

Univerzita Karlova v Praze  
Matematicko-fyzikální fakulta

# BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



Katarína Baxová

## **Studium vlastností a reaktivity bioanorganických komplexů přechodných kovů metodami kvantové chemie**

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, CSc.

Studijní program: Obecná fyzika

Studijní obor: Biofyzika a chemická fyzika

Praha 2014

Ďakujem svojej rodine a priateľovi za podporu počas celého štúdia a p. prof. Burdovi za čas venovaný na konzultáciách, vedenie tejto práce, ochotu a nesmierne veľkú trpezlivosť.

Ďalej ďakujem Filipovi Šebestovi a Zdenkovi Futerovi za cenné rady.

Za poskytnutie výpočetného priestoru by som chcela poďakovať Katedre chemickej fyziky a optiky a zamestnancom organizácie MetaCentrum.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne.....

podpis

*Název práce:* Studium vlastností a reaktivity bioanorganických komplexů přechodných kovů metodami kvantové chemie

*Autor:* Katarína Baxová

*Katedra:* Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2

*Vedoucí:* prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, CSc.

*Abstrakt:*

Táto práca sa zaoberá reakciami diaqua-tetrakis( $\mu$ -acetylato)dirhódia(II,II) s guanínom, ktorý vykazuje protirakovinové účinky. Guanín sa na komplex môže viazať buď kyslíkom O6 alebo dusíkom N7. Uvažovali sme tri možné varianty systému – protonovaný na guaníne, protonovaný na paddle-wheel štruktúre a neutrálny systém. Pre všetkých 6 reakcií boli nájdené tranzitné štruktúry. Spočítali sme hodnoty elektrónovej hustoty v kritických bodoch väzieb, parciálne náboje na atónoch a interakčné energie systému, vody a guanínu pre reaktanty, tranzitné stavy a produkty na úrovni *b3lyp/aug-cc-pvdz*. V prípade rhódií bola použitá pseudobáza a pseudopotenciály. Spočítali sme termodynamické parametry všetkých reakcií.

*Kľúčová slova:* rhódium, guanín, rakovina, hydratácia

*Title:* Computational Study of the Properties and Reactivity of Bioinorganic Transition Metal Complexes

*Author:* Katarína Baxová

*Department:* Department of Chemical Physics and Optics, Ke Karlovu 3, 121 16 Prague 2

*Supervisor:* prof. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, CSc.

*Abstract:*

This work is focused on the reactions of diaqua-tetrakis( $\mu$ -acetylato)dirhodium(II,II) with guanine, that shows anti-cancer activities. Guanine can bond to the complex either by oxygen O6 or by nitrogen N7. We studied three possible versions of the system – one that is protonated on guanine, one protonated on the paddle-wheel and a neutral one. For all 6 reactions transition structures were found. For reactants, transition states and products we computed the values of electron density in the critical points of bonds, partial atom charges and the interaction energies of the system, guanine and water on the *b3lyp/aug-cc-pvdz* level. Pseudobasis and pseudopotentials were employed in the case of rhodium atom. For all the reactions thermodynamical properties were computed.

*Keywords:* rhodium, guanine, cancer, hydratation

## Obsah

1.	Rhódium.....	7
2.	Teoretický úvod.....	9
2.1.	Kvantovochemické metódy .....	9
2.2.	Atómove jednotky .....	9
2.3.	Schrödingerova rovnica .....	9
2.4.	Born-Oppenheimerova aproximácia .....	10
2.5.	Báza atómových orbitálov .....	10
2.6.	Hartreeho-Fockova aproximácia .....	11
2.7.	Roothanove rovnice.....	12
2.8.	Metóda SCF .....	13
2.9.	DFT .....	14
2.10.	Pseudopotenciály .....	15
2.11.	Interakčná energia, <i>BSE</i> korekcie .....	16
3.	Termodynamika.....	17
3.1.	Partičná funkcia a výpočet termodynamických veličín.....	17
3.2.	Reakčná kinetika .....	17
4.	Výpočetný postup.....	19
4.1.	Optimalizácia .....	19
4.2.	Analýzy.....	20
4.2.1.	Single-point analýza .....	20
4.2.2.	NBO analýza.....	21
4.2.3.	AIM analýza .....	21
4.3.	Použitý software.....	21
5.	Výsledky .....	22
5.1.	Reakcie s výmenou cez kyslík O6 .....	23
5.1.1.	Reakcia O+H(g) .....	24
5.1.2.	Reakcia O+H(pw) .....	28
5.1.3.	Reakcia O(0).....	32
5.2.	Reakcie s výmenou cez dusík N7.....	36
5.2.1.	Reakcia N+H(g) .....	36
5.2.2.	Reakcia N+H(pw) .....	40
5.2.3.	Reakcia N(0).....	44
5.3.	Reakčná energetika .....	47
5.4.	Porovnanie reakcií.....	48
6.	Záver .....	49
7.	Citovaná literatúra .....	50

8.	Dodatok.....	51
8.1.	Pseudobázy a pseudopotenciály .....	51
8.1.1.	Pseudobázy použité pri optimalizácii tranzitných stavov .....	51
8.1.2.	Pseudobáza použitá pri analýzach .....	53
8.2.	Pseudopotenciál .....	54
8.3.	Obrázky .....	55
8.3.1.	Reakcia O+H(g).....	55
8.3.2.	Reakcia O+H(pw).....	56
8.3.3.	Reakcia O(0).....	58
8.3.4.	Reakcia N+H(g).....	59
8.3.5.	Reakcia N+H(pw).....	61
8.3.6.	Reakcia N(0).....	62

# 1. Rhódium

V 60-tych rokoch minulého storočia objavil prof. B. Rosenberg negatívne účinky platinových komplexov na rast baktérie *Escherichia coli*. Najväčší účinok bol zaznamenaný v prípade cisplatiny cis-[PtII(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Tá je doteraz najrozšírenejšie používaným liečivom rôznych typov rakoviny, aj napriek veľkému množstvu vedľajších účinkov. Niektoré typy nádorov sú však voči nej rezistenté.

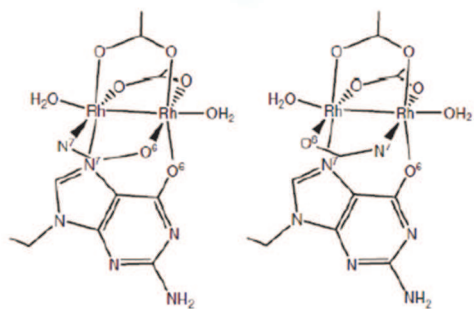
Z týchto dôvodov bolo potrebné skúmať vlastnosti organokovových komplexov ďalších prechodných kovov. Protinádorovú aktivitu sa podarilo zistiť napr. pri zlúčeninách ruténia, titánu, molybdénu a rhódia.

Od 90-tych rokov minulého storočia, kedy boli objavené protinádorové účinky rhódiových komplexov, boli prevádzané výskumy jeho zlúčenín s oxidačným číslom I, II a III. Najúčinnějšími sa ukázali komplexy v centre tvorené dvomi atómami rhódia s oxidačným číslom II (tzv. dirhódium(II,II)), ktorých najrozšírenejším typom je tzv. *paddle-wheel* komplex, dirhódium tetrakarboxylát so sumárnym vzorcom [(RCOO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(II)], kde R=(alkyly, CF<sub>3</sub>, ...) a L=(voda).

Táto práca sa zaoberá diaqua-tetrakis(μ-acetylato)dirhódium(II,II) ktorého sumárny vzorec je [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(II)]. Skúmame proces interakcie s guanínom, kedy dochádza k substitúcii dvoch susedných karboxylov za dusík N7 a kyslík O6. Rozlišujeme tzv. „head to tail“ väzbu (H-T), kedy je dusík jedného guanínu naviazaný na iný atóm rhódia ako dusík druhého guanínu, alebo tzv. „head to head“ (H-H) väzbu, kde sú dusíky oboch guanínov naviazané na ten istý atóm rhódia, vid' *Obrázok 1*. Tento bol láskavo zapožičaný od autorov článku (1), z ktorého v našej práci vychádzame.

Cieľom tejto práce je svojou malou časťou prispieť k objasňovaniu tohto reakčného mechanizmu, konkrétne budeme skúmať predpokladaný prvý krok - substitúciu vody naviazanej v axiálnej polohe na rhódium za dusík N7 alebo kyslík O6 guanínu, nájdenie tranzitných stavov tejto reakcie a štúdium vlastností reaktantov a produktov.

Reaktanty a produkty šiestich rôznych takýchto reakcií sme prevzali z práce (2), ktorá priamo naväzuje na prácu (3).



Obrázok 1 - Head-to-Head and Head-to-Tail spôsob väzby



## 2. Teoretický úvod

### 2.1. Kvantovochemické metódy

Pre výpočty vlastností molekúl na potrebnej úrovni je nevyhnutné používať jednu zo základných fyzikálnych teórií - kvantovú teóriu. Vznikla na prelome 19. a 20. storočia za príspevku pánov Schrödingera, Heisenberga, Borna, de Broglie-ho, Pauliho, Plancka a ďalších.

V nasledujúcich textoch boli použité tituly (4)-(10).

### 2.2. Atómove jednotky

Jednotky SI nie sú najvhodnejšími pri popise dejov na úrovni atómov a molekúl. Pri riešení Schrödingerovej rovnice preto budeme používať takzvané *atómové jednotky*. K nim patrí:

$$a_B = a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{m_e e^2} \quad (1)$$

*Bohrov polomer*, jednotka dĺžky, pričom  $\epsilon_0$  je permitivita vákua,  $m_e$  hmotnosť elektrónu a  $e$  elementárny elektrický náboj. Jeho veľkosť v SI jednotkách je  $a_B = 5,2918 \cdot 10^{-11} \text{m}$ . V tejto práci budeme zistené vzdialenosti zapisovať v angströnoch:  $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$ .

Atómovou jednotkou energie je Hartree:

$$E_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} = \frac{m_e e^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}, \quad (2)$$

ktorý je v SI jednotkách rovný  $4,3598 \cdot 10^{-18} \text{J}$ . V chémii sa často používa ako jednotka energie kilokalória na mol  $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 4,184 \text{kJ/mol}$ , v ktorej budeme udávať výsledky tejto práce.

K atómovým jednotkám patrí ešte hmotnosť elektrónu  $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{kg}$  a elementárny náboj  $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$ .

### 2.3. Schrödingerova rovnica

Stavy systému popisujeme vlnovou funkciou  $\psi(x, t)$ . Pre stacionárne stavy molekúl platí nečasová Schrödingerova rovnica

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3)$$

pričom  $\hat{H}$  je Hamiltonián daného systému a  $E$  jeho energia.

Táto rovnica je analyticky riešiteľná iba pre niektoré jednoduché systémy, v ostatných prípadoch, ako napr. pri riešení našich skúmaných molekúl, je potrebné použiť niektoré z približných metód kvantovej teórie.

Teda máme systém o  $N$  elektrónoch a  $M$  jadrách vo vákuu. Jemu príslušiaci Hamiltonián je zložený z kinetickej energie častí systému, elektrostatickej interakcie medzi elektrónmi a jadrami a z členov odpovedajúcich repulzii:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \Delta_A - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (4)$$

kde  $M_A$  predstavujú hmotnosti jadier,  $R$  a  $r$  sú polohy jadier a elektrónov a  $Z_A, Z_B$  značia protónové čísla jednotlivých atómov.

Tento Hamiltonián nie je úplný - neuvažovali sme pri ňom interakciu s vonkajším poľom a relativistické efekty. Tieto môžeme pri ľahších atómoch zanedbať, v prípade atómov ťažších použijeme tzv. metódu pseudopotenciálov, ktorá je podrobnejšie popísaná v ďalšom texte.

Schrödingerovu nečasovú rovnicu s Hamiltoniánom (4) riešime aproximatívnymi metódami, ktoré sú popísané nižšie.

## 2.4. Born-Oppenheimerova aproximácia

Táto aproximácia spočíva v tom, že keďže sú elektróny omnoho ľahšie ako jadrá prvkov, môžeme predpokladať, že sa pohybujú omnoho rýchlejšie. V prvom priblížení teda uvažujeme elektróny ako častice pohybujúce sa v poli nehybných jadier. Jadrá reagujú pomalšie, počítame ich vzhľadom na tzv. elektrónový oblak.

Vlnovú funkciu si teda zapíšeme ako súčin elektrónovej časti, ktorá parametricky závisí na polohách jadier a jadrovej časti:

$$\psi(e, n) = \psi(e, n). \psi(n) \quad (5)$$

Hamiltonián potom budeme brať v tvare

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (6)$$

## 2.5. Báza atómových orbitálov

Jeden z postulátov kvantovej teórie hovorí, že každému fyzikálnemu systému sa dá priradiť tzv. Hilbertov priestor, čo je nekonečnedimenzionálny vektorový priestor. Teda akúkoľvek vlnovú funkciu  $\psi$  môžeme vyjadriť ako lineárnu kombináciu vektorov báze tohto priestoru. Daných vektorov je ale nekonečne veľa, v praxi sme schopní ísť pri

vyjadrování iba po nejaké konečné číslo  $K$ . Čím je toto číslo väčšie, tým presnejšie výsledky dostaneme a zároveň tým bude náš výpočet časovo náročnejší.

Najpoužívanejšou metódou pri voľbe báze je metóda LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), v ktorej sú molekulové orbitály (MO) vyjadrené lineárnou kombináciou ortonormalizovaných atómových orbitálov (AO) lokalizovaných na jednotlivých jadrách:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (7)$$

Vďaka tomuto zjednodušeniu sa riešenie vlnovej funkcie zo Schrödingerovej rovnice prevedie na hľadanie lineárnych koeficientov  $c_{\mu i}$ .

Výhodnými vlastnosťami pre výber možnej bázy sa vyznačujú napríklad kartézské Gaussove funkcie:

$$g(\alpha, n, m, l, \vec{R}, \vec{r}) = N_g(\alpha, n, m, l) (r_x - R_x)^n (r_y - R_y)^m (r_z - R_z)^l e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2}, \quad (8)$$

alebo takzvané „*pure gaussians*“ funkcie:

$$g(\alpha, l, m, \vec{R}, \vec{r}) = N_g(\alpha, l, m) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) r^l e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (9)$$

Tieto bázy síce majú vhodné matematické vlastnosti, ale lepšie popisujú fyzikálnu realitu Slaterove funkcie:

$$s(\zeta, n, \vec{R}, \vec{r}) = N_s(\zeta, n) |\vec{r} - \vec{R}|^{n-1} e^{-\zeta|\vec{r}-\vec{R}|}, \quad (10)$$

pomocou ktorých treba počítať integrály pri zisťovaní maticového elementu Hamiltoniánu numericky, čo značne zvyšuje časovú náročnosť výpočtov.

Ako dobrý kompromis medzi presnosťou a časovou náročnosťou sa ukázali tzv. kontrahované Gaussove funkcie (*contracted gaussians*):

$$G_i(n, m, l, \vec{R}, \vec{r}) = \sum_{k=1}^d d_{ki} g(\alpha_k, n, m, l, \vec{R}, \vec{r}), \quad (11)$$

ktoré sú tvorené lineárnou kombináciou kartézskych gaussovských funkcií s kontrakčnými koeficientami  $d_{ki}$  zoptimalizovanými pre čo najvyššiu presnosť výpočtu.

## 2.6. Hartreeho-Fockova aproximácia

Hartreeho-Fockova aproximácia ako jedna z prvých aproximatívnych metód kvantovej chémie vznikla 30-tych rokoch 20. storočia a dodnes sa nezmierka používa.

Vlnovú funkciu predpokladáme v tvare jedného Slaterovho determinantu

$$\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_P (-1)^{\text{sgn}(P)} P[\chi_1(\vec{x}_1) \dots \chi_n(\vec{x}_n)] \quad (12)$$

V tejto rovnici suma značí sčítanie cez všetky permutácie elektrónov so súradnicami  $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n$  v spinorbitáloch  $\chi_1, \dots, \chi_n$ .

Vlnovú funkciu z predošlého odstavca a Hamiltonián (6) dosadíme do vzťahu výpočtu strednej hodnoty:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad (13)$$

a dostaneme energiu základného stavu.

Popri výpočte si zavedieme označenie pre integrály zodpovedajúce Coulombickému a výmennému operátoru v tomto poradí:

$$J_i = \int d\vec{x}_2 \chi_i(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_i(\vec{x}_2) \quad (14)$$

$$K_i = \int d\vec{x}_2 \chi_i(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} P_{12} \chi_i(\vec{x}_2) \quad (15)$$

Po dosadení týchto operátorov dostaneme rovnicu (13) v tvare

$$\left[ H_i^{core} + \sum_{j=1}^n J_j - K_j \right] \chi_i(\vec{x}_1) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_1), \quad (16)$$

kde Fockovým operátorom nazývame operátor na ľavej strane rovnice. Táto rovnica je nelineárna a je potrebné ju riešiť iteratívne. Operátor  $H_i^{core}$  predstavuje interakcie medzi jedným elektrónom a jadrami:

$$\hat{H}_i^{core} = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (17)$$

Po sčítaní cez všetky obsadené spinorbitály (*occ - occupied*) dostaneme

$$E = \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \sum_{i < j}^{occ} (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} (\varepsilon_i + H_{ii}) \quad (18)$$

variačnú energiu Hartree-ho Fockovej metódy.  $\varepsilon_i$  sú vlastné čísla Fockovho operátoru s významom jednoelektrónových energií.

## 2.7. Roothanove rovnice

Prekryvový integrál je definovaný ako:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r} \phi_\mu^*(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r}) \quad (19)$$

Ak budeme aplikovať LCAO rozvoj (7) na jednoelektrónový Hamiltonián, coulombický a výmenný člen, dostaneme postupne:

$$H_{ii}^{core} = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu}^{core} \quad (20)$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (21)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\sigma | \lambda\nu) \quad (22)$$

pričom zápis v zátvorkách je dvojelektrónovým integrálom:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) r_{12}^{-1} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}(\vec{r}_2) \quad (23)$$

Pri uvažovaní systému s tzv. zatvorenými „slupkami“ (energetické hladiny sú vždy obsadené párom elektrónov, teda celkový spin systému je 0) je postačujúce sčítať cez obsadené energetické hladiny, pretože elektróny z daného páru sa líšia iba spinovou časťou vlnovej funkcie.

V takom prípade z Hartreeho-Fockových rovníc (16) vzniknú rovnice Roothanove:

$$\sum_{\nu=1}^K \left[ H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left( (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right) \right] c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^K S_{\mu\nu} c_{\nu i}, \quad (24)$$

kde  $P_{\lambda\sigma}$  označuje maticu hustoty

$$P_{\mu\sigma} = 2 \sum_{i=1}^K c_{\mu i}^* c_{\sigma i} \quad (25)$$

a  $K$  počet obsadených energetických hladín, teda  $K = N/2$  pri počte elektrónov  $N$ .

Matica v hranatej zátvorke ľavej strany Roothanových rovníc (24) sa nazýva Fockova matica  $F_{\mu\nu}$ . Roothanove rovnice môžeme zapísať aj nasledovne:

$$\sum_{\nu=1}^K [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] c_{\nu i} = 0 \quad (26)$$

Celkovú energiu potom dostaneme ako:

$$E = \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^K \sum_{\nu=1}^K \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \lambda\nu) \right] \quad (27)$$

Roothanove rovnice sú riešiteľné pomocou výpočetnej techniky, keďže ide o algebraický maticový problém. Používa sa tzv. SCF metóda.

## 2.8. Metóda SCF

*Self-Consistent Field* (SCF) metóda spočíva v iteratívnom riešení Roothanových rovníc. Dá sa zhrnúť do niekoľkých krokov:

- výpočet maticových elementov  $H^{core}$  a prekryvovej matice  $S$
- odhad počiatocnej matice hustoty
- konštrukcia Fockovej matice

- transformácia Fockovej matice do vhodnej bázy - prevod na vlastný problém Fockovej matice
- riešenie vlastného problému, výpočet koeficientov  $c_{\mu i}$
- konštrukcia novej matice hustoty zo spočítaných dát
- kontrola dosiahnutia konvergenzie

V prípade, že ku konvergencii podľa vopred zadaných kritérií nedošlo, novú maticu hustoty použijeme pre konštrukciu Fockovej matice a cyklus prejdeme znovu.

Ako konvergenčné kritérium sa dá použiť rozdiel dvoch po sebe nasledujúcich spočítaných energií, pričom požadujeme, aby nebol väčší než určitá hodnota alebo RMSD (*root-mean-square deviation*) matice hustoty a maximálny element matice hustoty.

## 2.9. DFT

DFT alebo teória hustotného funkcionálu (*Density Functional Theory*) je v dnešnej dobe veľmi rozšírenou a obľúbenou výpočtovou metódou. Jej výhodou je započítanie tzv. *korelačnej energie* do celkovej energie základného stavu. Hartreeho-Fockova metóda toto neprevádza, čo nevedí v prípade, že skúmame zmenu energie systému počas deja, pri ktorom sa počet elektrónových párov a ich priestorové usporiadanie výrazne nemení, pretože potom je korelačná energia približne rovnaká a teda rozdiely energií nám dávajú dobré výsledky.

DFT je postavená na *Hohenbergových-Kohnových teorémoch*, z ktorých prvý hovorí, že celková energia systému je jednoznačne určená elektrónovou hustotou  $\rho(\vec{r})$ , ktorá musí spĺňať normovaciu podmienku:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (28)$$

2. *Hohenbergov-Kohnov teorém* môžeme chápať ako analógiu variačného princípu, kde pre každý funkcionál hustoty  $E[\tilde{\rho}]$  platí

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \quad (29)$$

s tým, že  $E_0$  je energiou základného stavu systému. Pre funkcionál hustoty platí:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho], \quad (30)$$

pričom  $v(\vec{r})$  je vonkajší potenciál a  $F[\rho]$  tzv. univerzálny funkcionál vyjadriteľný ako

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (31)$$

Funkcionál kinetickej energie je tu označený ako  $T_s[\rho]$ ,  $J[\rho]$  predstavuje coulombickú repulziu elektrónov a  $E_{xc}[\rho]$  je funkcionál výmennej (*exchange*) a korelačnej (*correlation*) energie:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V^{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (32)$$

Presný tvar funkcionálu  $F[\rho]$  však nepoznáme, je potrebné ho aproximovať.

V prípade, že na funkcionál (30) s dosadením (31) aplikujeme variačný princíp, dostaneme *Eulerovu rovnicu pre chemický potenciál*:

$$\mu = v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (33)$$

kde  $v_{eff}(\vec{r})$  značí *Kohnov-Shamov efektívny potenciál*

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (34)$$

s *potenciálom výmennej a korelačnej energie*

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (35)$$

Samotné Kohnove-Shamove rovnice majú tvar

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (36)$$

Eulerova rovnica (33) spoločne s normovacou podmienkou (28) sú ekvivalentné Schrödingerovej rovnici pre systém neinteragujúcich elektrónov pohybujúcich sa v efektívnom potenciáli  $v_{eff}$ . Tento však závisí na elektrónovej hustote a preto treba rovnice riešiť iteratívne.

Elektrónová hustota môže byť potom vyjadrená nasledovne:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (37)$$

## 2.10. Pseudopotenciály

Doteraz popísané metódy sú dobré pre tzv. ľahké atómy, teda tie, ktoré majú protónové číslo menšie ako 26. Tie sú dostatočne malé na to, aby sa ich elektróny pohybovali nerelativistickými rýchlosťami. Ostatné sú už dosť ťažké na to, aby sa pri nich nedali jednoducho zanedbať relativistické efekty. Buď teda pre ne budeme riešiť Diracovu rovnicu, čo výrazne pridáva výpočtom na náročnosti, alebo použijeme metódu pseudopotenciálov.

Jedná sa o zjednodušenie výpočtu v prípade ťažkých atómov iba na valenčné elektróny. Vnútorne elektróny sa započítajú do takzvaných pseudopotenciálov, ktoré získavame buď presným relativistickým výpočtom, alebo empiricky. Takto získané údaje máme síce len pre voľné atómy, avšak tieto sa pri vzniku chemických väzieb takmer nemenia a preto ich môžeme používať aj pre molekuly.

V našej práci budeme pre rhódium používať MWB 28 pseudopotenciály.

### 2.11. Interakčná energia, *BSSE* korekcie

Interakčnú energiu molekuly spočítame nasledovne:

$$E^{int} = E^{complex} - \sum_i E_i^{part}, \quad (38)$$

pričom  $E^{complex}$  je celková energia molekuly a  $E_i^{part}$  sú energie jej častí spočítaných zvlášť.

Pri tomto spôsobe výpočtu interakčnej energie dochádza k chybe známej ako *Basis Set Superposition Error* (BSSE), ktorá spočíva v tom, že dané časti sú spočítané v inej (menšej) bázi ako celok.

Túto chybu odstránime použitím *counterpoise* metódy (CP), kde energiu častí molekuly počítame v tej istej bázi ako celok. Atómy, ktoré nepatria danej časti, započítavame ako tzv. „ghost atoms“ a na nich lokalizovávám bázam hovoríme „ghost orbitals“.



### 3. Termodynamika

Priebeh skúmaných reakcií môžeme popísať termodynamickými veličinami ako Gibbsova energia, entropia, či napríklad tepelná kapacita. V tejto podkapitole si ukážeme, ako tieto veličiny získať.

Predpokladajme, že náš študovaný systém je tvorený súborom neinteragujúcich častíc, čo je dosiahnuteľné malou koncentráciou a vďaka nízkej teplote môžeme predpokladať, že nedochádza k ich prechodu zo základného stavu do excitovaných stavov.

#### 3.1. Partičná funkcia a výpočet termodynamických veličín

Celková partičná funkcia, respektíve *partičná suma* pre  $N$ -časticový systém má tvar:

$$q(V, T) = (q_t q_r q_v q_e)^N \quad (39)$$

Tu  $q_t$ ,  $q_r$  a  $q_v$  značia zložky pohybu translačného, rotačného a vibračného v tomto poradí. Symbol  $q_e$  hovorí o zmene rozloženia elektrónov vrámci elektrónového obalu a vďaka predpokladu o nízkej teplote hovorí priamo o degenerácii základného stavu molekuly, čomu sa hovorí *multiplicita*.

Ak poznáme partičnú sumu systému, môžeme vyjadriť entropiu  $S$  systému ako:

$$S = Nk_B + Nk_B \ln\left(\frac{q(V, T)}{N}\right) + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q(V, T)}{\partial T}\right)_V, \quad (40)$$

pričom  $k_B$  je Boltzmannova konštanta,  $T$  je teplota systému a  $V$  jeho objem.

Pre vnútornú energiu  $U$  bude potom platiť:

$$U = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right) \quad (41)$$

A tepelnú kapacitu dostaneme ako:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N, V} \quad (42)$$

#### 3.2. Reakčná kinetika

Majme chemickú reakciu typu  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , kde A, B sú reaktanty, C, D produkty a malými písmenami sú určené ich stechiometrické koeficienty. Reakcia obecné prebieha dovedy, kým sa v prostredí neustáli určitá koncentrácia reaktantov a produktov. K charakteristike tohoto stavu môžeme použiť rovnovážnu konštantu:

$$K(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (43)$$

ktorú je možné vyjadriť aj pomocou vzťahu

$$K = e^{-\Delta G / k_B T}, \quad (44)$$

kde  $\Delta G$  je rozdiel Gibbsovej energie reaktantov a produktov.

Reakcia prebieha spontánne vtedy, keď je hodnota rovnovážnej konštanty väčšia ako 1, čo nastáva pri zápornej zmene Gibbsovej energie.

## 4. Výpočetný postup

Ako počiatočné štruktúry pre našu prácu sme prevzali štruktúry z práce (2). Jedná sa o reaktanty a produkty šiestich reakcií, pri ktorých dochádza k nahradeniu vody guanínom na jednom z rhódií nachádzajúcim sa v paddle-wheel komplexe.

Na týchto štruktúrach sme previedli single-point analýzu a analýzy NBO a AIM.

Ďalším predmetom našej práce bolo nájdenie tranzitných stavov spomínaných reakcií najprv v plynnom prostredí, potom v solvente. Nasledovala single-point, NBO a AIM analýza výsledných štruktúr.

### 4.1. Optimalizácia

Počiatočné štruktúry sme dostali predoptimalizované pomocou funkcionálu *b3pw91* v bázi *6-31G\** s rhódovými pseudopotenciálmi uvedenými v Dodatku. Na popis vodného prostredia bolo použité priblíženie PCM (*Polarizable Continuum Model*).

Pri hľadaní tranzitných stavov sme zvolili nasledujúcu stratégiu:

- Ako prvé sme si v programe *Molden* z príslušného reaktantu či produktu postavili štruktúru, ktorá by mohla byť danému tranzitnému stavu blízka.
- Túto štruktúru sme potom optimalizovali s použitím tzv. „frozen“ atómov. Funguje to tak, že v priestore zafixujeme určité atómy (v našom prípade to boli 3 najdôležitejšie atómy vrámci danej reakcie: rhódium, kyslík tej vody, ktorú mal nahradiť guanín a kyslík O6 alebo dusík N7 guanínu, ktorý chceme na spomínané rhódium naviazať) a zvyšok sa optimalizuje. Táto prvotná optimalizácia využíva Hartreeho-Fockovu metódu a 3-21G bázu. Rhódium má vlastnú pseudobázu a pseudopotenciály, vid' Dodatok.
- V tej istej bázi a s tým istým funkciónalom spočítame na výslednej štruktúre z predošlého kroku frekvencie. Chceme dostať jednu imaginárnu frekvenciu anisymetrického streču, ktorá by zodpovedala zámene axiálnej vody za dusík N7 alebo kyslík O6 guanínu.
- Ak je táto podmienka splnená, pustíme sa opäť do optimalizácie tranzitnej štruktúry ako predtým, tentoraz však už bez zamrznutých atómov. Ako počiatočný stav vezmeme štruktúru, na ktorej sme vyššie počítali frekvencie.
- Po dooptimalizovaní prevedieme opäť frekvenčný výpočet ako kontrolu, či sme ešte stále na správnej ceste (znovu požadujeme prítomnosť práve jednej imaginárnej frekvencie a tá musí spĺňať vyššie uvedenú podmienku zámény).

Pri prechode do druhého cyklu optimalizácií zväčšíme bázu systému (z *3-21G* do *6-31G\**), zväčšíme bázu konzistentne aj pre rhódium (viď Dodatok) a zmeníme spôsob výpočtu z metódy Hatreeho-Focka na DFT s funkcionálom *b3pw91*. To je hybridný funkcionál, ktorý vznikol kombináciou funkcionálu Beckeho, Perdewa a Wanga. Potom opakujeme popísaný postup od druhého bodu. Na záver prevedieme single-point analýzu výslednej štruktúry vo vákuu s presne takým funkcionálom, bázou, pseudobázou a pseudopotenciálom, ako sme použili pri optimalizáciách.

Doteraz popisované výpočty tranzitných stavov boli prevádzané vo vákuu z dôvodu ich značnej náročnosti. Je lepšie si takto predpripraviť tranzitné štruktúry predtým, než spustíme výpočty vo vodnom prostredí.

To sme urobili v treťom cykle optimalizácií. Vodné prostredie modelujeme metódou PCM s kontinuum o permitivitve  $\epsilon = 78$ .

## 4.2. Analýzy

### 4.2.1. Single-point analýza

Single-point výpočty boli prevedené ako vo vákuu, tak i vo vodnom prostredí namodelovanom metódou D-PCM (*Dielectric Polarizable Continuum Model*). Vo vodnom prostredí, ktoré je brané ako polarizovateľné dielektrikum, je vytvorená kavita, v ktorej sa nachádza skúmaný systém. Táto kavita bola vybudovaná použitím UAKS modelu, pričom UA v tomto prípade označuje *United Atom Topological Model*. Za konkrétny typ molekulevého povrchu reprezentujúceho hranicu medzi polarizovateľným dielektrikom a skúmaným systémom atómov sme zvolili *Solvent Excluding Surface* (SES). Tento je tvorený atómovými sférami a sférami (*added spheres*), ktoré sa tvoria za účelom zjemiť respektíve vyhladiť povrch. Elektrostatický škálovací faktor, ktorým sa násobí polomer sféry, sme nastavili na hodnotu  $\alpha = 1,20$ .

V tomto prípade sme použili metódu DFT s *b3lyp* funkcionálom. Vlnovú funkciu sme hľadali v Dunningovej bázi *aug-cc-pvdz*. Je to báza augmentovaná (*aug-*), teda rozšírená o ďalšie difúzne funkcie. Obecné *cc-pvXz* značí bázu *correlation-consistent polarized valence basis set*, pričom „d“ na mieste X značí *double zeta*.

Pre atómy rhódia bola použitá pseudobáza s pseudopotenciálmi uvedenými v Dodatku.

Túto analýzu sme previedli s BSSE korekciami aj bez nich v programe *Gaussian 09*. Z výpočtov sme získali hodnoty energií, ktoré boli použité tiež na výpočet termodynamických veličín.

#### **4.2.2. NBO analýza**

NBO (*Natural Bond Orbital*) analýza, respektíve jej časť NPA (*Natural Population Analysis*) bola použitá k zisteniu parciálnych nábojov v reaktantoch, tranzitných stavoch a produktoch.

Výpočty boli prevedené vo vákuu i v solvate za podmienok, ako sú popísané v single-point analýze s tým rozdielom, že v tomto prípade sme použili program *Gaussian* verzie 03. V prípade tranzitných stavov bol za týmto účelom použitý *Gaussian 09* so špeciálnymi kľúčovými slovami tak, aby boli výsledky konzistentné.

#### **4.2.3. AIM analýza**

Pre všetky študované systémy bola na rovnakej úrovni ako pri NBO analýze prevedená analýza za účelom zistenia tzv. *kritických bodov* použitím Baderovej AIM (*Atoms in Molecules*) analýzy.

Kritický bod je takým miestom na spojnici dvoch atómov, v ktorých má nábojová hustota minimum. Gradient v týchto bodoch môžeme použiť na určenie sily väzby medzi atómami.

### **4.3. Použitý software**

K nadobudnutiu prezentovaných výsledkov bol použitý program *Gaussian* verzie 03 (11) a 09 (12) za účelom kvantovo-chemických výpočtov. Programy *Molden 4.9* (13) a *Molekel 4.3* (14) boli použité na vizualizáciu počítaných štruktúr a tvorbu obrázkov.

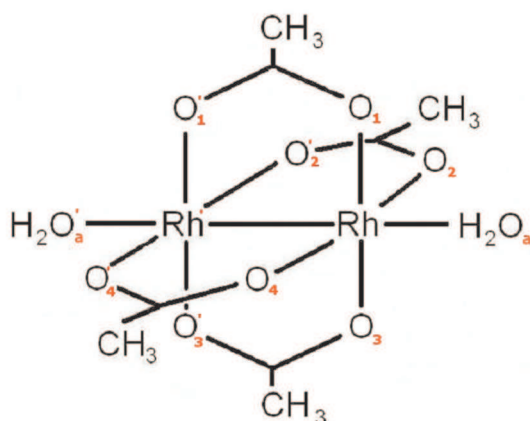
K výpočtom a analýze kritických bodov poslúžil program *AIMAll 11.08.23* (15).

Práca bola písaná v programe *Microsoft Office Word 2010* a na spracovanie dát v tabuľkách bol použitý *Microsoft Office Excel 2010*.

## 5. Výsledky

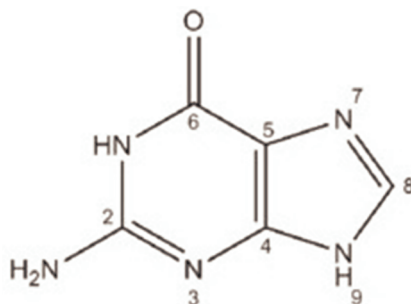
Na *Obrázku 2 a 3* sú zobrazené náčrty študovaných systémov s označením, ktoré budeme používať pri reprezentácii výsledkov.

V prípade diaqua-tetrakis( $\mu$ -acetylato)dirhódia(II,II), viz *Obrázok 2*, sme časť komplexu, ktorá je ďalej od dejiska reakcie, označili čiarkami. Ekvatoriálne kyslíky sú očíslované od 1 do 4 so svojimi symetrickými očiarkovanými analógmi. Symbol „a“ pri vode značí axiálna, keďže sa obe vody nachádzajú na spojnici rhódií, teda v osi systému. Axiálna voda, ktorá nemá čiarku, je tá, ktorá bude nahradená guanínom.



*Obrázok 2- Diaqua-tetrakis( $\mu$  -acetylato)dirhodium(II,II)*

Na *Obrázku 3* je vyznačené číslovanie guanínu, kde sú číslami od 1 do 9 označené uhlíky, respektíve dusíky tvoriace pirimidínovú-imidazolovú kostru štruktúry. Jediný prítomný kyslík je naviazaný na uhlíku číslo 6, preto tento kyslík nazývame O6.



*Obrázok 3 - Guanín*

Študujeme tu dva spôsoby ako za vodu v reakcii zameniť guanín na dirhódiovom *paddle-wheel* komplexe - buď pomocou kyslíka O6, alebo dusíka N7; preto skúmané reakcie rozdelíme do dvoch skupín podľa väzobného atómu.

Naše komplexy môžu byť buď neutrálne, teda nikde nemáme „naviac“ protón, respektíve vodík, alebo s nábojom o hodnote +1, teda s privityzaným vodíkom. Značíme ho H\*. Skúmame molekuly, kde je tento vodík buď na guaníne - vtedy sa naviaže na kyslík O6 alebo dusík N7 podľa toho, ktorý z daných atómov sa bezprostredne nezúčastňuje zámenej za vodu na rhódiu, alebo na niektorý z ekvatoriálnych kyslíkov paddle-wheel štruktúry.

Reakcie si teda označíme nasledovne:

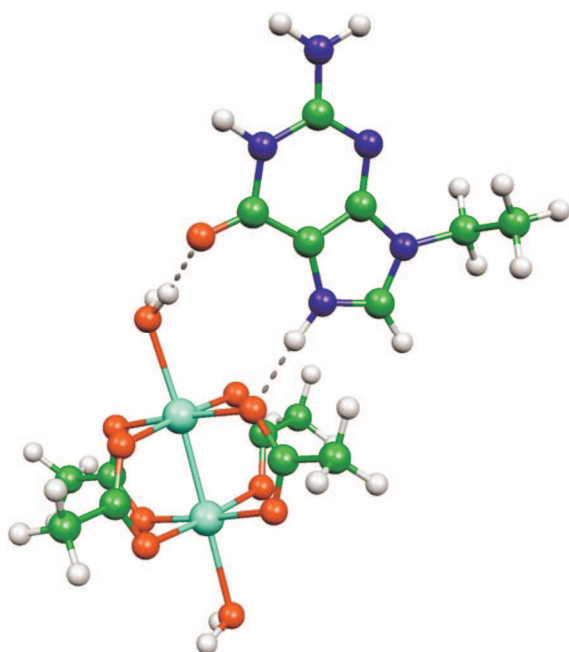
- O+H(g): rhódium sa na guanín viaže pomocou kyslíku O6, tento systém je nabitý, vodík „naviac“ obsahuje guanín na dusíku N7
- O+H(pw): rhódium sa na guanín viaže pomocou kyslíku O6, tento systém je nabitý, vodík „naviac“ obsahuje paddle-wheel časť na kyslíku O1'
- O(0): rhódium sa na guanín viaže pomocou kyslíku O6, daný systém je neutrálny
- N+H(g): rhódium sa na guanín viaže pomocou dusíku N7, tento systém je nabitý, vodík „naviac“ obsahuje guanín na kyslíku O6
- N+H(pw): rhódium sa na guanín viaže pomocou dusíku N7, tento systém je nabitý, vodík „naviac“ obsahuje paddle-wheel časť na kyslíku O1'
- N(0): rhódium sa na guanín viaže pomocou dusíku N7, daný systém je neutrálny

V obrázkoch študovaných štruktúr budú bielou farbou označené vodíky, zelenou uhlíky, červenou kyslíky, modrou dusíky a tyrkysové budú rhódiá.

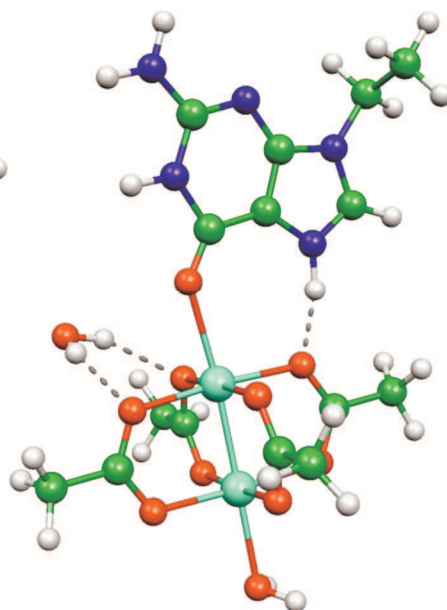
### **5.1. Reakcie s výmenou cez kyslík O6**

Nasledujú reakcie, pri ktorých sa zámenej vody za guanín deje naviazaním sa kyslíku O6 guanínu na uvažované rhódium.

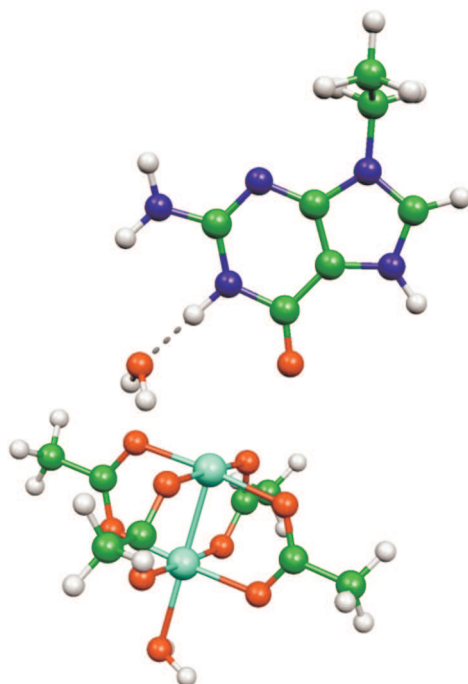
### 5.1.1. Reakcia $O+H(g)$



Obrázok 4- reaktant



Obrázok 5- produkt



Obrázok 6 - tranzitný stav

Na *Obrázku 4, 5 a 6* sú vykreslené štruktúry reaktantu, produktu a tranzitného stavu tejto reakcie. Vodík  $H^*$  je naviazaný na dusík  $N7$ . V priebehu reakcie kyslík  $O6$  vytlačí vodu naviazanú a rhódium a sám zaujme jej miesto. Spomínaná voda zostane



pripútaná na paddle-wheel štruktúre vodíkovými mostíkmi jej vodíkov ku kyslíkom štruktúry.

*Tabuľka 1* zobrazuje dĺžky vybraných väzieb a vodíkových mostíkov s hodnotami elektrónovej hustoty v príslušných kritických bodoch. Ekvatoriálne kyslíky sú číslované od toho, ktorý je vodíkovou väzbou spojený s H\* postupne proti smeru hodinových ručičiek v takom natočení, ako vidíme na *Obrázku 4*. V jednotkách elektrónovej hustoty bude  $r$  značiť Bohrov polomer  $a_B$ .

*Tabuľka 1- parametre vybraných väzieb*

väzba	dĺžka väzby [Å]			el. hustota [e/r <sup>3</sup> ]		
	reaktant	TS	produkt	reaktant	TS	produkt
Rh-Rh'	2.395	2.386	2.395	0.100	0.098	0.100
Rh-O6	4.398	3.242	2.353	-	0.007	0.041
Rh-O <sub>a</sub>	2.296	3.125	3.727	0.050	-	-
C6-O6	1.236	1.229	1.239	0.392	0.400	0.388
N7-H*	1.038	1.013	1.039	0.310	0.331	0.038
O <sub>a</sub> -H <sub>a1</sub>	0.985	0.976	0.971	0.333	0.343	0.351
O <sub>a</sub> -H <sub>a2</sub>	0.977	0.975	0.971	0.343	0.345	0.351
Rh'-O <sub>a</sub> '	2.323	2.264	2.292	0.047	0.053	0.051
Rh-O <sub>1</sub>	2.074	2.043	2.073	0.083	0.091	0.083
Rh-O <sub>2</sub>	2.051	2.060	2.059	0.089	0.086	0.087
Rh-O <sub>3</sub>	2.042	2.052	2.043	0.091	0.088	0.091
Rh-O <sub>4</sub>	2.049	2.042	2.047	0.089	0.091	0.090
<b>vod.mostíky</b>						
O6-H <sub>a1</sub>	1.779	-	-	0.035	-	-
O <sub>1</sub> -H*	1.771	-	1.717	0.037	-	0.043
O6-O <sub>a</sub>	-	-	3.421	-	-	0.004
O <sub>2</sub> -H <sub>a1</sub>	-	1.861	2.039	-	0.029	0.021
O <sub>3</sub> -H <sub>a2</sub>	-	1.926	2.056	-	0.025	0.020
O <sub>a</sub> -H1	-	1.666	-	-	0.049	-

V štruktúre reaktantu na *Obrázku 4* je guanín naviazaný na paddle-wheel komplex iba pomocou vodíkových mostíkov - kyslíkom O6 na vodík axiálnej vody a vodíkom H\* na axiálny kyslík O<sub>1</sub>.

V priebehu skúmanej reakcie kyslík guanínu O6 vytlačí axiálnu vodu tak, že jej kyslík sa v tranzitnom stave viaže vodíkovým mostíkom na vodík H1 a následne sa guanín pootočí, čím tento vodíkový mostík zaniká. Týmto pootočením guanínu v tranzitnom stave zaniká v reaktante viditeľný vodíkový mostík O<sub>1</sub>-H\*, ktorý sa následne obnoví pri vytvorení produktu.

V tranzitnej štruktúre sa kyslík  $O_a$  oddiali od rhódia Rh o približne  $0.8\text{\AA}$  na vzdialenosť  $3.125\text{\AA}$  a zároveň sa k rhódiu priblíži kyslík  $O_6$  guanínu do vzdialenosti  $3.242\text{\AA}$ . V štruktúre produktu je vzdialenosť Rh- $O_6$   $2.353\text{\AA}$ , čím sa oproti tranzitnému stavu zmenšila o takmer  $0.9\text{\AA}$ , teda guanín sa napojí koordinačne kovalentnou väzbou na Rh. Väzobná vzdialenosť vody je menšia ako guanínu, čo vidíme porovnaním Rh- $O_a$  v reaktante ( $2.296\text{\AA}$ ) a Rh- $O_6$  v produkte ( $3.353\text{\AA}$ ).

Analogicky dochádza k postupnému zoslabovaniu väzby Rh- $O_a$ , pričom v tranzitnom stave sme už ani nedostali hodnotu pre elektrónovú hustotu v príslušnom kritickom bode. S ubúdajúcou silou tejto väzby pribúda naopak sila väzby Rh- $O_6$ , z  $0.007e/r^3$  v tranzitnom stave sa zväčší až na  $0.041e/r^3$  v produkte. Veľkosti elektrónovej hustoty v kritických bodoch Rh- $O_a$  reaktantu ( $0.050e/r^3$ ) a Rh- $O_6$  produktu ( $0.041e/r^3$ ) naznačujú, že pôvodná väzba vody na rhódium je silnejšia ako novo vytvorená väzba guanínu, teda guanín je slabší donor elektrónov ako voda.

Axiálny kyslík  $O_a'$  je na Rh' naviazaný vo vzdialenosti  $2.323\text{\AA}$  v reaktante, v tranzitnom stave je táto vzdialenosť o takmer  $0.06\text{\AA}$  menšia, za čo sú zodpovedné donačné efekty, pretože na Rh nie je aktuálne naviazaná ani voda, ani guanín. V produkte, kde sa už na Rh viaže guanín, sa dĺžka väzby Rh'- $O_a'$  opäť predĺži (o približne  $0.03\text{\AA}$ ), ale nie natoľko, ako bola pôvodne. Dôvodom je už spomínané slabšie naviazanie guanínu na Rh v produkte v porovnaní s vodou v reaktante.

Tieto dáta sú v súlade so zistenými údajmi elektrónovej hustoty v kritických bodoch väzby Rh'- $O_a'$  - v reaktante sme dostali hodnotu  $0.047e/r^3$ , v tranzitnom stave sa  $O_a'$  viaže silnejšie ( $0.053e/r^3$ ) a v produkte sa sila väzby zníži na  $0.051e/r^3$ , ale opäť nie až na hodnotu, ktorú dosahovala v reaktante.

Rhódiá sa v tranzitnom stave k sebe mierne priblížia (o menej ako  $0.01\text{\AA}$ ) a následne opäť oddialia do pôvodnej vzdialenosti. Elektrónová hustota ich väzby v kritickom bode je po dobu reakcie takmer rovnaká; nepatrné zníženie o  $0.002e/r^3$  nastane v tranzitnom stave, čo hovorí o nezreteľnom oslabení Rh-Rh' väzby v priebehu reakcie.

Vodíky axiálnej vody sa v priebehu reakcie presunú k ekvatoriálnym kyslíkom  $O_2$  a  $O_3$ , na ktoré sa naviažu vodíkovými mostíkmi badateľnými už z tranzitného stavu.

Najsilnejší vodíkový mostík v tejto reakcii je medzi kyslíkom axiálnej vody a vodíkom naviazanom na dusíku N1 guanínu  $O_a$ -H1 v tranzitnom stave.

Tabuľka 2 - parciálne náboje vybraných atómov v [e]

atóm	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
Rh	0.908	0.905	0.842	0.846	0.888	0.893
Rh'	0.908	0.900	0.982	0.978	0.937	0.925
O6	-0.639	-0.726	-0.605	-0.675	-0.624	-0.706
N7	-0.517	-0.532	-0.509	-0.513	-0.517	-0.528
H*	0.502	0.489	0.479	0.522	0.499	0.492
O <sub>a</sub>	-0.956	-0.999	-1.007	-1.000	-0.989	-1.014
O <sub>a</sub> '	-0.941	-0.992	-0.920	-0.958	-0.930	-0.987
H <sub>a</sub>	0.517	0.523	0.526	0.522	0.487	0.499
H <sub>a</sub>	0.503	0.540	0.527	0.522	0.490	0.499
O <sub>1</sub>	-0.742	-0.734	-0.741	-0.733	-0.747	-0.736
O <sub>2</sub>	-0.701	-0.703	-0.735	-0.729	-0.713	-0.718
O <sub>3</sub>	-0.663	-0.692	-0.667	-0.678	-0.696	-0.713
O <sub>4</sub>	-0.667	-0.696	-0.674	-0.685	-0.680	-0.699
O <sub>1</sub> '	-0.641	-0.677	-0.680	-0.686	-0.647	-0.672
O <sub>2</sub> '	-0.670	-0.698	-0.653	-0.673	-0.670	-0.691
O <sub>3</sub> '	-0.676	-0.695	-0.654	-0.674	-0.648	-0.681
O <sub>4</sub> '	-0.683	-0.700	-0.681	-0.686	-0.674	-0.694

V Tabuľke 2 sú zapísané parciálne náboje vybraných atómov reaktantu, tranzitného stavu a produktu.

V solvente pozorujeme postupné znižovanie sa náboja kyslíku O<sub>a</sub> pri prechode od reaktantu cez tranzitný stav k produktu súvisiace s oslabovaním väzby na rhódium v priebehu reakcie. Tento vodík teda postupne menej donuje elektróny. Zväčšenie náboja kyslíka axiálnej vody O<sub>a</sub>' (z -0.992e v reaktante do -0.958 v tranzitnom stave) znamená väčšiu elektrónovú donáciu v tranzitnom stave. Pri prechode k štruktúre produktu tento náboj opäť klesne, nie však na takú nízku hodnotu akú mal pôvodne. Na Rh je teda v produkte naviazaný slabší donor ako v reaktante.

Tabuľka 3 ukazuje spočítané interakčné energie systému, guanínu a vody získané zo single-point analýzy.

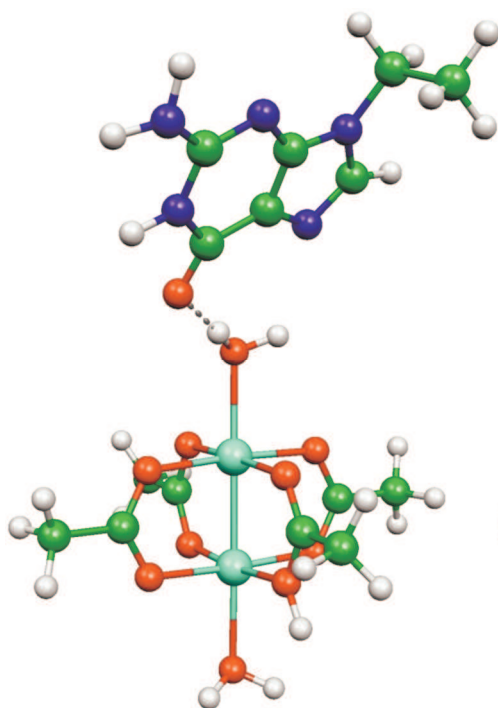
Porovnaním dát reaktantu a produktu bez BSSE korekcie vidíme, že odpútaním od paddle-wheel komplexu dochádza k zníženiu absolútnej hodnoty interakčnej energie vody. Naopak pozorujeme nárast absolútnej hodnoty interakčnej energie guanínu, ktorý sa v reaktante viaže na Rh koordinačne kovalentnou väzbou.

Tabuľka 3 - interakčné energie systému, vody a guanínu; BSSE korekcie

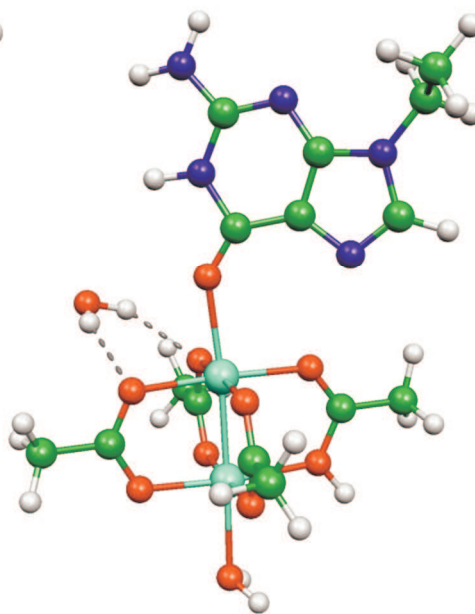
E [kcal/mol]	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
$E_{int}$	-28.1	-6.1	-27.4	2.1	-28.3	-2.4
$E_{int}^{BSSE}$	-25.2	7.7	-25.2	13.2	-25.2	12.3
$E_{int}(H_2O)$	-10.6	-8.8	-21.5	-2.6	-5.8	1.1
$E_{int}^{BSSE}(H_2O)$	-9.5	47.4	-20.3	52.1	-4.7	59.0
$E_{int}(G)$	-21.0	-0.6	-23.5	0.3	-23.2	-2.4
$E_{int}^{BSSE}(G)$	-19.0	15.1	-22.2	15.4	-20.8	15.8

Hodnoty interakčnej energie vody v solvente sú výrazne ovplyvnené vodným prostredím, v ktorom sa systém nachádza.

### 5.1.2. Reakcia O+H(pw)

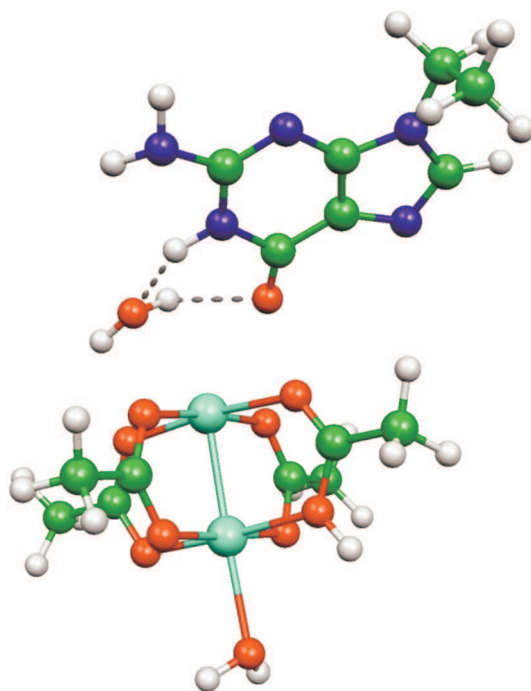


Obrázok 7- reaktant



Obrázok 8- produkt

Obrázky 7, 8 a 9 ukazujú stavbu reaktantu, produktu a tranzitného stavu tejto reakcie. Vodík H\* je naviazaný na kyslík O<sub>1'</sub>, číslovanie ostatných kyslíkov je od tohto kyslíku proti smeru hodinových ručičiek. V priebehu reakcie tu opäť dochádza k vytlačeniu kyslíka O<sub>a</sub> axiálnej vody kyslíkom O<sub>6</sub> guanínu, ktorý sa naviaže na jeho miesto.



Obrázok 9 - tranzitný stav

V *Tabuľke 4* sú uvedené dĺžky vybraných väzieb a vodíkových mostíkov a hodnoty elektrónovej hustoty v odpovedajúcich kritických bodoch.

Guanín je v reaktante naviazaný na axiálnu vodu vodíkovým mostíkom medzi kyslíkom O6 a vodíkom H<sub>a1</sub>. Tento je najsilnejším vodíkovým mostíkom v priebehu skúmanej reakcie s elektrónovou hustotou v kritickom bode o hodnote 0.045e/r<sup>3</sup>. V slabšej miere (o 0.022e/r<sup>3</sup>) je badateľný aj v štruktúre tranzitného stavu, kde je axiálny vodík O<sub>a</sub> vytláčaný z väzby s Rh kyslíkom guanínu O6. V štruktúre produktu je už kyslík O6 naviazaný na Rh koordináčne kovalentnou väzbou a axiálna voda tvorí svojimi vodíkmi dva vodíkové mostíky na ekvatoriálne kyslíky paddle-wheel komplexu.

Vidíme, ako sa počas reakcie väzba Rh-O<sub>a</sub> predlžuje a zoslabuje - z dĺžky 2.243 Å sa predĺži na 2.5 Å a jej elektrónová hustota v kritickom bode klesá z 0.057e/r<sup>3</sup> v reaktante na 0.037e/r<sup>3</sup> v tranzitnom stave. Tu už prichádza kyslík O6 guanínu, ktorý sa približuje z 2.6 Å v tranzitnom stave až k 2.27 Å v produkte. Jeho väzba na rhódium zosilňuje z 0.03e/r<sup>3</sup> na 0.05e/r<sup>3</sup>.

V rámci väzby na rhódium je guanín v produkte naviazaný trochu slabšie ako voda v reaktante, aj jeho vzdialenosť od rhódia je v porovnaní s vzdialenosťou Rh-O<sub>a</sub> väčšia.

Tabuľka 4 - parametre vybraných väzieb

väzba	dĺžka väzby [Å]			el. hustota [e/r <sup>3</sup> ]		
	reaktant	TS	produkt	reaktant	TS	produkt
<b>Rh-Rh'</b>	2.409	2.415	2.409	0.098	0.096	0.098
<b>Rh-O6</b>	4.257	2.600	2.270	-	0.030	0.050
<b>Rh-O<sub>a</sub></b>	2.243	2.500	3.789	0.057	0.037	-
<b>C6-O6</b>	1.245	1.242	1.251	0.384	0.388	0.377
<b>O<sub>a</sub>-H<sub>a1</sub></b>	0.995	0.974	0.970	0.321	0.346	0.352
<b>O<sub>a</sub>-H<sub>a2</sub></b>	0.978	0.971	0.970	0.343	0.350	0.352
<b>Rh'-O<sub>a</sub>'</b>	2.301	2.280	2.297	0.050	0.052	0.050
<b>Rh-O<sub>1</sub></b>	2.091	2.126	2.076	0.075	0.069	0.079
<b>Rh-O<sub>2</sub></b>	2.046	2.053	2.059	0.091	0.089	0.087
<b>Rh-O<sub>3</sub></b>	2.020	2.033	2.030	0.097	0.093	0.094
<b>Rh-O<sub>4</sub></b>	2.051	2.056	2.045	0.090	0.089	0.091
<b>Rh'-O<sub>1</sub>'</b>	2.148	2.127	2.144	0.063	0.065	0.063
<b>O<sub>1</sub>'-H*</b>	1.009	0.976	1.001	0.302	0.337	0.310
<b>vod.mostíky</b>						
<b>O6-H<sub>a1</sub></b>	1.696	2.077	-	0.045	0.023	-
<b>N7-H<sub>a2</sub></b>	2.643	-	-	0.009	-	-
<b>N7-O<sub>1</sub></b>	-	-	3.095	-	-	0.007
<b>O<sub>2</sub>-H<sub>a1</sub></b>	-	-	2.079	-	-	0.019
<b>O<sub>3</sub>-H<sub>a2</sub></b>	-	-	2.111	-	-	0.018
<b>O6-O<sub>a</sub></b>	-	2.659	3.455	-	0.021	0.004
<b>O<sub>a</sub>-H1</b>	-	2.007	-	-	0.021	-

Väzba Rh-Rh' má rovnaké vlastnosti v reaktante i produkte, teda jej dĺžka je 2.409Å a elektrónová hustota v kritickom bode 0.098e/r<sup>3</sup>. V tranzitnom stave sa rhódiá od seba mierne oddialia (2.415Å) a ich väzba nepatrne oslabne (0.096e/r<sup>3</sup>).

Elektrónová hustota v kritickom bode väzby Rh'-O<sub>a</sub>' sa počas reakcie veľmi mierne zväčší (z 0.050e/r<sup>3</sup> na 0.052e/r<sup>3</sup>), teda v tranzitnom stave je táto väzba silnejšia, čo zodpovedá väčším donačným efektom, keďže na Rh v axiálnej pozícii nie sú naviazané žiadne ligandy. Po prechode k štruktúre produktu je elektrónová hustota väzby Rh'-O<sub>a</sub>' opäť na tej istej hodnote ako bola v prípade reaktantu. Vzďialenosť tejto väzby je 2.301Å v reaktante, 2.28Å v tranzitnom stave a 2.297Å v produkte.

Najsilnejší vodíkový mostík (0.045e/r<sup>3</sup>) vrámci tejto reakcie je medzi kyslíkom O6 guanínu a vodíkom axiálnej vody v reaktante.

Tabuľka 5 ukazuje hodnoty parciálnych nábojov vybraných atómov. Pre solvent platí, že náboj Rh je v reaktante menší ako v produkte, teda O<sub>a</sub> je väčším domorom elektrónov ako O6 v produkte.

Tabuľka 5 - parciálne náboje vybraných atómov v [e]

atóm	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
Rh	0.958	0.925	0.941	0.921	0.961	0.927
Rh'	0.843	0.893	0.907	0.933	0.870	0.913
O6	-0.686	-0.746	-0.703	-0.716	-0.703	-0.740
N7	-0.519	-0.578	-0.491	-0.543	-0.501	-0.544
H*	0.555	0.632	0.554	0.599	0.552	0.628
O <sub>a</sub>	-0.967	-1.001	-0.991	-1.008	-0.983	-1.010
O <sub>a</sub> '	-0.945	-1.002	-0.954	-0.976	-0.942	-0.997
H <sub>a</sub>	0.529	0.525	0.518	0.526	0.487	0.500
H <sub>a</sub>	0.517	0.534	0.523	0.534	0.488	0.499
O <sub>1</sub>	-0.549	-0.608	-0.552	-0.585	-0.533	-0.588
O <sub>2</sub>	-0.671	-0.698	-0.648	-0.669	-0.692	-0.714
O <sub>3</sub>	-0.625	-0.667	-0.675	-0.679	-0.663	-0.694
O <sub>4</sub>	-0.658	-0.692	-0.672	-0.686	-0.653	-0.689
O <sub>1</sub> '	-0.698	-0.719	-0.694	-0.702	-0.701	-0.720
O <sub>2</sub> '	-0.694	-0.699	-0.696	-0.694	-0.690	-0.693
O <sub>3</sub> '	-0.633	-0.659	-0.637	-0.645	-0.624	-0.651
O <sub>4</sub> '	-0.697	-0.699	-0.694	-0.692	-0.694	-0.697

Hodnota náboja kyslíka O<sub>a</sub> axiálnej vody sa postupom reakcie znižuje, teda jeho väzba na Rh slabne a s ňou i jeho donačné efekty. Pri kyslíku O<sub>a</sub>' pozorujeme nárast náboja a jeho následný pokles k hodnote vyššej ako pôvodná. V tranzitnom stave teda donuje najviac, v štruktúre reaktantu najmenej, čo opäť súvisí s väčšou donáciou O<sub>a</sub> v reaktante ako O6 v produkte.

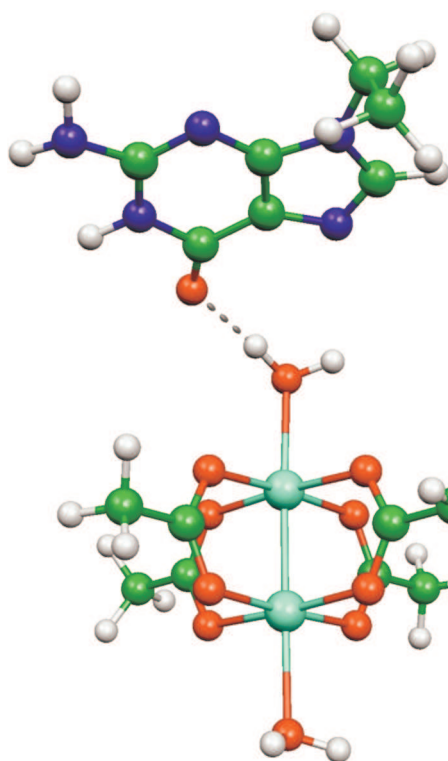
Tabuľka 6 - interakčné energie systému, vody a guanínu; BSSE korekcie

E	reaktant		TS		produkt		
	[kcal/mol]	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
$E_{int}$		-34.4	-11.4	-16.8	8.6	-28.9	-3.0
$E_{int}^{BSSE}$		-32.9	-3.1	-13.6	15.9	-26.2	13.4
$E_{int}(H_2O)$		-27.6	-13.5	-5.6	4.8	-4.6	0.8
$E_{int}^{BSSE}(H_2O)$		-26.2	55.7	-4.0	60.6	-3.7	68.2
$E_{int}(G)$		-22.0	-3.9	-11.4	7.9	-28.2	-4.3
$E_{int}^{BSSE}(G)$		-21.4	15.9	-9.4	26.3	-26.1	19.4

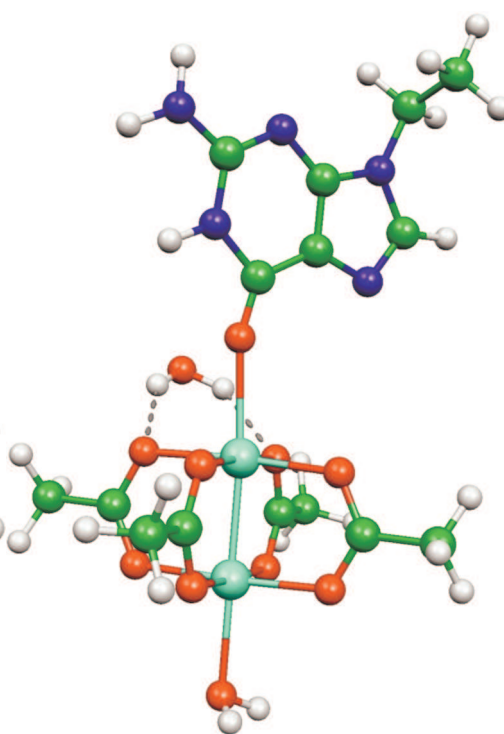
V Tabuľke 6 vidíme ako postupne klesá interakčná energia vody počas reakcie v rámci vákuu. Naopak interakčná energia guanínu má v produkte vyššiu absolútnu hodnotu ako v reaktante. V solvete, keď je celý komplex obklopený vodou, sú hodnoty

interakčnej energie axiálnej vody týmto silne ovplyvnené. Interakčná energia guanínu v produkte je aj v tomto prípade v absolútnej hodnote väčšia ako v reaktante. V tranzitnom stave na interakčné energie vody i guanínu silne vplývajú vodíkové mostíky, ktorými sú ligandy vzájomne poprepájané.

### 5.1.3. Reakcia O(0)



Obrázok 10 – reaktant



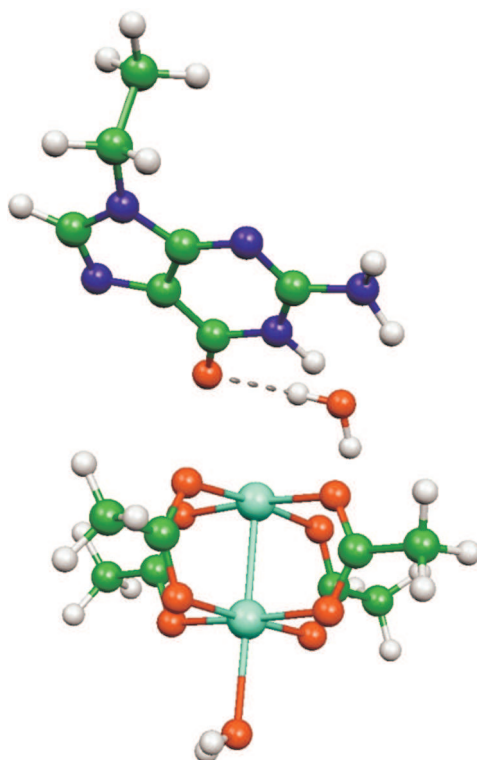
Obrázok 11 - produkt

Na Obrázku 10, 11 a 12 vidíme štruktúry reaktantu, tranzitného stavu a produktu tejto neutrálnej reakcie, kde opäť kyslík O6 nahrádza kyslík O<sub>a</sub>.

V Tabuľke 7 sú zapísané veľkosti vybraných väzieb a vodíkových mostíkov s príslušnou elektrónovou hustotou v kritických bodoch.

Na Obrázku 10 je vykreslená štruktúra reaktantu, kde sa nachádza vodíkový mostík medzi kyslíkom O6 guanínu a vodíkom H<sub>a1</sub> axiálnej vody. Je to najsilnejšie viazaný vodíkový mostík skúmanej reakcie (0.041e/r<sup>3</sup>). Tento mostík sa nachádza aj v tranzitnom stave, kde je už axiálna voda značne vytláčaná guanínom. Následne dochádza k jeho zániku a vzniku vodíkových mostíkov medzi vodíkmi axiálnej vody a ekvatoriálnymi kyslíkmi O<sub>1</sub> a O<sub>2</sub>.





Obrázok 11 - tranzitný stav

Tabuľka 7 - parametre vybraných väzieb

väzba	dĺžka väzby [Å]			el. hustota [e/r <sup>3</sup> ]		
	reaktant	TS	produkt	reaktant	TS	produkt
Rh-Rh'	2.395	2.394	2.393	0.100	0.098	0.100
Rh-O6	4.233	2.800	2.346	-	0.019	0.039
Rh-O <sub>a</sub>	2.296	2.800	3.718	0.050	0.022	-
C6-O6	1.243	1.244	1.238	0.386	0.386	0.386
O <sub>a</sub> -H <sub>a1</sub>	0.994	0.976	0.970	0.323	0.344	0.352
O <sub>a</sub> -H <sub>a2</sub>	0.975	0.974	0.970	0.347	0.347	0.351
Rh'-O <sub>a</sub> '	2.342	2.279	2.302	0.045	0.051	0.049
Rh-O <sub>1</sub>	2.053	2.055	2.061	0.088	0.088	0.086
Rh-O <sub>2</sub>	2.051	2.069	2.059	0.089	0.084	0.086
Rh-O <sub>3</sub>	2.050	2.053	2.047	0.089	0.089	0.090
Rh-O <sub>4</sub>	2.055	2.049	2.050	0.088	0.090	0.089
<b>vod.mostíky</b>						
O6-H <sub>a1</sub>	1.717	2.049	-	0.041	0.023	-
N7-O <sub>a</sub>	3.622	-	-	0.003	-	-
O6-O <sub>a</sub>	-	-	3.355	-	-	0.004
O <sub>1</sub> -H <sub>a1</sub>	-	-	2.036	-	-	0.021
O <sub>2</sub> -H <sub>a2</sub>	-	1.828	2.023	-	0.031	0.021
O <sub>a</sub> -H1	-	1.921	-	-	0.027	-

V reaktante sa axiálny vodík O<sub>a</sub> nachádza vo vzdialenosti 2.296Å od Rh, v tranzitnom stave táto vzdialenosť narastie na 2.8Å, pričom v rovnakej vzdialenosti sa nachádza aj kyslík O6 guanínu, ktorý vytláča vodu a približuje sa k rhódiu. Väzba Rh-O6

sa vytvorí vo vzájomnej vzdialenosti 2.346Å, ktorá je väčšia ako pôvodná vzdialenosť Rh-O<sub>a</sub> v reaktante.

Elektrónová hustota v kritickom bode väzby Rh-O<sub>a</sub> klesá od 0.05e/r<sup>3</sup> v reaktante k 0.022e/r<sup>3</sup> v tranzitnom stave; teda táto väzba postupne slabne ako je voda vytláčaná ďalej od Rh. Naopak elektrónová hustota väzby Rh-O<sub>6</sub> sa zväčšuje z 0.019e/r<sup>3</sup> v tranzitnom stave k 0.039e/r<sup>3</sup> v produkte.

Teda väzba Rh-O<sub>6</sub> je opäť slabšia a atómy sú pri nej ďalej od seba ako v prípade väzby Rh-O<sub>a</sub>, čo znamená, že guanín sa prejavuje ako slabší donor v porovnaní s vodou.

Vzdialenosť rhódií v priebehu reakcie nepatrne klesá o 0.001Å z reaktantu do tranzitného stavu a o rovnakú vzdialenosť klesne pri prechode do atómového usporiadania produktu. Sila tejto väzby sa tiež príliš nemení, dochádza tu k poklesu o 0.002e/r<sup>3</sup> v prípade tranzitného stavu; reaktant i produkt sú na rovnakej úrovni 0.1e/r<sup>3</sup>.

V prípade axiálnej vody pozorujeme skrátenie dĺžky väzby Rh'-O<sub>a</sub>' pri prechode od reaktantu k tranzitnému stavu (z 2.342Å na 2.279Å) a zároveň zväčšenie elektrónovej hustoty z 0.045e/r<sup>3</sup> na 0.051e/r<sup>3</sup>, teda zväčšenie sily danej väzby. Príčinou je absencia ligandu v axiálnej polohe na Rh v tranzitnom stave, čím nedochádza ku kompetícii a axiálna voda donuje viac ako v prípade reaktantu.

Pri prechode od tranzitného stavu k produktu pozorujeme zväčšenie dĺžky väzby Rh'-O<sub>a</sub>' na 2.302Å a tiež pokles hodnoty elektrónovej hustoty (na 0.049e/r<sup>3</sup>), čo je spôsobené prítomnosťou ligandu naviazaného na Rh v produkte. Keďže to ale je guanín, ktorý sa takto viaže slabšie ako voda a je ďalej ako bola voda v reaktante, ani spomínané hodnoty dĺžky a elektrónovej hustoty axiálnej vody nedosiahnu opäť hodnôt reaktantu.

*Tabuľka 8* ukazuje hodnoty parciálnych nábojov vybraných atómov. Uvažujme hodnoty v solvente. Rh má opäť väčší náboj v produkte ako v reaktante, teda v produkte je O<sub>6</sub> menším donorom elektrónov a je naviazaný slabšie ako kyslík axiálnej vody v reaktantne.

Kyslík O<sub>6</sub> má v reaktante menší náboj ako v produkte, teda v produkte je väčším donorom elektrónov, keďže vytvoril koordinačne kovalentnú väzbu na Rh. Naopak náboj kyslíku O<sub>a</sub> je v reaktante väčší ako v produkte, pretože v reaktante donuje elektróny rhódiu Rh.

Tabuľka 8 - parciálne náboje vybraných atómov v [e]

atóm	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
Rh	0.944	0.924	0.878	0.859	0.940	0.927
Rh'	0.880	0.888	0.949	0.958	0.913	0.916
O6	-0.667	-0.735	-0.677	-0.718	-0.682	-0.727
N7	-0.490	-0.548	-0.481	-0.542	-0.475	-0.545
O <sub>a</sub>	-0.969	-0.997	-1.006	-1.016	-0.999	-1.015
O <sub>a</sub> '	-0.939	-0.979	-0.926	-0.962	-0.935	-0.974
H <sub>a</sub>	0.527	0.529	0.516	0.518	0.493	0.498
H <sub>a</sub>	0.505	0.522	0.505	0.511	0.491	0.500
O <sub>1</sub>	-0.666	-0.691	-0.693	-0.694	-0.692	-0.705
O <sub>2</sub>	-0.672	-0.681	-0.730	-0.735	-0.706	-0.711
O <sub>3</sub>	-0.679	-0.688	-0.656	-0.680	-0.670	-0.685
O <sub>4</sub>	-0.670	-0.692	-0.665	-0.676	-0.662	-0.682
O <sub>1</sub> '	-0.676	-0.693	-0.672	-0.687	-0.682	-0.690
O <sub>2</sub> '	-0.688	-0.698	-0.659	-0.674	-0.664	-0.683
O <sub>3</sub> '	-0.691	-0.697	-0.692	-0.691	-0.684	-0.693
O <sub>4</sub> '	-0.687	-0.696	-0.689	-0.690	-0.690	-0.693

Náboj axiálneho kyslíku O<sub>a</sub>' sa pri prechode od reaktantu k tranzitnému stavu zväčší, pretože kyslík tu donuje viac. Opätovné zníženie náboja nastáva pri prechode k štruktúre produktu, pretože na Rh sa už naviazal kyslík O6. Táto hodnota náboja je väčšia než pôvodná v reaktante, čo súvisí s menšími donačnými efektami kyslíku O6.

Tabuľka 9 - interakčné energie systému, vody a guanínu; BSSE korekcie

E	reaktant		TS		produkt		
	[kcal/mol]	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
$E_{int}$		-16.4	-8.9	-12.0	7.9	-12.0	-1.2
$E_{int}^{BSSE}$		-14.6	-15.2	-9.0	-5.8	-9.9	-9.8
$E_{int}(H_2O)$		-18.3	-13.2	-7.5	3.9	-7.8	-2.0
$E_{int}^{BSSE}(H_2O)$		-17.1	-15.9	-6.0	-1.9	-6.9	-5.6
$E_{int}(G)$		-9.2	-3.1	-12.0	3.3	-6.9	-1.3
$E_{int}^{BSSE}(G)$		-8.3	-10.0	-10.0	-7.8	-5.4	-5.6

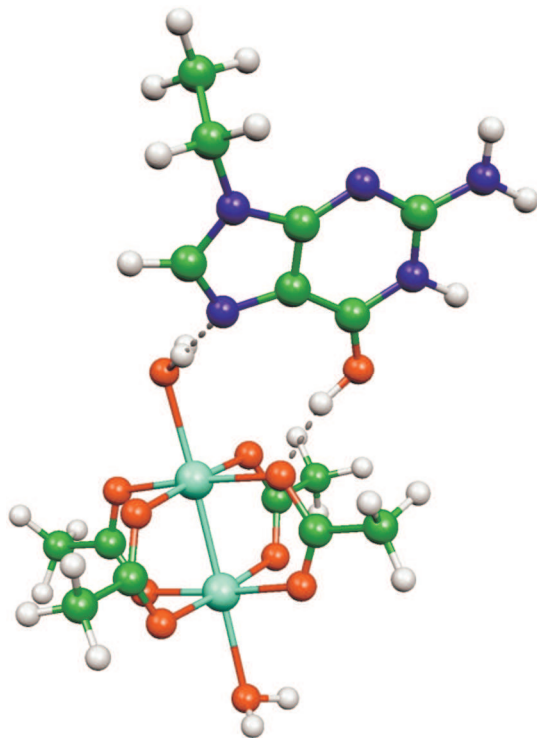
V Tabuľke 9 sú zapísané interakčné energie systému, vody a guanínu vo vákuu i v solvente s (i bez) BSSE korekciami.

Z údajov vo vákuu vidíme pokles a následný nárast absolútnej hodnoty interakčnej energie vody. Pokles je spôsobený odtrhnutím sa od Rh v tranzitnom stave, nárast bude následok priviazania sa vodíkovými mostíkmi na ekvatoriálne kyslíky paddle-wheel komplexu.

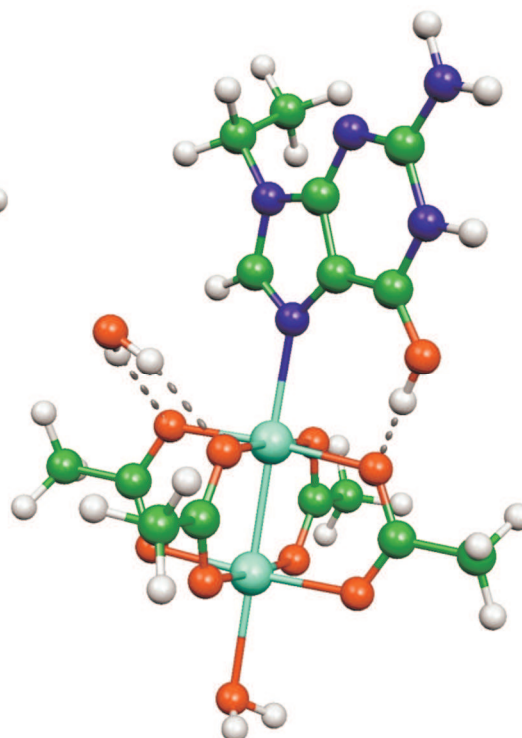
## 5.2. Reakcie s výmenou cez dusík N7

Nasledujú reakcie, pri ktorých sa zámena vody za guanín prevádza naviazaním dusíku N7 guanínu na uvažované rhódium.

### 5.2.1. Reakcia N+H(g)

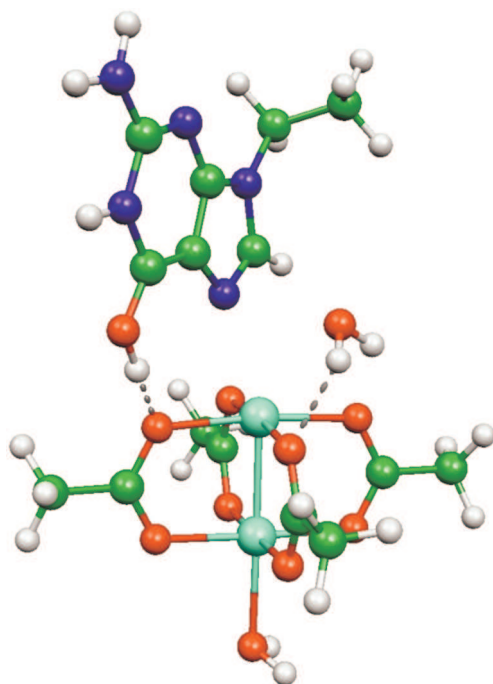


Obrázok 13 – reaktant



Obrázok 14 - produkt

V štruktúre reaktantu je guanín naviazaný na systém pomocou dvoch vodíkových mostíkov – N7-H<sub>a1</sub> a O<sub>1</sub>-H\*, ktorý zostáva naviazaný po celú dobu reakcie. Je to zároveň najsilnejší vodíkový mostík v reakcii (od 0.053e/r<sup>3</sup> v reaktante stúpa sila jeho väzby k 0.062e/r<sup>3</sup> v produkte). Axiálna voda, postupne vytlačaná dusíkom N7 guanínu, vytvorí v tranzitnom stave najskôr jeden vodíkový mostík na ekvatoriálny kyslík. V produkte sú oba vodíky axiálnej vody naviazané na ekvatoriálne kyslíky paddle-wheel komplexu.



Obrázok 15 - tranzitný stav

Tabuľka 10 - parametre vybraných väzieb

väzba	dĺžka väzby [Å]			el. hustota [ $e/r^3$ ]		
	reaktant	TS	produkt	reaktant	TS	produkt
<b>Rh-Rh'</b>	2.397	2.408	2.404	0.100	0.097	0.099
<b>Rh-N7</b>	4.254	2.500	2.254	-	0.039	0.063
<b>Rh-O<sub>a</sub></b>	2.286	2.650	3.696	0.052	0.029	-
<b>O<sub>a</sub>-H<sub>a1</sub></b>	0.992	0.971	0.971	0.326	0.351	0.351
<b>O<sub>a</sub>-H<sub>a2</sub></b>	0.978	0.972	0.973	0.342	0.351	0.349
<b>Rh'-O<sub>a</sub>'</b>	2.325	2.308	2.330	0.047	0.048	0.047
<b>Rh-O<sub>1</sub></b>	2.085	2.068	2.062	0.080	0.083	0.085
<b>Rh-O<sub>2</sub></b>	2.051	2.053	2.048	0.090	0.089	0.090
<b>Rh-O<sub>3</sub></b>	2.036	2.060	2.047	0.093	0.087	0.090
<b>Rh-O<sub>4</sub></b>	2.047	2.089	2.059	0.089	0.081	0.087
<b>C6-O6</b>	1.309	1.301	1.301	0.329	0.335	0.335
<b>O6-H*</b>	1.001	1.017	1.015	0.309	0.296	0.297
<b>vod.mostíky</b>						
<b>O<sub>1</sub>-H*</b>	1.625	1.573	1.562	0.053	0.060	0.062
<b>O6-H<sup>l</sup></b>	2.707	-	-	0.007	-	-
<b>N7-H<sub>a1</sub></b>	1.833	-	-	0.037	-	-
<b>N7-O<sub>a</sub></b>	-	2.628	3.427	-	0.019	0.005
<b>O<sub>3</sub>-H<sub>a1</sub></b>	-	1.957	2.096	-	0.025	0.018
<b>O<sub>4</sub>-H<sub>a2</sub></b>	-	1.883	2.001	-	0.030	0.022

Kyslík O<sub>a</sub> sa vzdiaľuje od Rh z vzdialenosti 2.286Å v reaktante do 2.65Å v tranzitnom stave, tu sa nachádza aj dusík N7 vo vzdialenosti 2.5Å od Rh. Po vytvorení väzby v produkte sa táto vzdialenosť zmenší na 2.254Å, ktorá je menšia ako vzdialenosť

atómov Rh-O<sub>a</sub> v reaktante či Rh'-O<sub>a</sub>' kedykoľvek v priebehu reakcie.

Sila väzby Rh-O<sub>a</sub> sa v tranzitnom stave zmenší o 0.023e/r<sup>3</sup> oproti reaktantu (z 0.052e/r<sup>3</sup> na 0.029e/r<sup>3</sup>), naopak elektrónová hustota v kritickom bode väzby Rh-N7 narastie z 0.039e/r<sup>3</sup> v tranzitnom stave na 0.063e/r<sup>3</sup> v produkte. Väzba Rh-N7 v produkte je silnejšia ako pôvodná väzba Rh-O<sub>a</sub> v reaktante.

Rhódiá sú v štruktúre reaktantu od seba vzdialené 2.397Å a elektrónová hustota v kritickom bode ich väzby je 0.1e/r<sup>3</sup>. V tranzitnom stave sa od seba oddialia na dĺžku 2.408Å, ich väzba sa mierne zoslabí (0.097e/r<sup>3</sup>). V reaktante sa opäť k sebe mierne priblížia (2.404Å) a sila ich väzby vzrastie (0.099e/r<sup>3</sup>), oboje však nie až do takých hodnôt aké dosahovali v reaktante.

Väzba Rh'-O<sub>a</sub>' v priebehu reakcie takmer nemení svoju silu. Atómy sú na počiatku vzdialené od seba 2.325Å, v tranzitnom stave je to 2.308Å a v produkte sa oddialia na 2.33Å, čo je viac ako ich pôvodná vzdialenosť v štruktúre reaktantu. V kompetícii Rh-N7 verzus Rh'-O<sub>a</sub>' viac donuje guanínová väzba na paddle-wheel.

Tabuľka 11 - parciálne náboje vybraných atómov v [e]

atóm	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
Rh	0.908	0.908	0.889	0.903	0.878	0.888
Rh'	0.905	0.896	0.941	0.929	0.909	0.890
O6	-0.674	-0.689	-0.677	-0.688	-0.675	-0.684
N7	-0.539	-0.587	-0.512	-0.540	-0.542	-0.572
H*	0.557	0.549	0.553	0.548	0.555	0.549
O <sub>a</sub>	-0.958	-1.000	-1.003	-1.006	-0.987	-1.010
O <sub>a</sub> '	-0.935	-0.992	-0.929	-0.969	-0.937	-0.994
H <sub>a</sub>	0.513	0.521	0.506	0.506	0.485	0.496
H <sub>a</sub>	0.503	0.539	0.503	0.505	0.491	0.500
O <sub>1</sub>	-0.752	-0.744	-0.744	-0.733	-0.747	-0.743
O <sub>2</sub>	-0.694	-0.702	-0.734	-0.728	-0.680	-0.695
O <sub>3</sub>	-0.660	-0.691	-0.715	-0.712	-0.714	-0.710
O <sub>4</sub>	-0.676	-0.695	-0.681	-0.675	-0.722	-0.716
O <sub>1</sub> '	-0.646	-0.673	-0.629	-0.657	-0.640	-0.666
O <sub>2</sub> '	-0.677	-0.699	-0.665	-0.679	-0.670	-0.695
O <sub>3</sub> '	-0.658	-0.689	-0.660	-0.673	-0.644	-0.682
O <sub>4</sub> '	-0.680	-0.703	-0.671	-0.688	-0.664	-0.690

V Tabuľke 11 sú zaznačené hodnoty parciálnych nábojov vybraných atómov. Skúmame hodnoty v solvente. V prípade rhódiá Rh dochádza k poklesu jeho náboja

v produkte v porovnaní s reaktantom. Z toho opäť plynie, že v produkte dusík N7 donuje viac ako kyslík O<sub>a</sub> v reaktante.

Náboj kyslíka O<sub>a</sub> sa v priebehu reakcie znižuje, pretože sa oddaľuje od Rh, väzba slabne a kyslík donuje čím ďalej tým menej. Naopak dusík N7 má v produkte väčší náboj ako v reaktante, pretože v reaktante donuje iba do relatívne slabej väzby vodíkového mostíka, kdežto v produkte je naviazaný koordinačne kovalentnou väzbou na Rh.

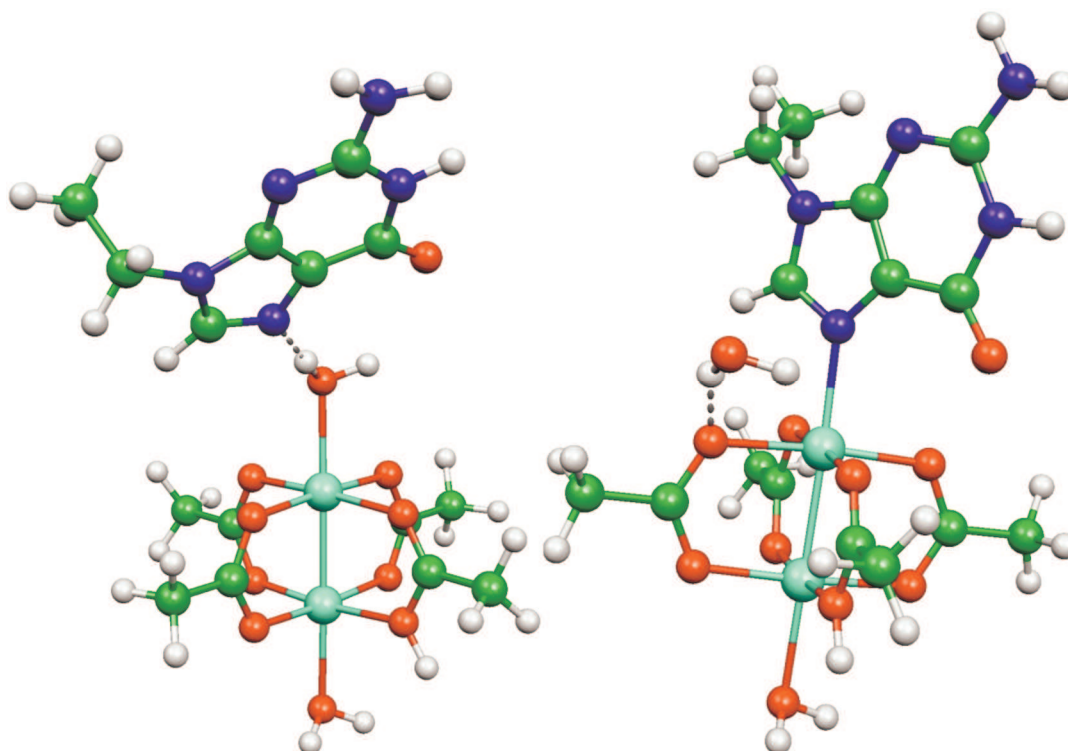
Kyslík axiálnej vody O<sub>a</sub>' opäť donuje najviac v tranzitnom stave. V reaktante a produkte sú hodnoty jeho náboja takmer rovnaké, v reaktante je však naviazaný na Rh' o niečo silnejšie a donuje nepatrne viac ako v produkte.

Tabuľka 12 - interakčné energie systému, vody a guanínu; BSSE korekcie

E [kcal/mol]	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
$E_{int}$	-29.4	-9.3	-24.7	5.8	-39.3	-12.5
$E_{int}^{BSSE}$	-26.2	-0.1	-20.7	18.7	-35.6	58.1
$E_{int}(H_2O)$	-10.2	-9.4	2.9	12.1	-5.6	0.2
$E_{int}^{BSSE}(H_2O)$	-8.8	41.9	4.4	65.6	-4.5	53.1
$E_{int}(G)$	-22.0	-3.8	-22.6	1.5	-34.1	-12.5
$E_{int}^{BSSE}(G)$	-19.8	8.5	-19.5	18.7	-31.1	62.5

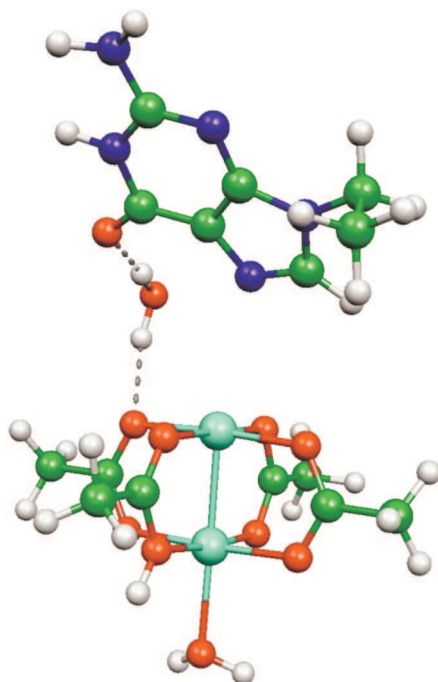
V Tabuľke 12 vidíme pokles interakčnej energie vody ako vo vákuu tak i v solvate, kde je táto hodnota ovplyvnená vodným prostredím, v ktorom sa systém nachádza. Interakčná energia guanínu bez BSSE korekcie od reaktantu smerom k produktu stúpla, guanín sa teda pevne naviaže na paddle-wheel komplex.

### 5.2.2. Reakcia $N+H(pw)$



Obrázok 16 – reaktant

Obrázok 17 - produkt



Obrázok 18 - tranzitný stav

Obrázky 16, 17 a 18 ukazujú geometriu reaktantu, tranzitného stavu a produktu. Vodík  $H^*$  je naviazaný na ekvatoriálny kyslík  $O_1'$ .



V *Tabuľke 13* sú zaznačené dĺžky vybraných väzieb a vodíkových mostíkov a hodnoty elektrónovej hustoty v kritických bodoch daných väzieb.

*Tabuľka 13 - parametre vybraných väzieb*

väzba	dĺžka väzby [Å]			el. hustota [e/r <sup>3</sup> ]		
	reaktant	TS	produkt	reaktant	TS	produkt
<b>Rh-Rh'</b>	2.413	2.394	2.421	0.097	0.097	0.096
<b>Rh-N7</b>	4.413	3.439	2.205	-	0.007	0.072
<b>Rh-O<sub>a</sub></b>	2.265	3.670	3.753	0.054	-	-
<b>O<sub>a</sub>-H<sub>a1</sub></b>	1.007	0.971	0.972	0.309	0.350	0.349
<b>O<sub>a</sub>-H<sub>a2</sub></b>	0.977	0.980	0.968	0.344	0.339	0.355
<b>Rh'-O<sub>a</sub>'</b>	2.316	2.242	2.350	0.048	0.056	0.045
<b>Rh-O<sub>1</sub></b>	2.100	2.090	2.096	0.074	0.075	0.075
<b>Rh-O<sub>2</sub></b>	2.049	2.042	2.047	0.091	0.092	0.091
<b>Rh-O<sub>3</sub></b>	2.018	2.012	2.019	0.098	0.099	0.097
<b>Rh-O<sub>4</sub></b>	2.046	2.049	2.059	0.090	0.090	0.088
<b>Rh'-O<sub>1</sub>'</b>	2.150	2.147	2.152	0.062	0.063	0.062
<b>O<sub>1</sub>-H*</b>	1.001	0.977	1.001	0.309	0.337	0.310
<b>C6-O6</b>	1.231	1.238	1.228	0.396	0.390	0.400
<b>vod.mostíky</b>						
<b>N7-H<sub>a1</sub></b>	1.752	-	-	0.046	-	-
<b>O<sub>4</sub>-H<sub>a1</sub></b>	-	1.960	1.989	-	0.023	0.022
<b>O<sub>1</sub>-H<sub>a2</sub></b>	-	-	2.308	-	-	0.012
<b>O6-O<sub>1</sub></b>	-	-	3.079	-	-	0.006
<b>O6-O<sub>2</sub></b>	-	-	3.367	-	-	0.004
<b>N7-O<sub>a</sub></b>	-	-	3.377	-	-	0.005
<b>O<sub>2</sub>-H8</b>	-	3.113	-	-	0.003	-
<b>O6-H<sub>a2</sub></b>	-	1.853	-	-	0.030	-

Reakcia opäť začína vodíkovým mostíkom N7 guanínu naviazanom na H<sub>a1</sub> axiálnej vody v štruktúre reaktantu. V tranzitnom stave je voda naviazaná jedným vodíkovým mostíkom na ekvatoriálny kyslík O<sub>4</sub> a druhým na kyslík guanínu O6. V štruktúre produktu sa guanín viaže na rhódium dusíkom N7, axiálna voda je vytlačená tak, že vodíkom H<sub>a1</sub> tvorí s ekvatoriálnym kyslíkom O<sub>4</sub> vodíkový mostík.

Pri postupe od štruktúry reaktantu k tranzitnému stavu sa dĺžka väzby Rh-O<sub>a</sub> zväčšuje z 2.265Å na 3.67Å, väzba slabne (elektrónová hustota v kritickom bode reaktantu je 0.054e/r<sup>3</sup>, v tranzitnom stave sme ju z analýz už nedostali) a je nahrádzaná väzbou Rh-N7. Vzďialenosť týchto dvoch atómov je v tranzitnom stave 3.3469Å a po vytvorení koordináčne kovalentnej väzby je 2.205Å v produkte. Táto väzba taktiež naberá na sile - elektrónová hustota 0.007e/r<sup>3</sup> v tranzitnom stave sa zvýši na 0.072e/r<sup>3</sup> v produkte. Je to vyššia hodnota ako elektrónová hustota Rh-O<sub>a</sub> v reaktante, teda guanín sa pomocou dusíku N7 na rhódium viaže silnejšou väzbou ako voda a je lepším donormom.

Rhódiá sa v priebehu reakcie k sebe najskôr približia, z 2.412Å v reaktante na 2.394Å v tranzitnom stave. Po prechode z tranzitného stavu do štruktúry reaktantu sa oddialia na vzdialenosť 2.421Å a ich väzba sa veľmi nepatrne zoslabí. Na konci sú od seba vzdialené viac ako boli na začiatku reakcie v štruktúre reaktantu.

Vzdialenosť Rh'-O<sub>a</sub>' sa najskôr zmenší (z 2.316Å na 2.242Å), pretože voda donuje viac, keďže v tranzitnom stave nie je na Rh naviazaný žiaden ligand. Elektrónová hustota v kritickom bode tejto väzby sa zvýši z 0.048e/r<sup>3</sup> na 0.056e/r<sup>3</sup>. Po prechode k reaktantu je vzdialenosť spomínaných atómov 2.350Å a väzba sa zoslabí (0.045e/r<sup>3</sup>).

Najsilnejším vodíkovým mostíkom vrámci reakcie je N7-H<sub>a1</sub>, teda väzba guanínu na vodu v reaktante o elektrónovej hustote v kritickom bode 0.046e/r<sup>3</sup>.

Tabuľka 14 - parciálne náboje vybraných atómov v [e]

atóm	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
Rh	0.956	0.922	0.916	0.883	0.935	0.921
Rh'	0.850	0.898	0.938	0.975	0.835	0.868
O6	-0.649	-0.730	-0.675	-0.737	-0.645	-0.700
N7	-0.556	-0.592	-0.508	-0.537	-0.552	-0.570
H*	0.552	0.629	0.555	0.600	0.554	0.630
O <sub>a</sub>	-0.977	-1.009	-1.000	-1.038	-0.974	-1.005
O <sub>a</sub> '	-0.945	-0.999	-0.948	-0.967	-0.945	-1.004
H <sub>a</sub>	0.532	0.527	0.500	0.508	0.492	0.502
H <sub>a</sub>	0.513	0.532	0.479	0.496	0.478	0.495
O <sub>1</sub>	-0.549	-0.608	-0.552	-0.580	-0.563	-0.604
O <sub>2</sub>	-0.667	-0.699	-0.671	-0.675	-0.647	-0.676
O <sub>3</sub>	-0.626	-0.668	-0.625	-0.654	-0.647	-0.668
O <sub>4</sub>	-0.669	-0.693	-0.693	-0.713	-0.712	-0.717
O <sub>1</sub> '	-0.699	-0.718	-0.697	-0.706	-0.696	-0.716
O <sub>2</sub> '	-0.694	-0.698	-0.690	-0.687	-0.698	-0.702
O <sub>3</sub> '	-0.632	-0.659	-0.640	-0.645	-0.631	-0.661
O <sub>4</sub> '	-0.695	-0.700	-0.686	-0.680	-0.672	-0.688

Tabuľka 14 ukazuje veľkosti parciálnych nábojov vybraných atómov reaktantu a produktu. V prípade solventu sa hodnoty náboja Rh líšia minimálne pri porovnaní reaktantu s produktom, v produkte je náboj nepatrne nižší, teda N7 donuje viac ako O<sub>a</sub> v reaktante.

Dusík N7 je v reaktante naviazaný vodíkovým mostíkom na axiálnu vodu a jeho náboj je menší ako v produkte, kde vznikla koordinačne kovalentná väzba na Rh, ktorá je silnejšia, donuje jej teda viac elektrónov.

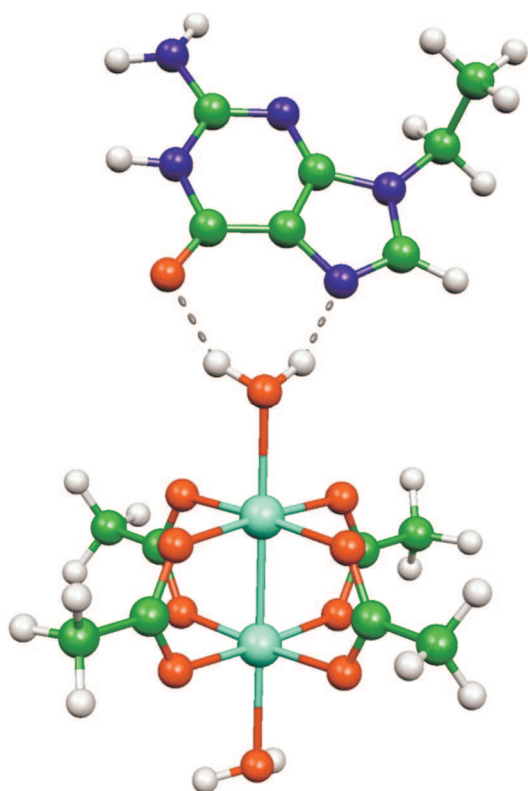
V prípade axiálneho kyslíka  $O_a'$  opäť dochádza k nárastu jeho náboja v tranzitnom stave, kedy donuje najviac. Výsledkom naviazania N7 na Rh v produkte, ktorý je lepším donorom ako  $O_a$  v reaktante je, že náboj  $O_a'$  je v reaktante menší ako v produkte.

Tabuľka 15 - interakčné energie systému, vody a guanínu; BSSE korekcie

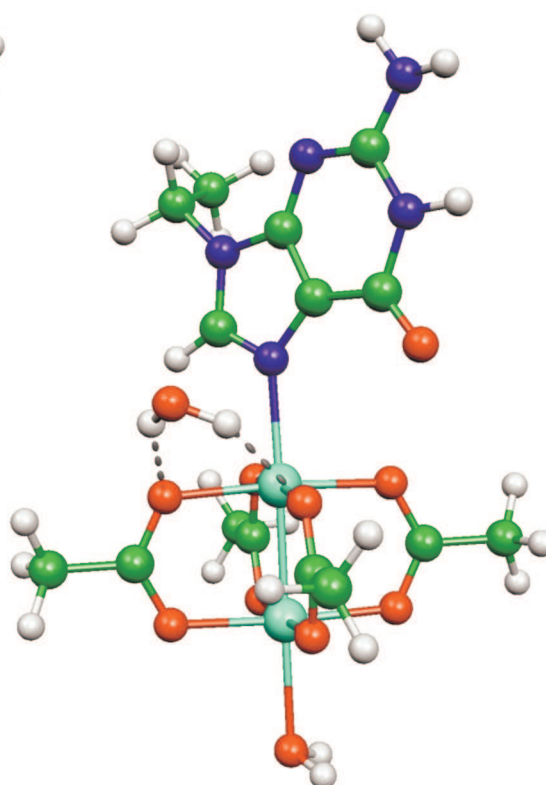
<b>E</b> [kcal/mol]	<b>reaktant</b>		<b>TS</b>		<b>produkt</b>	
	<b>vákuum</b>	<b>solvent</b>	<b>vákuum</b>	<b>solvent</b>	<b>vákuum</b>	<b>solvent</b>
$E_{int}$	-34.9	-13.5	-15.5	-0.9	-35.7	-9.2
$E_{int}^{BSSE}$	-33.0	-0.6	-13.8	-9.2	-32.7	20.1
$E_{int}(H_2O)$	-28.5	-13.5	-6.0	-2.9	-3.2	1.1
$E_{int}^{BSSE}(H_2O)$	-27.1	56.1	-5.0	51.1	-2.1	76.9
$E_{int}(G)$	-22.4	-5.6	-14.6	-1.6	-35.6	-10.9
$E_{int}^{BSSE}(G)$	-21.3	17.8	-13.3	-3.3	-32.9	24.6

V Tabuľke 15 sú interakčné energie systému, vody a guanínu. Z údajov bez BSSE korekcie je badateľný pokles absolútnej hodnoty interakčnej energie vody v priebehu reakcie. Naopak guanín má v absolútnej hodnote väčšiu interakčnú energiu v produkte ako v reaktante.

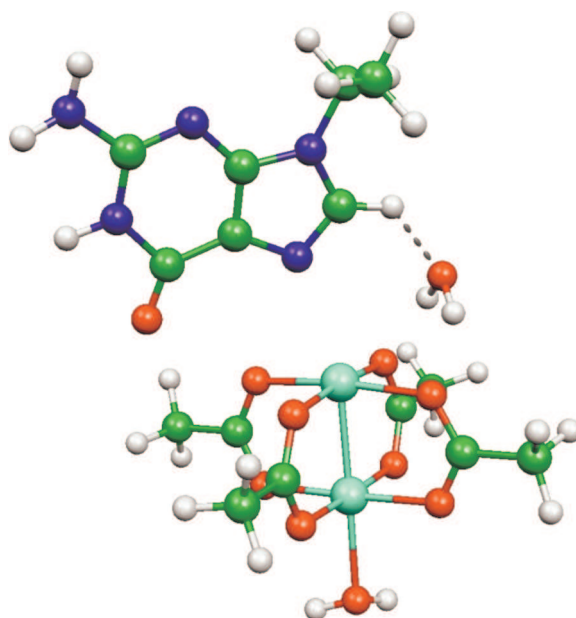
### 5.2.3. Reakcia N(0)



Obrázok 19 – reaktant



Obrázok 20 - produkt



Obrázok 21 - tranzitný stav

Na Obrázkoch 19, 20 a 21 sú vykreslené štruktúry reaktantu, tranzitného stavu a produktu, všetky komplexy sú neutrálne.

Tabuľka 16 ukazuje dĺžky vybraných väzieb a vodíkových mostíkov reaktantu a produktu s príslušnou elektrónovou hustotou v kritických bodoch.

Tabuľka 16 - parametre vybraných väzieb

väzba	dĺžka väzby [Å]			el. hustota [e/r <sup>3</sup> ]		
	reaktant	TS	produkt	reaktant	TS	produkt
Rh-Rh'	2.400	2.404	2.410	0.099	0.097	0.098
Rh-N7	4.485	2.781	2.250	-	0.022	0.064
Rh-O <sub>a</sub>	2.272	2.993	3.663	0.053	0.016	-
O <sub>a</sub> -H <sub>a1</sub>	0.992	0.973	0.972	0.327	0.348	0.350
O <sub>a</sub> -H <sub>a2</sub>	0.983	0.972	0.973	0.338	0.349	0.349
Rh'-O <sub>a</sub> '	2.341	2.296	2.363	0.045	0.050	0.043
Rh-O <sub>1</sub>	2.052	2.076	2.062	0.088	0.083	0.086
Rh-O <sub>2</sub>	2.058	2.075	2.059	0.087	0.083	0.087
Rh-O <sub>3</sub>	2.051	2.044	2.051	0.089	0.091	0.089
Rh-O <sub>4</sub>	2.052	2.045	2.055	0.088	0.090	0.088
C6-O6	1.240	1.228	1.227	0.389	0.400	0.401
<b>vod.mostíky</b>						
O6-H <sub>a2</sub>	1.905	-	-	0.029	-	-
N7-H <sub>a1</sub>	1.838	-	-	0.037	-	-
N7-O <sub>a</sub>	-	-	3.382	-	-	0.005
O <sub>1</sub> -H <sub>a1</sub>	-	1.801	2.052	-	0.034	0.020
O <sub>2</sub> -H <sub>a2</sub>	-	1.807	2.002	-	0.034	0.022
O <sub>2</sub> -O6	-	-	3.299	-	-	0.004
O <sub>3</sub> -O6	-	3.230	3.443	-	0.005	0.003
O <sub>4</sub> -O6	-	3.496	-	-	0.003	-
O <sub>a</sub> -H8	-	1.969	-	-	0.027	-

Guanín je v reaktante tejto reakcie naviazaný na axiálnu vodu pomocou dvoch vodíkových mostíkov vedúcich z kyslíku O6 a dusíku N7 na vodíky axiálnej vody. V tranzitnom stave sa voda pootočí a podstúpi tak, že v produkte jej miesto zaujme dusík N7 guanínu a ona sama sa naviaže vodíkovými mostíkmi na ekvatoriálne kyslíky paddle-wheel štruktúry.

Pôvodne je kyslík O<sub>a</sub> vzdialený od Rh 2.272Å, po prechode do tranzitnej štruktúry sa táto vzdialenosť zväčší na 2.993Å. Elektrónová hustota v kritických bodoch Rh-O<sub>a</sub> tiež klesne (z 0.053e/r<sup>3</sup> na 0.016e/r<sup>3</sup>), čo svedčí o oslabení väzby. Naopak dusík N7 sa približuje k Rh (z 2.781Å v tranzitnom stave na 2.25Å v produkte) a sila tejto väzby stúpa z 0.022e/r<sup>3</sup> na 0.064e/r<sup>3</sup> v produkte. Väzba Rh-N7 v produkte je silnejšia a atómy sú bližšie pri sebe ako v prípade väzby Rh-O<sub>a</sub> v reaktante.

Rhódiá sa v priebehu reakcie od seba mierne vzdalujú. V reaktante je ich vzdialenosť 2.4Å, v tranzitnom stave 2.404Å a v produkte 2.41Å. Sila ich väzby sa mení minimálne – elektrónová hustota kritického bodu v reaktante je 0.099e/r<sup>3</sup>, v tranzitnom

stave  $0.097e/r^3$  a v produkte  $0.098e/r^3$ .

Dĺžka väzby Rh'-O<sub>a</sub>' je v reaktante rovná 2.341Å a elektrónová hustota v kritickom bode ma hodnotu  $0.045e/r^3$ . V tranzitnom stave sa táto väzba skrúti na 2.296Å a je silnejšia ( $0.050e/r^3$ ). Pri prechode k štruktúre produktu dochádza k jej opätovnému predĺženiu (2.363Å) a zoslabeniu ( $0.043e/r^3$ ). Tu už je na Rh naviazaný guanín dusíkom N7 s lepšími donačnými efektmi ako voda.

V *Tabuľke 17* sú zapísané parciálne náboje vybraných atómov. Pozrime sa na hodnoty nábojov v solvante. Náboj Rh je v produkte opäť nižší ako v reaktante, N7 teda donuje viac elektrónov ako O<sub>a</sub> v reaktante, čomu odpovedá nárast jeho náboja z  $-0.577e$  na  $-0.555e$  pri prechode z reaktantu k produktu. Kyslík O<sub>a</sub> postupne donuje menej, rozdiel jeho náboja v reaktante a produkte je  $0.009e$ .

S väčšími donačnými efektami dusíku N7 súvisí aj náboj axiálneho kyslíku O<sub>a</sub>' , ktorý v reaktante donuje viac ako v produkte.

*Tabuľka 18* ukazuje interakčné energie systému, vody a guanínu v priebehu reakcie.

Interakčná energia guanínu je v produkte vyššia ako v reaktante vo vákuu i vo vodnom prostredí, naopak interakčná energia vody je podstatne nižšia v produkte ako v reaktante.

*Tabuľka 17 - parciálne náboje vybraných atómov v [e]*

atóm	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
Rh	0.954	0.927	0.910	0.894	0.919	0.914
Rh'	0.871	0.882	0.929	0.935	0.873	0.869
O6	-0.658	-0.728	-0.636	-0.692	-0.619	-0.681
N7	-0.526	-0.577	-0.523	-0.553	-0.532	-0.555
O <sub>a</sub>	-0.982	-1.006	-1.014	-1.021	-0.997	-1.015
O <sub>a</sub> '	-0.940	-0.978	-0.929	-0.966	-0.942	-0.980
H <sub>a</sub>	0.518	0.522	0.501	0.503	0.489	0.499
H <sub>a</sub>	0.520	0.522	0.505	0.507	0.496	0.502
O <sub>1</sub>	-0.672	-0.691	-0.727	-0.733	-0.713	-0.711
O <sub>2</sub>	-0.666	-0.693	-0.721	-0.730	-0.689	-0.695
O <sub>3</sub>	-0.668	-0.693	-0.647	-0.660	-0.658	-0.673
O <sub>4</sub>	-0.676	-0.691	-0.660	-0.669	-0.684	-0.688
O <sub>1</sub> '	-0.693	-0.699	-0.662	-0.676	-0.664	-0.688
O <sub>2</sub> '	-0.687	-0.697	-0.677	-0.678	-0.680	-0.694
O <sub>3</sub> '	-0.677	-0.693	-0.694	-0.697	-0.689	-0.700
O <sub>4</sub> '	-0.689	-0.699	-0.675	-0.692	-0.678	-0.695

Tabuľka 18 - interakčná energia systému, vody a guanínu; BSSE korekcie

E [kcal/mol]	reaktant		TS		produkt	
	vákuum	solvent	vákuum	solvent	vákuum	solvent
$E_{int}$	-18.4	-8.5	-8.4	7.6	-20.6	-6.1
$E_{int}^{BSSE}$	-16.0	-18.9	-5.6	-4.9	-17.3	-19.6
$E_{int}(H_2O)$	-20.1	-13.3	-3.1	5.4	-7.6	-1.1
$E_{int}^{BSSE}(H_2O)$	-18.5	-18.3	-2.0	0.8	-6.5	-6.5
$E_{int}(G)$	-11.5	-3.1	-6.5	4.2	-15.5	-6.2
$E_{int}^{BSSE}(G)$	-10.0	-11.8	-4.5	-4.1	-12.9	-14.7

### 5.3. Reakčná energetika

Tabuľka 19 – energetika reakcií

reakcia	$\Delta H$ [kcal/mol]	$\Delta G$ [kcal/mol]	$\Delta\ddagger G^\circ$ [kcal/mol]	$k(298.15)$ [s <sup>-1</sup> ]
O+Hg	4.12	3.38	24.99	2.99E-06
O+Hpw	12.66	12.35	45.83	1.57E-21
O(0)	6.27	9.44	17.23	1.45E+00
N+Hg	0.81	-0.82	35.46	6.29E-14
N+Hpw	7.03	6.70	34.78	1.97E-13
N(0)	7.36	7.11	19.49	3.22E-02

V Tabuľke 19 sú zaznamenané energetické parametre skúmaných reakcií v solvante – zmena entalpie, zmena Gibbsovej voľnej energie, zmena aktivačnej Gibbsovej voľnej energie a rýchlostná konštanta v tomto poradí.

Vo všetkých prípadoch je zmena entalpie kladné číslo, teda reakcie sú endotermické.

Zmena Gibbsovej energie hovorí, na akej strane bude rovnováha reakcie. Podľa Tabuľky 19 všetky reakcie okrem zámény kyslíka axiálnej vody za dusík N7 guanínu s protónom navyše na kyslíku O6 guanínu ( $N+H(g)$ ) nebudú prebiehať spontánne.

Zmenu aktivačnej Gibbsovej voľnej energie sme spočítali ako rozdiel Gibbsovej energie tranzitného stavu a reaktantu, teda táto veličina nám udáva informáciu o potenciálovej bariére, ktorú musí systém prekonať, aby sa mohol dostať zo štruktúry reaktantu do štruktúry produktu. Najnižšie bariéry pozorujeme pri reakciách neutrálnych komplexov  $O(0)$  a  $N(0)$  s hodnotami 17.23kcal/mol a 19.49kcal/mol v tomto poradí. Naopak najväčšiu energiu potrebnú na uskutočnenie reakcie je potreba dodať v prípade  $O+H(pw)$ .

V poslednom stĺpci *Tabuľky 19* je rýchlostná konštanta daných reakcií pri teplote 298,15K. Najrýchlejšie budú prebiehať reakcie neutrálnych systémov  $O(0)$  a  $N(0)$  s rýchlostnými konštantami  $1.45\text{s}^{-1}$  a  $3.22\cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$  v tomto poradí.

#### 5.4. Porovnanie reakcií

Skúmali sme dva spôsoby naviazania sa guanínu na paddle-wheel komplex vytlačením axiálnej vody atómom kyslíku O6 alebo dusíku N7.

Zistili sme, že zámennou vody za guanín naviazaním na rhódium kyslíkom O6 vznikne vo všetkých troch prípadoch slabšia väzba ako pôvodná Rh-O<sub>a</sub> v reaktante. Axiálna voda naviazaná na Rh' je väčším donorom elektrónov ako takto naviazaný guanín.

V prípade zámenny axiálnej vody za N7 guanínu je situácia opačná - z údajov o elektrónovej hustote v kritických bodoch väzieb Rh-O<sub>a</sub> reaktantu a Rh-N7 produktu sa dá usúdiť, že takto naviazaný guanín sa viaže na paddle-wheel silnejšie ako pôvodne voda. Toto platí pre všetky tri skúmané prípady.

Najrýchlejšou reakciou je  $O(0)$  ( $k(298.15)=1.45\text{ s}^{-1}$ ) s aktivačnou bariérou 17.23kcal/mol. Po nej nasleduje reakcia  $N(0)$ , ktorej rýchlostná konštanta je  $3.22\cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$ . Zmena aktivačnej Gibbsovej voľnej energie pre túto reakciu má hodnotu 19.49kcal/mol. Rádovo pomalšie prebehnú reakcie  $O+H(g)$ ,  $N+H(pw)$  a  $N+H(g)$ . Najvyššiu aktivačnú bariéru má reakcia  $O+H(pw)$ , ktorá vzhľadom na hodnotu jej rýchlostnej konštanty ( $1.57\cdot 10^{-21}\text{s}^{-1}$ ) neprebehne vôbec.



## 6. Záver

Táto práca sa zaoberá reakciami diaqua-tetrakis( $\mu$ -acetylato)dirhódia(II,II) s guanínom, ktoré mohli prebiehať dvoma spôsobmi. Zámenou kyslíka axiálnej vody  $O_a$  za kyslík  $O6$  guanínu alebo zámenou za dusík  $N7$ . Uvažovali sme tri rôzne varianty systémov: systém protónovaný na guaníne, systém protónovaný na paddle-wheel štruktúre a neutrálny systém.

K reaktantom a produktom reakcií boli nájdené príslušné tranzitné stavy.

Vo vodnom prostredí i vo vákuu boli prevedené single-point, AIM a NPA analýzy reaktantov, tranzitných stavov a produktov na úrovni *b3lyp/aug-cc-pvdz*. Zistili sme elektrónové hustoty v ich kritických bodoch, parciálne náboje vybraných atómov a interakčné energie systému, guanínu a vody.

Silnejšou väzbou sa na rhódium Rh viaže guanín dusíkom  $N7$ . Väzba pomocou kyslíka  $O6$  je slabšia ako pôvodné naviazanie vody.

Iba pri jednej zo skúmaných reakcií výsledky naznačujú, že by rovnováha reakcie mohla byť na strane produktov – jedná sa o  $N+H(g)$ , teda reakciu so zámenou vody za dusík  $N7$  protónovaného guanínu. Najnižšie aktivačné bariéry 17.23 kcal/mol a 19.49 kcal/mol majú reakcie neutrálnych systémov  $O(0)$  a  $N(0)$  v tomto poradí, ktorých rýchlostné konštanty sú  $1.45s^{-1}$  a  $3.22 \cdot 10^{-2}s^{-1}$ . O niekoľko rádov pomalšie prebehnú reakcie  $O+H(g)$  ( $2.99 \cdot 10^{-6}s^{-1}$ ),  $N+H(pw)$  ( $1.97 \cdot 10^{-13}s^{-1}$ ) a vyššie uvedená  $N+H(g)$  ( $6.29 \cdot 10^{-14}s^{-1}$ ). Najvyššiu aktivačnú bariéru má reakcia  $O+H(pw)$ , ktorej rýchlostná konšanta je  $1.57 \cdot 10^{-21}s^{-1}$ .

## 7. Citovaná literatura

1. **Burda, J. V. a Gu, J.** A computational study on DNA bases interactions with dinuclear tetraacetato-diaqua-dirhodium(II,II) complex *Journal of Inorganic Biochemistry* 102 53–62. 2008
2. **Golan, M.** *Studium reakčního mechanismu interakce bází nukleových kyselin s dirhodiiovými komplexy aktivními v protirakovinné léčbě metodami kvantové chemie* Praha: bak. p., 2010
3. **Koval, T.** *Teoretické studium interakčních modelů dirhodiiových komplexů.* Praha: dipl. p., 2007
4. **Skála, L.** *Kvantová teorie molekul.* Praha: Karolinum, 1995
5. **Jensen, F.** *Introduction to Computational Chemistry* Chichester: John Wiley & Sons, 1999
6. **Szabo, A. a Ostlund, N.** *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* New York: Dover Publications Inc., 1996
7. **Bader, R. F. W.** *Atoms in Molecules - A Quantum Theory.* Oxford: Oxford University Press, 1990
8. **Fišer, J.** *Úvod do kvantové chemie* Praha: Academia, 1983
9. **Parr, R. G. a Yang, W.** *Density functional theory of atoms and molecules.* New York: Oxford University Press Inc., 1989
10. **Ochterski, J. W.** Thermochemistry in Gaussian. *The Official Gaussian Website* [Online] 2000, [http://www.gaussian.com/g\\_whitepap/thermo.htm](http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm)
11. **Frisch, M. J. et al.** *Gaussian 03, Revision C.02.* Wallingford CT: Gaussian, Inc., Gaussian, Inc., 2004
12. **Frisch, M. J. et al.** *Gaussian 09, Revision D.01.* Wallingford CT: Gaussian, Inc., Gaussian, Inc., 2013
13. **Schaftenaar, G.** *Molden 4.9.* Nijmegen, Netherlands: Centre for Molecular and Biomolecular Informatics, University of Nijmegen, 2007
14. **Flükiger, P. Lüthi, H. P. Portmann, S. Weber, J.** *Molekel 4.3,* Manno, Switzerland: Swiss Center for Scientific Computing, 2000-2002
15. **Keith, T. A.** *AIMAll 11.08.23* Overland Park KS, USA: TK Gristmill Software, 2011

## 8. Dodatok

### 8.1. Pseudobázy a pseudopotenciály

#### 8.1.1. Pseudobázy použité pri optimalizácii tranzitných stavov

Pri optimalizáciách tranzitných stavov boli použité dve rôzne pseudobázy.

V prvom kroku to bola pseudobáza:

```
N C O H
3-21G
****
RH 0
S 3 1.00
    7.91774400      -2.41557750
    6.84120700      3.09873820
    2.95984000      0.282125600
S 1 1.00
    1.33434100      1.00000000
S 1 1.00
    0.598810000     1.00000000
S 1 1.00
    0.121894000     1.00000000
S 1 1.00
    0.494520000E-01 1.00000000
P 2 1.00
    4.13607900      -3.34435450
    2.94628100      3.70374400
P 2 1.00
    1.12230400      0.746225800
    0.666177000     0.269883300
P 1 1.00
    0.365743000     1.00000000
P 1 1.00
    0.766860000E-01 1.00000000
D 4 1.00
    7.03289200      -0.161604000E-01
    2.30981900      0.276398700
    0.998228000     0.485002600
    0.417057000     0.393019900
D 1 1.00
    0.164447000     1.00000000
****
```

V druhom kroku sme pseudobázu zväčšili. Zväčšenú pseudobázu sme potom použili aj v treťom kroku. Zväčšená pseudobáza bola použitá aj v optimalizácii v práci (2), z kade sme použili geometrie pre reaktanty a produkty.

```

N C O H
6-31G
****
RH 0
S 3 1.00
      7.91774400      -2.41557750
      6.84120700      3.09873820
      2.95984000      0.282125600
S 1 1.00
      1.33434100      1.00000000
S 1 1.00
      0.598810000      1.00000000
S 1 1.00
      0.121894000      1.00000000
S 1 1.00
      0.494520000E-01      1.00000000
S 1 1.00
      0.160000000E-01      1.00000000
P 2 1.00
      4.13607900      -3.34435450
      2.94628100      3.70374400
P 2 1.00
      1.12230400      0.746225800
      0.666177000      0.269883300
P 1 1.00
      0.365743000      1.00000000
P 1 1.00
      0.766860000E-01      1.00000000
P 1 1.00
      0.241700000E-01      1.00000000
D 4 1.00
      7.03289200      -0.161604000E-01
      2.30981900      0.276398700
      0.998228000      0.485002600
      0.417057000      0.393019900
D 1 1.00
      0.164447000      1.00000000
D 1 1.00
      0.550000000E-01      1.00000000
F 1 1.0
      1.471347      1.0
****

```

## 8.1.2. Pseudobáza použitá pri analýzach

Pri single-point analýzach, AIM a NBO bola použitá táto pseudobáza:

```
N C O H
aug-cc-pvdz
****
RH 0
S 3 1.00
    7.91774400      -2.41557750
    6.84120700      3.09873820
    2.95984000      0.282125600
S 1 1.00
    1.33434100      1.00000000
S 1 1.00
    0.598810000     1.00000000
S 1 1.00
    0.121894000     1.00000000
S 1 1.00
    0.494520000E-01 1.00000000
S 1 1.00
    0.160000000E-01 1.00000000
S 1 1.00
    0.070000000E-01 1.00000000
P 2 1.00
    4.13607900      -3.34435450
    2.94628100      3.70374400
P 2 1.00
    1.12230400      0.746225800
    0.666177000     0.269883300
P 1 1.00
    0.365743000     1.00000000
P 1 1.00
    0.766860000E-01 1.00000000
P 1 1.00
    0.241700000E-01 1.00000000
P 1 1.00
    0.100000000E-01 1.00000000
D 4 1.00
    7.03289200      -0.161604000E-01
    2.30981900      0.276398700
    0.998228000     0.485002600
    0.417057000     0.393019900
D 1 1.00
    0.164447000     1.00000000
D 1 1.00
    0.550000000E-01 1.00000000
D 1 1.00
    0.200000000E-01 1.00000000
F 1 1.0
    1.9355          1.0
```

```
F 1 1.0
      0.5322          1.0
****
```

## 8.2. Pseudopotenciál

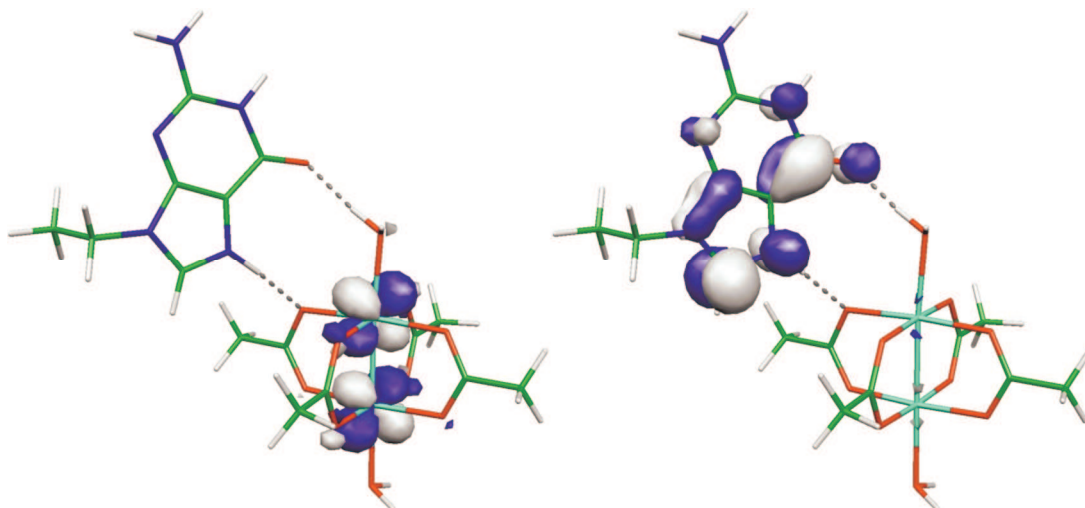
Pre atóm rhódia bol vo výpočtoch tranzitných stavov a pri single-point analýzach použitý nasledovný pseudopotenciál:

```
RH 0
RU-ECP 4 28
G POTENTIAL
1
2      1.00000000      0.00000000
S-G POTENTIAL
2
2      11.72000000     225.34775400
2      5.82000000      32.82318900
P-G POTENTIAL
2
2      10.42000000     158.70941200
2      5.45000000      26.44410000
D-G POTENTIAL
2
2      8.82000000      67.51589700
2      3.87000000      10.97871900
F-G POTENTIAL
2
2      12.31000000     -30.09345600
2      6.16000000      -5.21848200
```

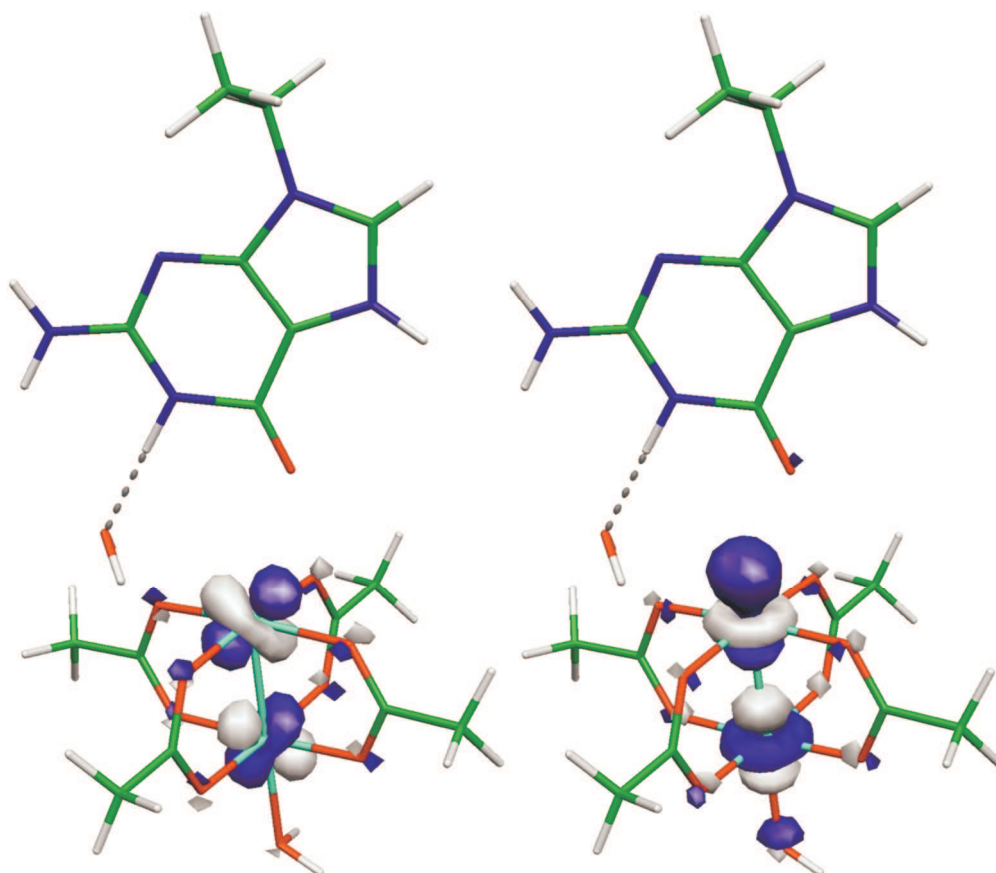
### 8.3. Obrázky

Pre tranzitné stavy sme v programe Molden 4.3 vykreslili HOMO (*highest occupied molecule orbital*) a LUMO (*lowest unoccupied molecule orbital*).

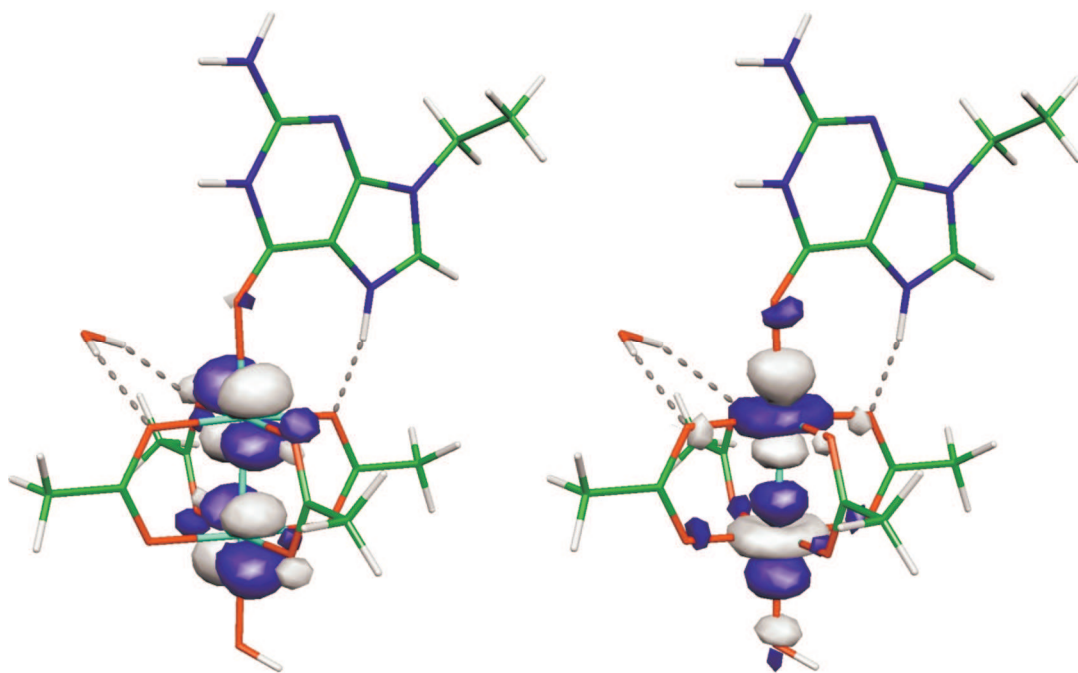
#### 8.3.1. Reakcia O+H(g)



Obrázok 22 - reaktant HOMO a LUMO

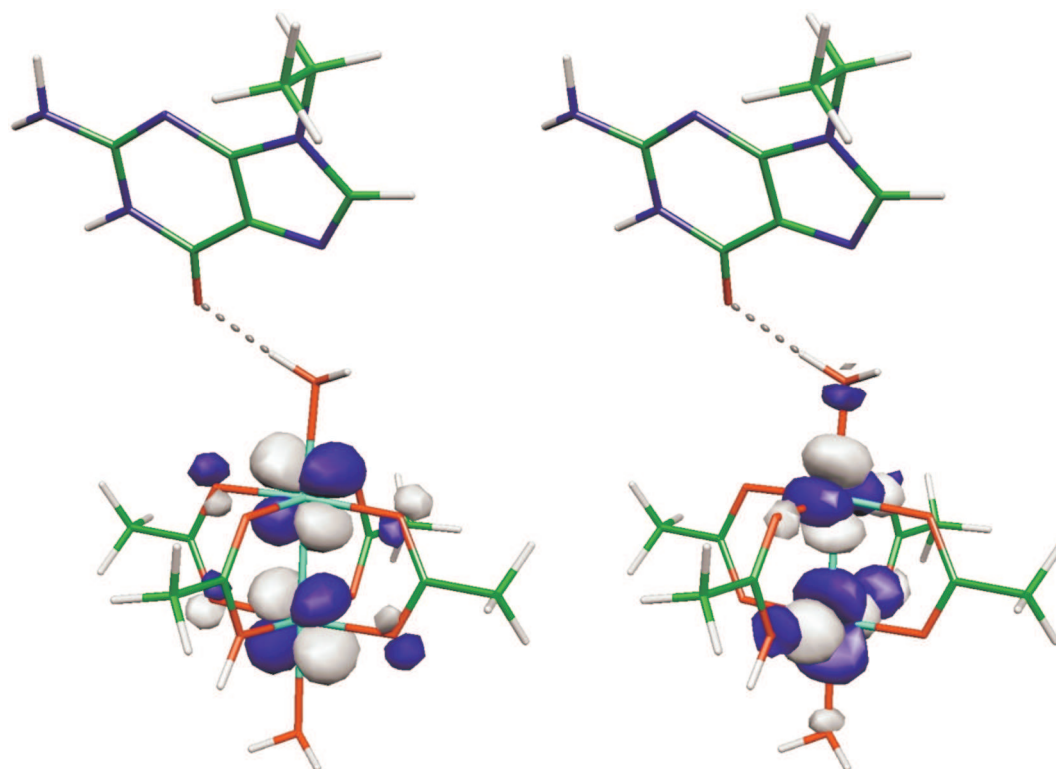


Obrázok 23 – tranzitný stav HOMO a LUMO



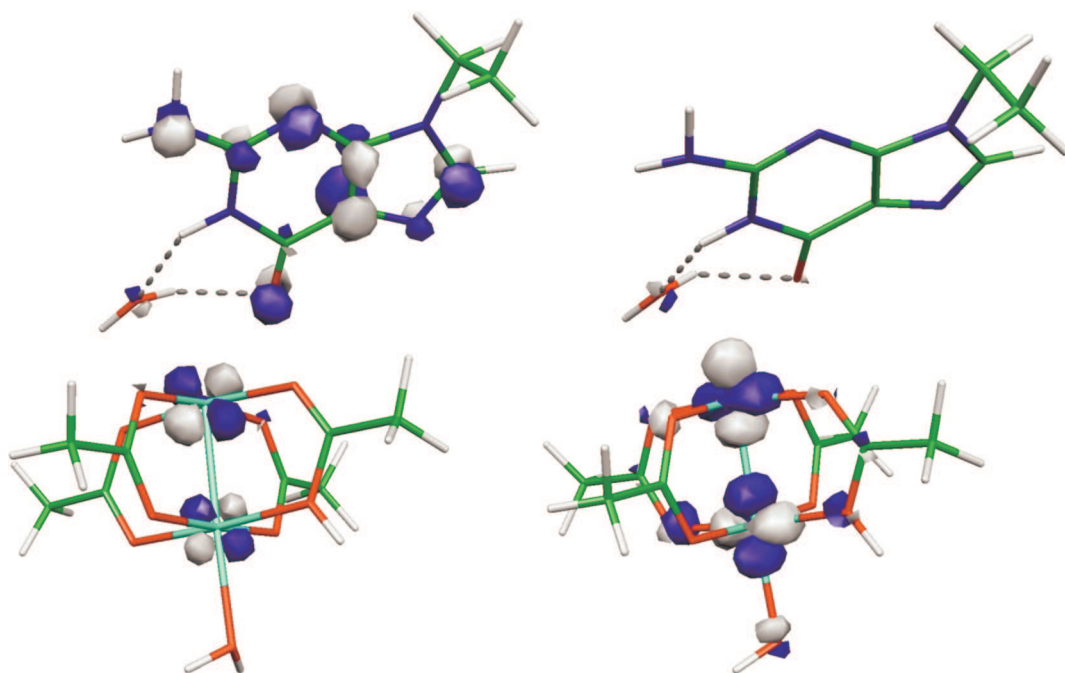
Obrázok 24 - produkt HOMO a LUMO

### 8.3.2. Reakcia O+H(pw)

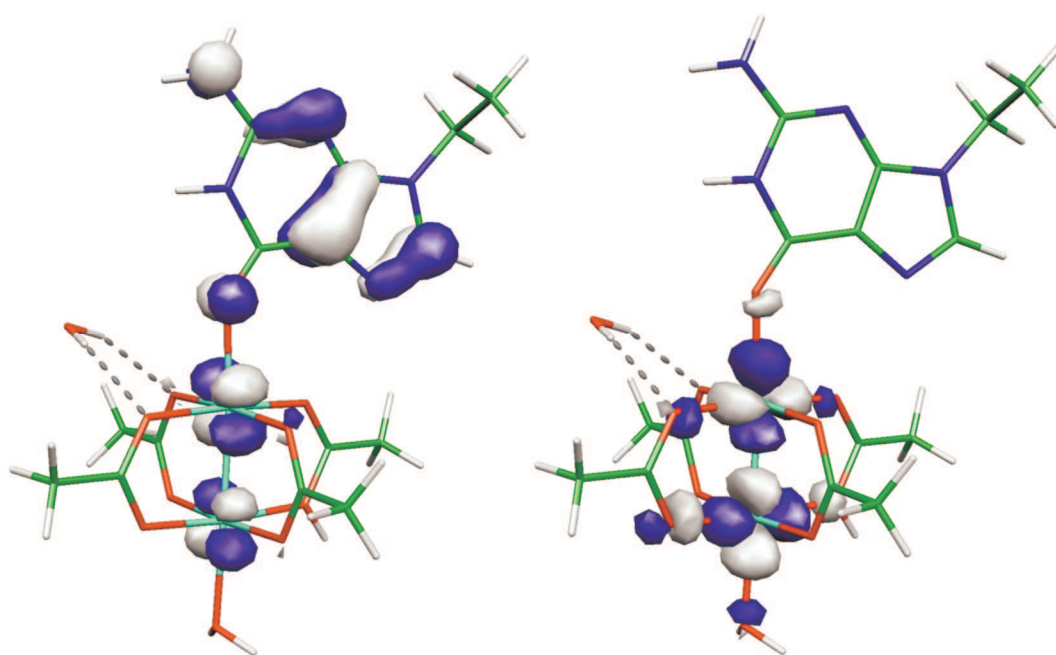


Obrázok 25 - reaktant HOMO a LUMO



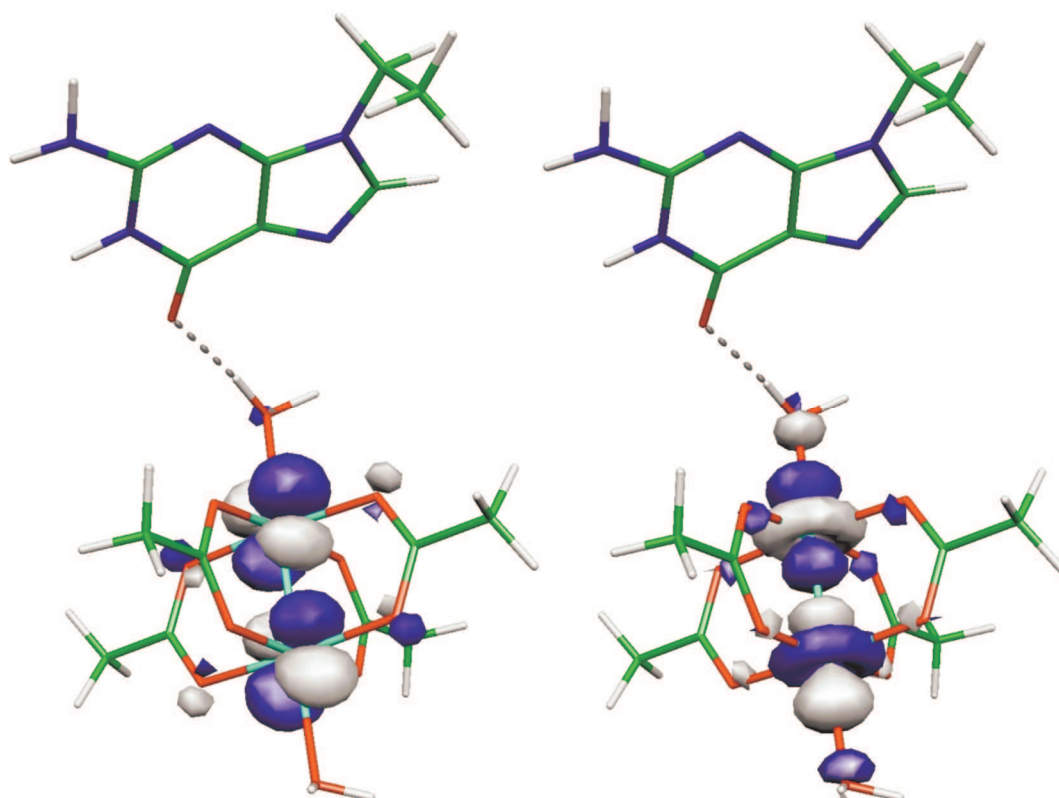


Obrázok 26 – tranzitný stav HOMO a LUMO

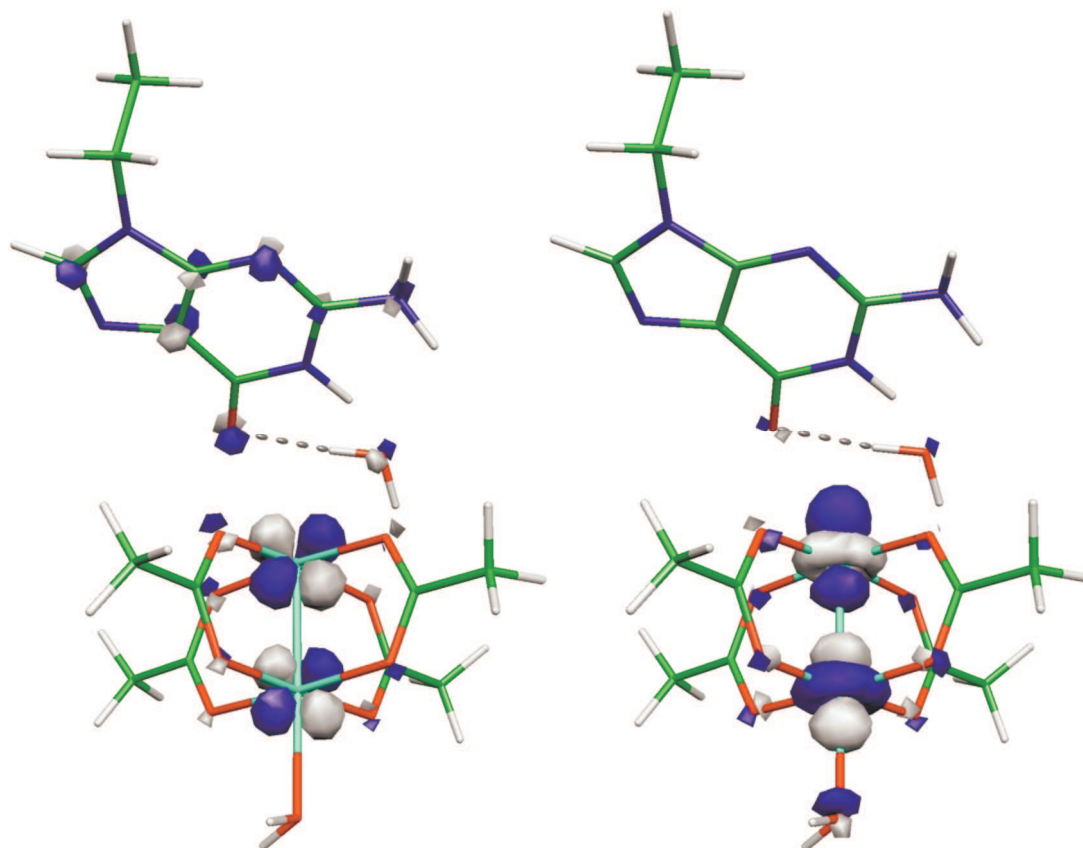


Obrázok 27 - produkt HOMO a LUMO

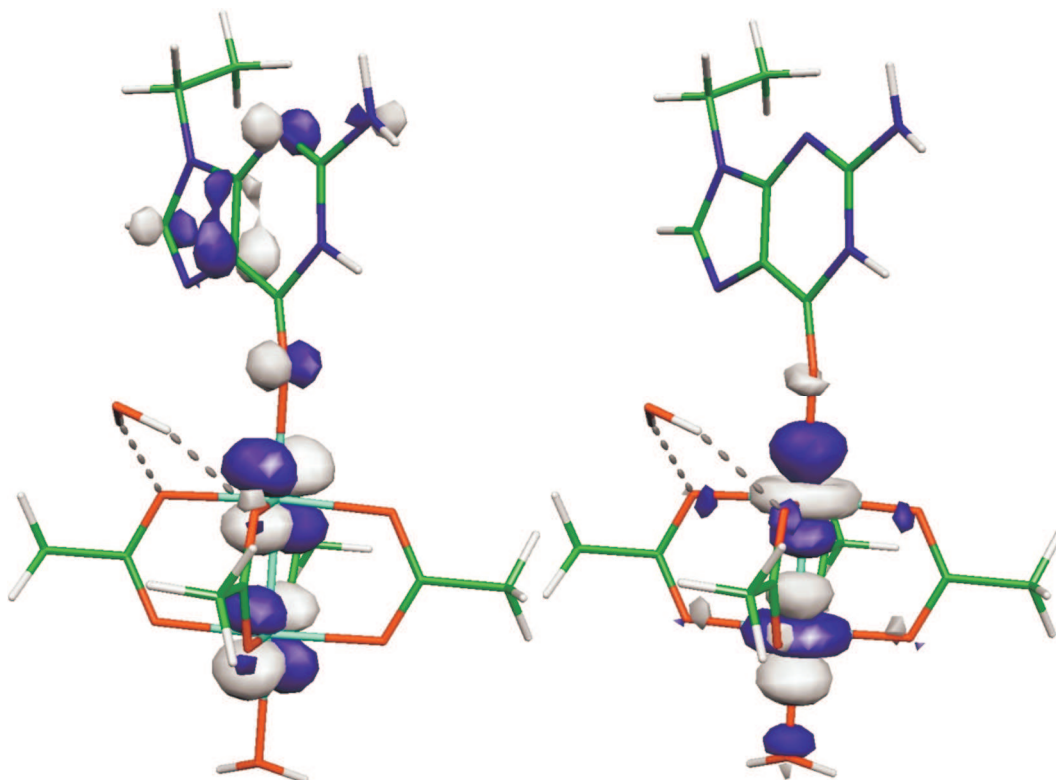
### 8.3.3. Reakcia O(0)



Obrázok 28 - reaktant HOMO a LUMO

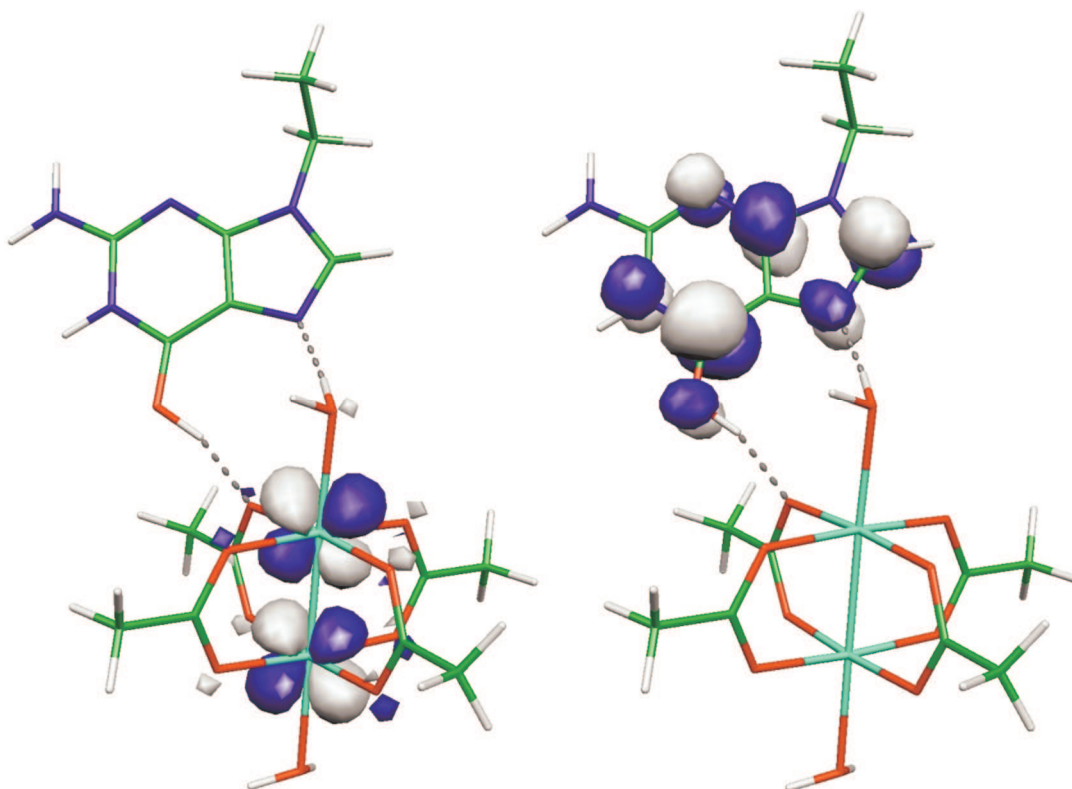


Obrázok 29 - tranzitný stav HOMO a LUMO

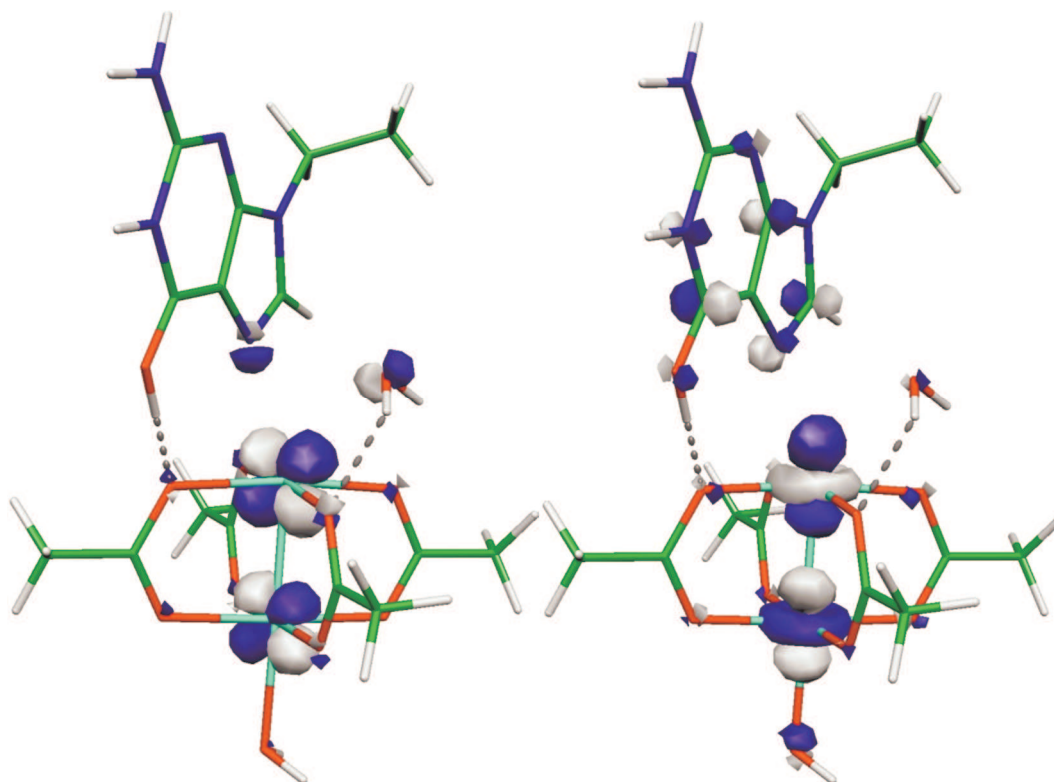


Obrázok 30 - produkt HOMO a LUMO

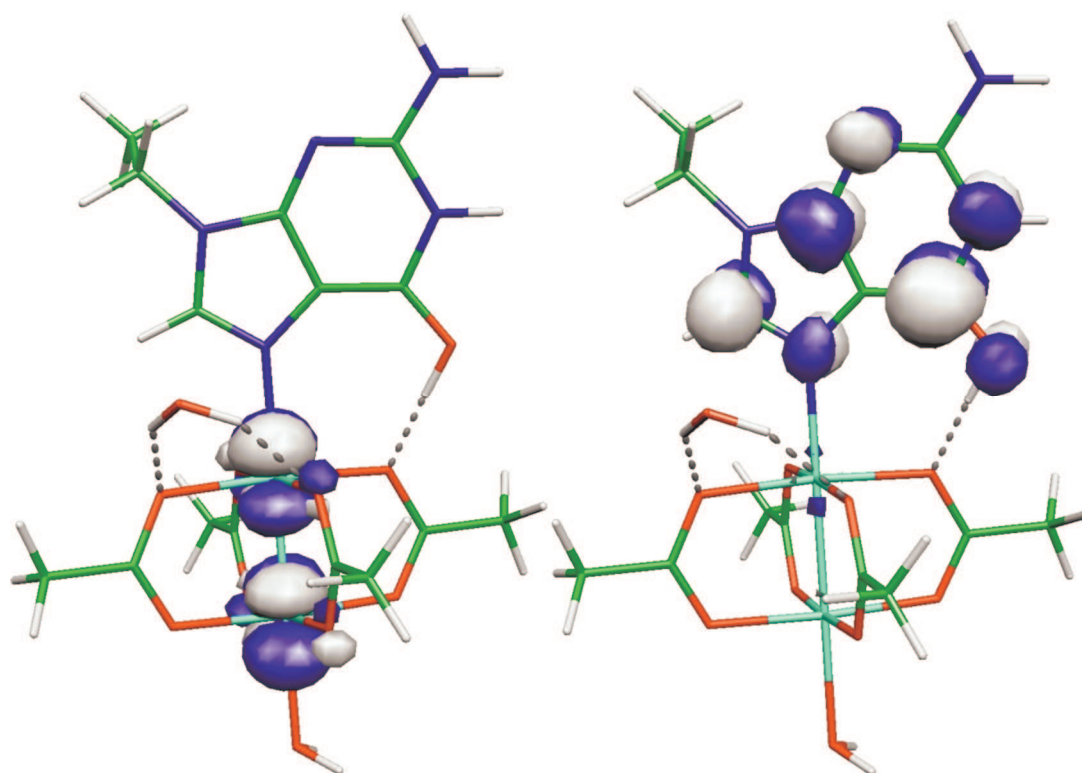
#### 8.3.4. Reakcia N+H(g)



Obrázok 31 - reaktant HOMO a LUMO

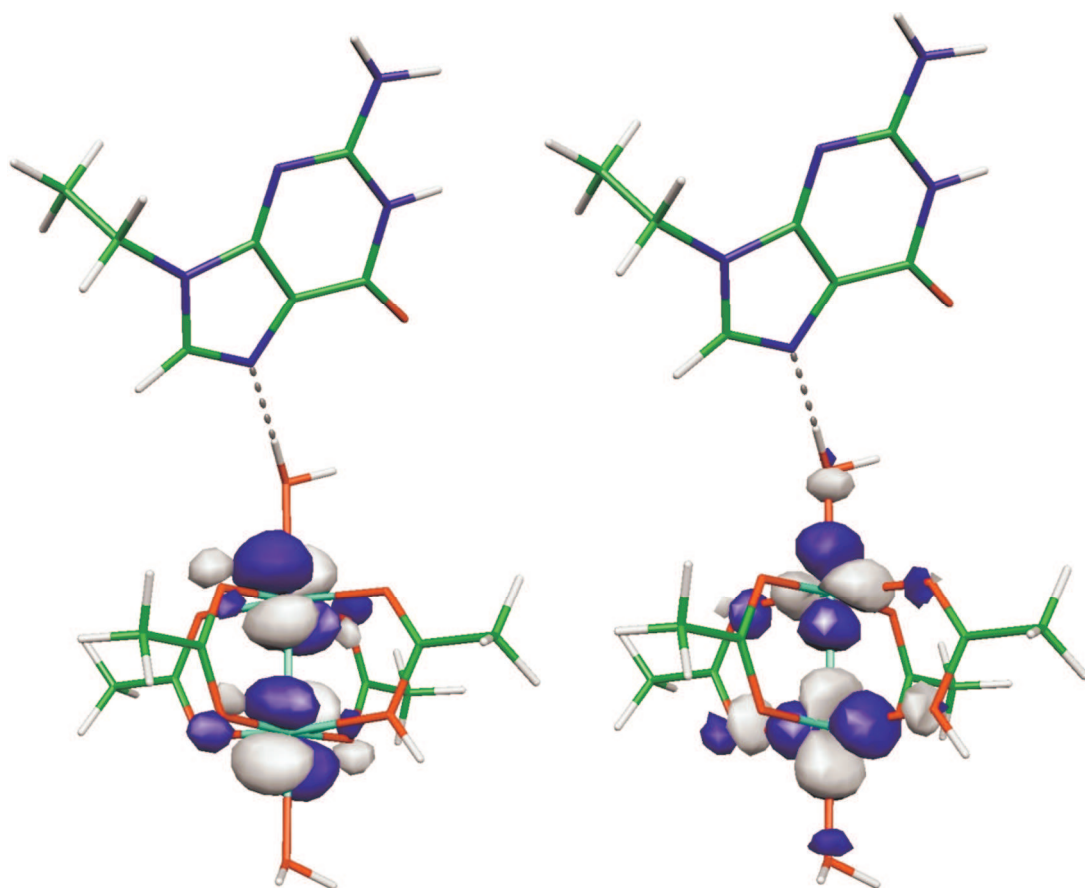


Obrázok 32 – tranzitný stav HOMO a LUMO

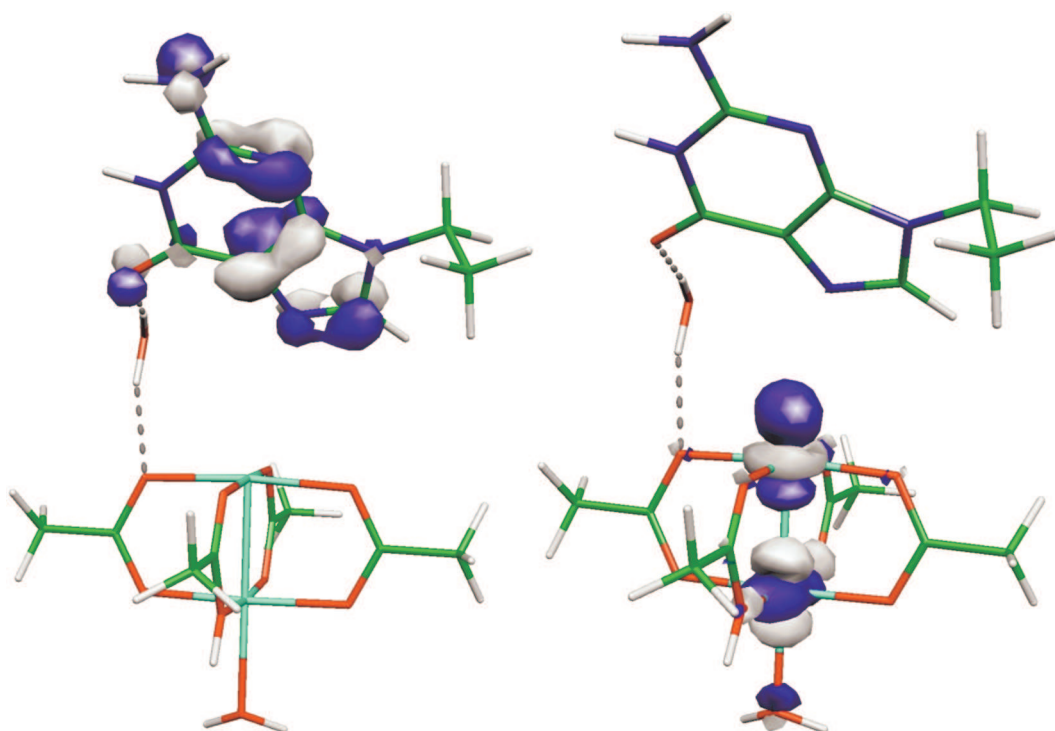


Obrázok 33 - produkt HOMO a LUMO

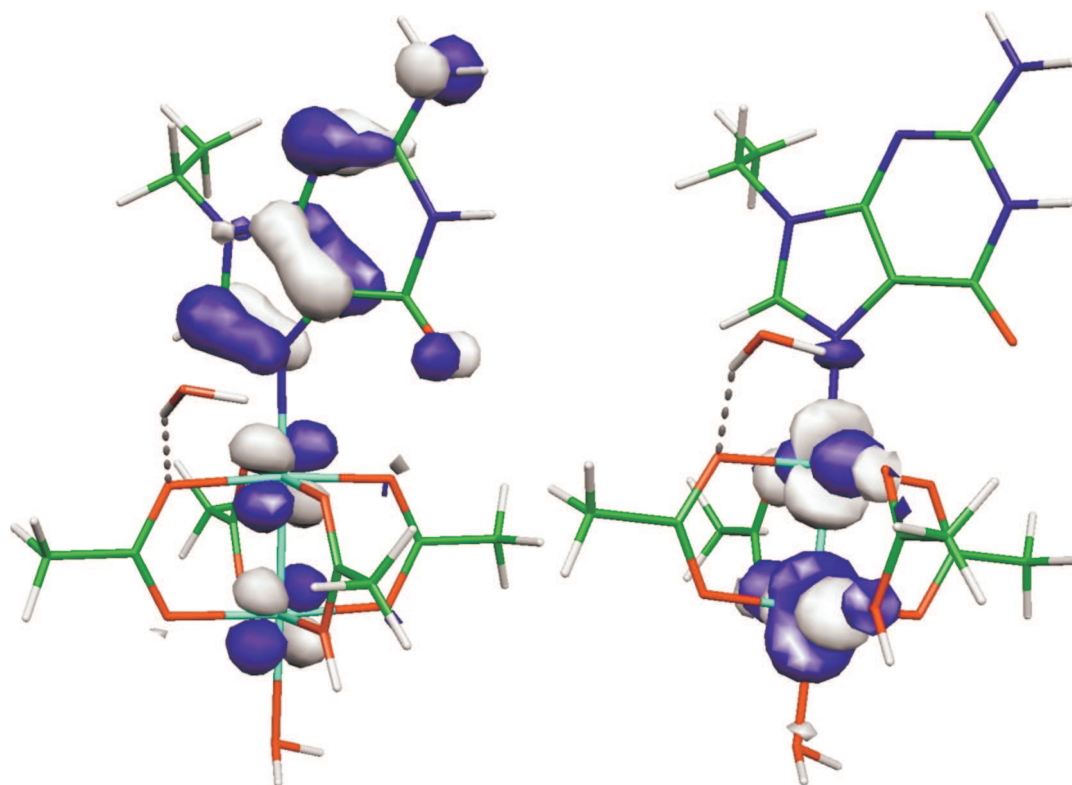
### 8.3.5. Reakcia N+H(pw)



Obrázok 34 - reaktant HOMO a LUMO

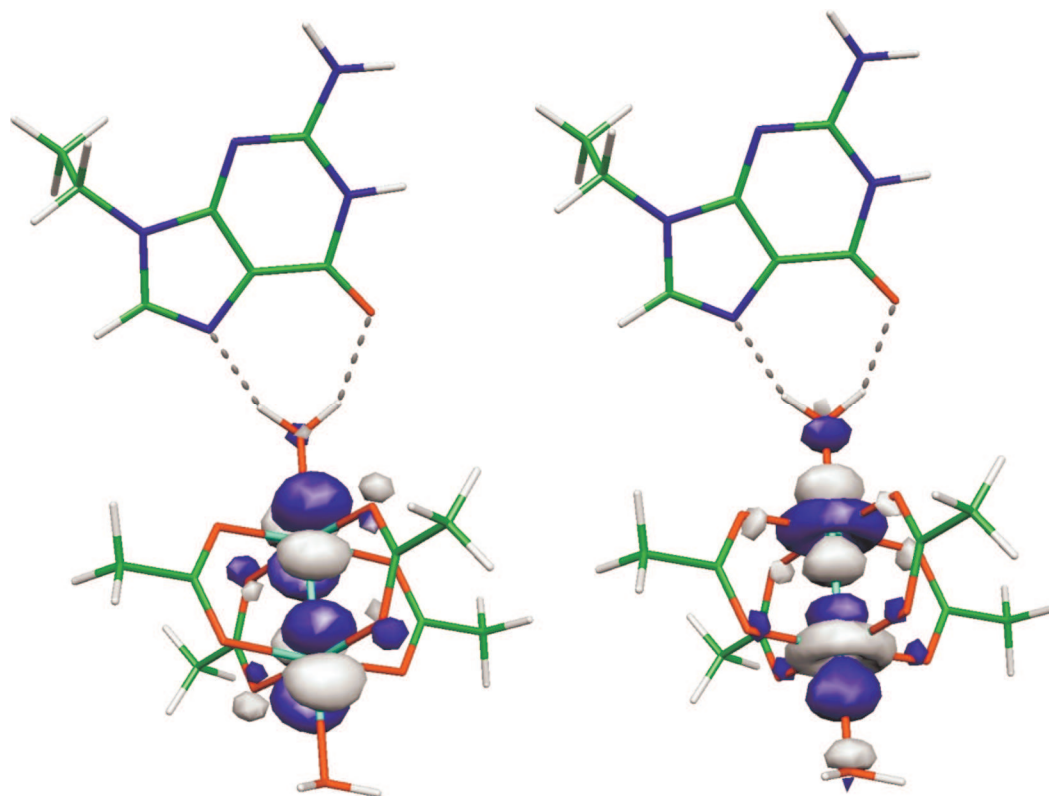


Obrázok 35 – tranzitný stav HOMO a LUMO

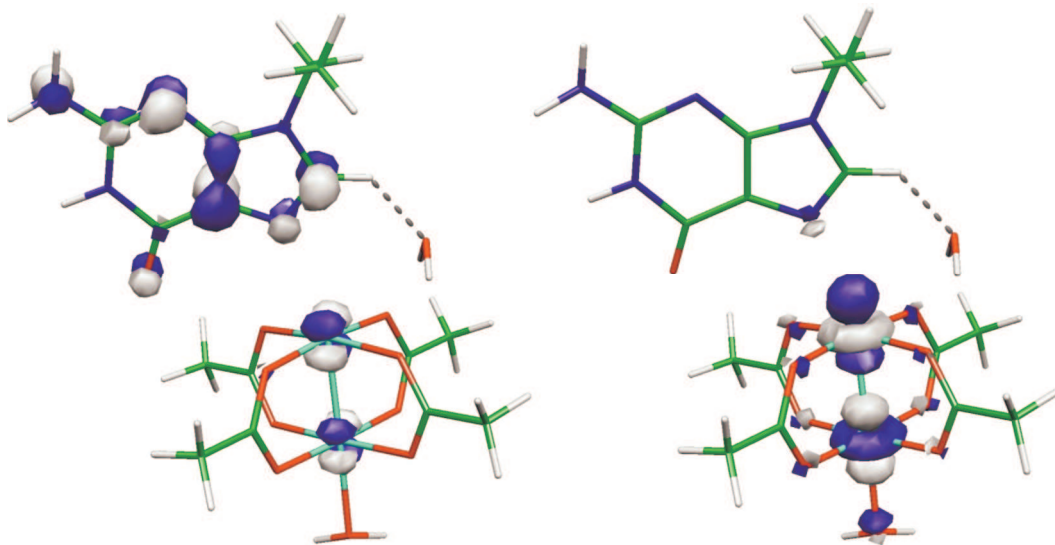


Obrázok 36 - produkt HOMO a LUMO

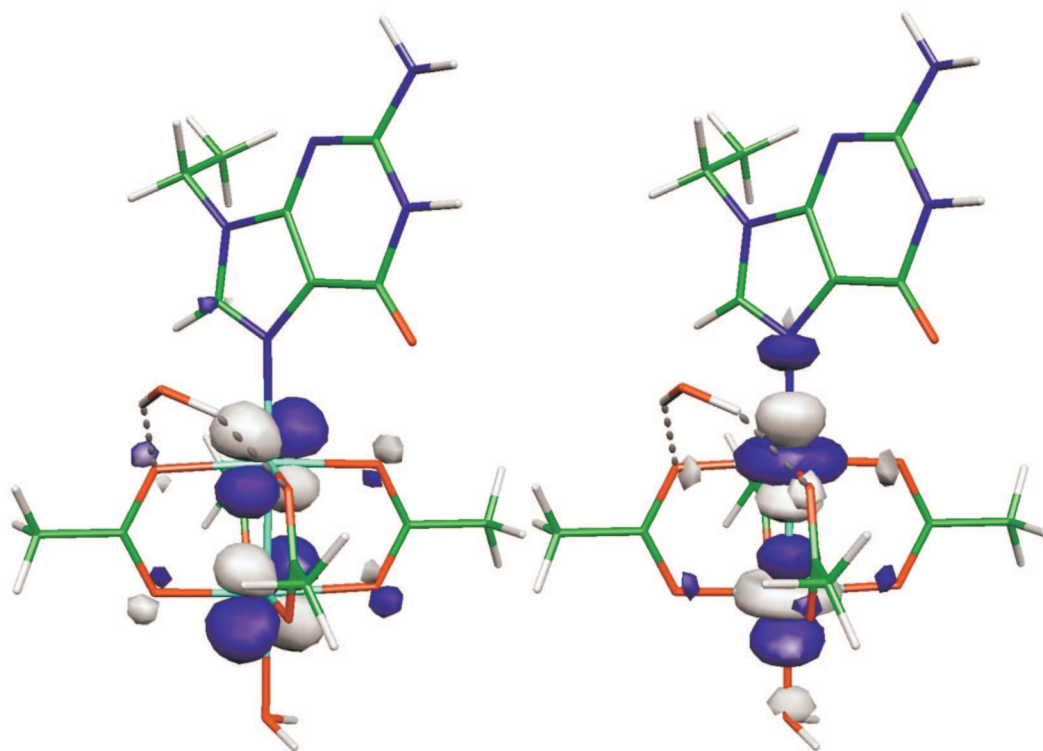
### 8.3.6. Reakcia N(0)



Obrázok 37 - reaktant HOMO a LUMO



Obrázok 38 – tranzitný stav HOMO a LUMO



Obrázok 39 - produkt HOMO a LUMO