

Nekovalentní interakce

Jan Řezáč

UOCHB AV ČR

20. října 2022

- 1 Teorie
- 2 Typy nekovalentních interakcí
- 3 Projevy v chemii
- 4 Výpočty a experiment

Definice

Nekovalentní interakce

Interakce molekul nebo částí molekuly vyjma kovalentní vazby.

- Dříve též "Slabé interakce"
- Van der Waalsovy síly - obecný termín pro interakci nenabitých molekul
- Potenciální energie interakcí - síla je derivace podle souřadnic
- Důležitá je závislost $E(r_{AB})$

Nekovalentní interakce

- Zásadní faktor ovlivňující makroskopické vlastnosti molekulární hmoty
- Stejně důležité jsou interakce v rámci jedné (větší) molekuly

Základní síly

- Které (dvě) elementární působí na elektrony v molekule?

Základní síly - Elektrostatická interakce

- Coulombův zákon

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

- Různé případy:

- Nabité částice
- Dipól a vyšší elektrostatické momenty
- Indukovaný dipól
- Okamžitý indukovaný dipól - Londonova disperze

Základní síly - Pauliho repulze

Základní síly - Pauliho repulze

- těž výměnná interakce (exchange interaction)
- důsledek Pauliho principu (platí pro všechny fermiony)
- (vlnová funkce musí být antisymetrická vzhledem k výměně dvou částic)
- nárůst energie při překryvu orbitalů se stejnými kvantovými čísly
- exponenciální průběh (překryv orbitalů, radiální část exponenciální)
- nemá analogii v klasické mechanice
- silnější než přitažlivé síly, ale krátký dosah

Termodynamika

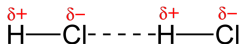
- Zde se zabýváme jen vnitřní (potenciální) energií
- Reálné systémy při nenulové teplotě
 - Ztráta translačních a rotačních stupňů volnosti
 - Mezimolekulové vibrační módy
 - Průměrování přes existující konfigurace
 - Statistické termodynamika

Interakce nabitých částic

- Velmi silná (srovnatelná s kovalentní vazbou)
- Velký vliv prostředí
 - permitivita ϵ
 - specifické interakce s molekulami rozpouštědla

Dipól-dipól

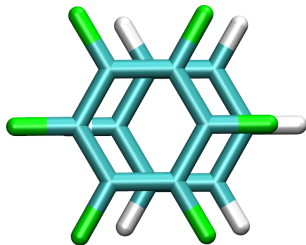
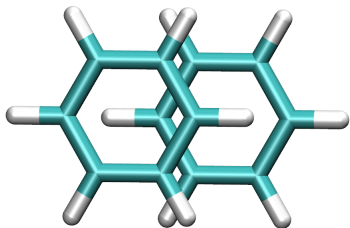
- Neutrální molekuly
- Závisí na orientaci - určuje strukturu
- Závislost na vzdálenosti $1/r^3$
- Nejjednodušší příklad - halogenovodíky



- Keesomovy síly - termodynamický průměr při nenulové teplotě
- Závislost na vzdálenosti $1/r^6$

Multipóly

- Neutrální, symetrické molekuly
- Benzen vs. hexafluorobenzen



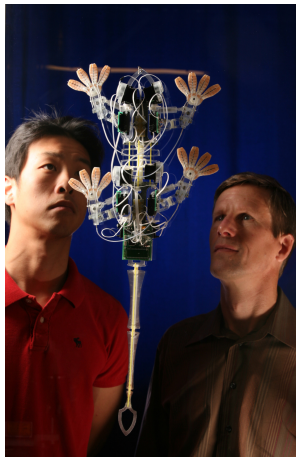
Indukce

- Debyeova síla, polarizace
- Náboj nebo dipól indukuje dipólový moment v molekule která nemusí mít permanentní dipólový moment
- Příklad: FH ... Ar
- Síla interakce závisí na polarizovatelnosti molekuly
- Komplexní vzájemné působení ve složitějších systémech

Jak se gekon udržel na skle?



Jak se gekon udrží na skle?



Londonova disperze

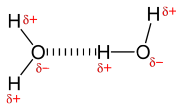
- Interakce okamžitých dipólů při korelovaném pohybu elektronů

$$E = \frac{C_6}{r^6}$$

- Síla interakce závisí na polarizovatelnosti molekul
- Univerzální přitažlivá síla, slabá ale působí všude
- Jediná přitažlivá síla v nepolárních systémech
- 10 kJ/mol benzen, uhlovodíky

Vodíková vazba

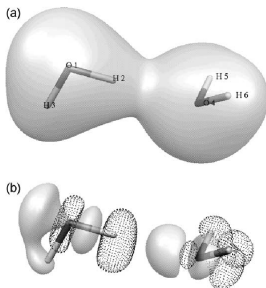
- Specifický typ elektrostatické interakce



- Částečně kovalentní charakter
- Přesun elektronové hustoty z X-H vazebného MO
- Červený posuv ve vibračním spektru
- Dimer vody: 21 kJ/mol
- HF_2^- : 160 kJ/mol

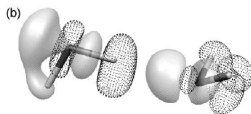
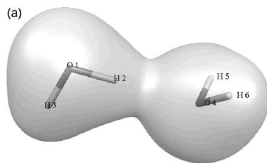
Vodíková vazba – dimer vody

$$\Delta E = 5.02\text{kcal/mol} = 21\text{kJ/mol}$$



Vodíková vazba – dimer vody

$$\Delta E = 5.02 \text{kcal/mol} = 21 \text{kJ/mol}$$



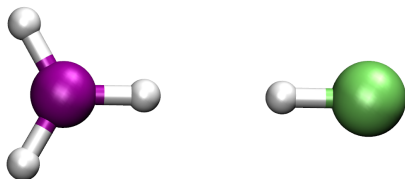
(tečkovaně: hustota nižší)

Vodíková vazba H-H

- Může existovat?

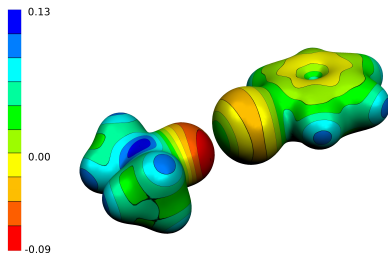
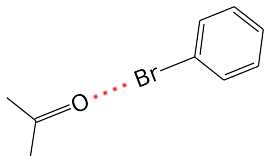
Vodíková vazba H-H

- Může existovat?
- Divodíková vazba
- Vodíková vazba mezi vodíky s kladným a záporným parciálním nábojem
- $\text{BH}_3 - \text{HCl}$: 5 kJ/mol



Halogenová vazba

- Interakce Cl, Br, I s elektronegativními atomy
- Nehomogenní elektronová hustota, σ -díra
- až 20 kJ/mol



Vícečásticové systémy

- Nekovalentní interakce jsou z velké části aditivní
- Jen malé změny elektronové struktury
- Největší rozdíly - polarizace
- Kooperativní efekty

Termodynamika

- Neideální chování

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = kT$$

Termodynamika

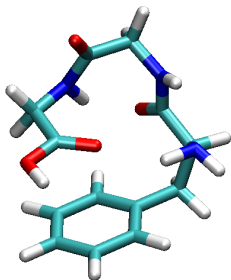
- Neideální chování

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(V - b) = kT$$

- Vyloučený objem b
- Kohezní tlak $\frac{a}{v^2}$
- Statistická termodynamika
 - Konfigurační integrál

Intramolekulární interakce

- Určují a stabilizují konformace flexibilních molekul



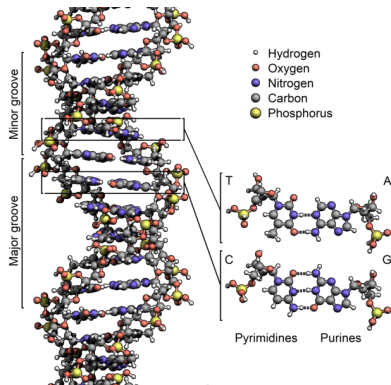
Biochemie

- Struktura DNA

Biochemie

● Struktura DNA

- párování bází - vodíkové vazby
- patrové interakce - disperze

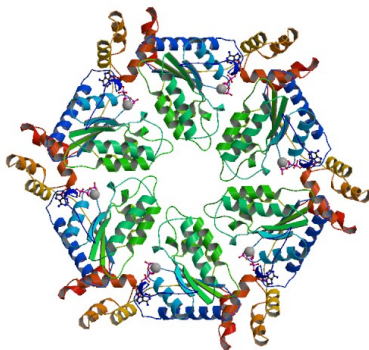


Biochemie

- Struktura proteinů

Biochemie

- Struktura proteinů
 - sekundární struktura - vodíkové vazby
 - další úrovně - různé interakce, disperze důležitá



Biochemie

- Mnoho procesů řízeno nekovalentními procesy
- Proč?

Biochemie

- Mnoho procesů řízeno nekovalentními procesy
- Proč?
- reverzibilní
- stabilní při normální teplotě, ale energeticky nenáročné

Fyzikální chemie

- Molekulové krystaly
- Adsorpce
- Materiály

Experiment

- Přímé studium interakcí není jednoduché
- Vibrační excitace + detekce energie fragmentů
- Nepřímo - změny ve vibračním spektru
- Geometrie - rotační konstanty

Výpočty

- Interakční energie - rozdíl energie komplexu a monomerů

$$\Delta E_{int} = E(AB) - E(A) - E(B)$$

- Deformační energie - změna geometrie monomerů
- Experiment při 0 K - enthalpie, včetně energie nulové vibrace

$$D_0 = \Delta H_{int} = \Delta E_{int} + ZPE$$

- Disperze - jen post-HF metody, nebo empiricky

Výpočty - dekompozice

- Lze získat jednotlivé komponenty:
 - Elektrostatika
 - Výměnná interakce
 - Indukce
 - Disperze
- Umožňuje kategorizaci interakcí