg	28	βrg1	11	βrg2	16	γrg2	21	
71		406	404	vrg	13	γrg2	31	βSO	14	γSO	18	
72		379	385	βrg1	36	γrg2	14	γOH	26			
73		370	364	βrg1	26	βNC	11					
74		342	344	βrg1	17	γOH	48					
75		334	331	vrg	15	γrg2	21	γNC	12	γCHm	16	
76		311	313	vrg	30	βrg2	41					
77		285	283	βrg1	11	βNC	26	γCHm	45			
78		275	278	βrg1	19	γrg2	35	βCH	10	βSO	10	γCO 25
79		239	233	γSO	12	βrg2	12	γrg2	16	βCH	13	γNC 11
80			217*	βrg1	15	γrg2	18	βSO	10	γSO	20	
81			183*	βrg1	13	βrg2	12	γrg2	27	γCH	22	

F.5.8. táblázat

A 13-hidroximetil-MFT -2-oxid mért és számított frekvenciái (cm⁻¹)

	Mért		Számított							
	Infravörös	Raman	HF/6-31G**	PED % ^a						
82			149*	γrg2	28	γNC	28			
83			136*	βrg1	11	γrg2	27	γNC	28	
84			122*	βrg1	43	γrg2	32			
85			96*	βrg1	27	γrg2	21	γCH	21	γNC 15
86			55*	γrg2	39	γCO	47			
87			37*	γrg2	48	γCO	39			

Átlagos eltérés a mért és számított frekvenciák között: 4,83 cm⁻¹

Átlagos relatív eltérés a mért és számított frekvenciák között: 0,65%

^av: vegyértékrezgés, β: síkbeli deformáció, γ: merőleges deformáció, rg: gyűrű, a: alkohol, m: metil

* becsült érték