



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció dinamikájának modellezése

Gál Dorina Rebeka

Vegyész mesterszakos hallgató

Témavezetők:

Dr. Papp Dóra

Egyetemi adjunktus

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Szeged

2024

Tartalmi összefoglaló

Dolgozatomban a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakción keresztül vizsgáljuk a nitrogén központú bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós ($\text{S}_{\text{N}}2$) reakciók viselkedését. A tárgyalt reakciótípus részletes dinamikájának tanulmányozása a 20. század végén kezdődött. Kutatócsoportunk 2018 óta foglalkozik N központi atomot tartalmazó $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók modellezésével. A többféle rendszerre elvégzett számítások eredményeinek összehasonlításán keresztül tanulmányozhatjuk, hogy hogyan hatnak a különböző nukleofilek és távozó ionok a reakciók kimenetelére és mechanizmusaira.

Elsődleges célunk egy teljes dimenziós analitikus *ab initio* potenciálisenergia-felület (potential energy surface, PES) fejlesztése volt a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszerre, amelynek segítségével lehetőségünk nyílik az atommagok mozgásának követésére a reakció során. A csoportunkban korábban már feltérképezett stacionárius pontokat újabb szerkezetekkel bővítettük. Ezt követően a PES-en megkerestük a fontosabb stacionárius pontokat és összehasonlítottuk a kapott energia értékeket a megfelelő nagypontosságú *ab initio* energiákkal.

A PES-en futtatott kvázi-klasszikus trajektória (quasi-classical trajectory, QCT) szimulációk segítségével követtük a különböző reakcióutakat. A termékekre számított szórási szögeloszlásból, valamint a termékek belső, illetve relatív translációs energia eloszlásaiból tudtunk következtetni arra, hogy milyen mechanizmusok vannak jelen a reakció során. Emellett a reakció sztereodinamikájának vizsgálatára is volt lehetőség, amely központi kérdés a nem szénközpontú $\text{S}_{\text{N}}2$ folyamatok esetén. Különböző ütközési energiákon vizsgálva a reakciót azt találtuk, hogy 40 kcal/mol alatti energiák esetén az $\text{S}_{\text{N}}2$ szinte egyeduralkodó, magasabb energiákon viszont egyéb reakciótípusok is megjelennek (pl.: proton-transzfer).

Kulcsszavak: nitrogén központ, bimolekuláris nukleofil szubsztitúció, kémiai reakció, reakciódinamika, nukleofil, távozó ion, átmeneti állapot, kvázi-klasszikus szimuláció

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi összefoglaló.....	5
3. Célkitűzések	10
4. Elméleti módszerek leírása	11
4.1 Hartree–Fock módszer.....	12
4.2 Bázisfüggvények és bázisok	13
4.3 Korrelációs módszerek.....	14
4.4 Potenciálisenergia-felület (PES) fejlesztés.....	15
4.5 Reakciódinamika elemzés	18
5. Az eredmények bemutatása és értelmezése.....	21
6. Összefoglalás	32
7. Köszönetnyilvánítás	33
8. Rövidítések jegyzéke	34
9. Irodalomjegyzék	35

1. Bevezetés

A számítógépek megjelenése és az informatika fejlődése számos új lehetőséget kínált a 20. század tudósainak. A különböző, egyre bonyolultabbá váló algoritmusok segítségével olyan matematikai problémák váltak megoldhatóvá, amelyek korábban nagy kihívást jelentettek. A tudásvágy és az igények növekedésével felmerülő új tudományos problémák megoldásához többé már nem volt elegendő egy papír és egy ceruza. A számítástechnika és az újonnan megjelenő, egyre fejlettebb programok által nyújtott lehetőségek tehát alapjaiban véve változtatták meg a természettudományos gondolkodásmódot, így a kémia tudományát is.

A számítási kémia megjelenésével és fejlődésével, elérhetővé váltak olyan új módszerek, melyekkel atomi szinten lehetséges egy adott kémiai reakció követése. A kísérleti technológia lehetővé teszi, hogy két atom vagy molekula különböző energiával történő ütköztetése során detektálják a termékeket, és következtetéseket vonjanak le a reakció mechanizmusairól kapcsolatban. A számítógépes szimulációk segítségével, ezen felül, modellezhetővé válnak azok az átmeneti állapot szerkezetek is, melyeket rövid élettartamuk miatt a jelenleg rendelkezésre álló kísérleti eszközökkel nagyon nehéz kimérni. Emellett az elmélet pontos információkat szolgáltat az atommagok elhelyezkedéséről és a különböző szerkezetek kötés- és energiaviszonyairól is a reakciók egyes lépéseiben.

A kvantumkémia megjelenésének kezdeti szakaszán viszonylag egyszerű, kevés atomot tartalmazó rendszereket vizsgáltak, amelyek leírása nem igényelt túlzottan összetett matematikai műveleteket. Heitler és London 1927-ben megjelent, hidrogénmolekula tanulmányozásáról szóló publikációja volt az egyik első kvantumkémiai kutatási eredményeket leíró közlemény [1]. A számítási kapacitás növekedésével, a kutatók figyelme az egyre nagyobb, vagyis több atomot tartalmazó, bonyolultabb elektronszerkezettel rendelkező rendszerek vizsgálata felé fordult.

A kémiai reakciók részletes dinamikai vizsgálatához első lépésként alkotnunk kell egy többdimenziós függvényt, amely helyesen írja le a kiválasztott rendszer elektronikus energiáját (és a magok közötti tasztást). Ez az ún. potenciálisenergia-felület (potential energy surface, PES) rögzített magkonfiguráció mellett megadja a rendszer potenciális energiáját. A reakciódinamikai szimulációk során a magokat mozgató erőt ennek a potenciális energiának a negatív gradiense fogja szolgáltatni, így a potenciálisenergia-felület lehetővé teszi a dinamika szimulációk elvégzését, melyek segítségével modellezhetővé válik az atommagok mozgása a kémiai reakciók során. A kapott reakciódinamikai eredmények elemzését követően pontos

képet kaphatunk a különböző reakciócsatornák valószínűségéről, a reakcióutak lejátszódásról, vagy a termékek translációs és belső energia eloszlásáról. A számítási eredmények részletes elemzésével következtethetünk a kiválasztott kémia reakció mechanizmusaira és sztereodinamikájára is.

Dolgozatomban a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció dinamikájának részletes elemzése során nyert eredményeket ismertetem. Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókat szén centrumú rendszerek esetében már széles körben tanulmányozták. Kutatócsoportunkban korábban már foglalkoztak N központi atomot tartalmazó rendszerek vizsgálatával, így lehetőségünk lesz az eredmények összevetésére, különböző $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók viselkedésének összehasonlítására, kiemelt figyelmet fordítva a központi atom, a nukleofil és a távozó csoport befolyásoló hatására.

2. Irodalmi összefoglaló

A kvantumkémiai kutatások kezdetén a vizsgálatok mindössze néhány elektront tartalmazó rendszerekre korlátozódtak, és ezek leírása is igen bonyolult egyenletekre vezetett. Heitler és London publikációja igazán előre mutatónak számított a maga idejében [1]. A hidrogén molekuláról szóló tanulmányuk 1927-es megjelenését követően egyre több kutatócsoport kezdett el egyszerűbb, kismolekulás rendszereket vizsgálni, így a témával kapcsolatos tudományos közlemények száma is növekedett. A 20. század végére már sikeresen tanulmányozták a különböző atomok (például H vagy F) hidrogén molekulával való reakcióit [2, 3, 4]. A számításhoz kémia megjelenése előtt izotóp helyettesítéses technológia segítségével vizsgálták az atomok átrendeződését a reakciót követően, ezáltal a megegyező anyagi minőségű atomok is megkülönböztethetővé váltak [5]. A 21. század elejére a kutatók már eljutottak több molekulát tartalmazó rendszerek leírásához is. Kiemelten tanulmányozták a vízmolekula, a metán vagy a különböző metil-halogenidek reakcióit [6, 7, 8].

A kémiai reakciók követéséhez szükség van egyrészt a molekulákat alkotó elektronok, másrészt az atommagok leírására is. Az elektronok leírására a kvantumkémia módszereit használjuk. A sokkal nehezebb atommagok mozgása azonban jó közelítéssel írható le a klasszikus mechanika segítségével is. A kvantumkémia alapegyenletének, az elektronok Schrödinger-egyenletének megoldása során a fő kihívást az elektronok összehangolt mozgását leíró tag kezelése jelenti, így több atomos, bonyolultabb rendszerek esetén különböző numerikus számítási módszereket kell alkalmaznunk. Könnyű belátni, hogy a kvantumkémiai kutatások előrehaladása tehát szoros összefüggésben van a számítástechnika fejlődésével. Az informatika fellendülése az egyre nagyobb számítási igényű műveletek elvégzésével lehetővé tette az elméleti kémiai kutatások fellendülését a 20. század második felétől számítva egészen napjainkig. A jelenleg rendelkezésre álló technológia segítségével akár 10-15 atomos rendszerek nagypontosságú elektronszerkezeti leírása is lehetséges [9].

A fejlett számítógépes programok által megteremtett lehetőségeket kihasználva a kutatók figyelme a szerves kémiában előforduló egyik legfontosabb reakciótípus felé fordult. A kiindulási anyag és a termék szerkezetének összehasonlításával a szerves kémia négy nagy reakciócsaládot különböztet meg, ezek egyike a szubsztitúció (a másik három az addíció, elimináció és izomerizáció), mely a támadó ágenszt tekintve elektrofil vagy nukleofil lehet. Gyakoribb a nukleofil szubsztitúció, amely során egy elektron többlettel rendelkező részecske (X^-) reagál egy poláris CH_3Y ($X, Y = F, Cl, Br, I, OH, CN$ stb.) típusú molekulával, oly módon, hogy a molekulában lévő elektronhiányos helyet támadja. A reakció eredményeképpen a CH_3Y

molekuláról heterolitikus kötéshasadást követően Y^- távozik egy CH_3X típusú termék képződése mellett. A reakciókban molekularitás szerint is különbséget tehetünk. Bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós (S_N2) reakciók során a sebességmeghatározó lépésben mind a reaktáns mind a szubsztrátum részt vesz, vagyis a reakció sebességét mindkét részecske koncentrációja befolyásolja. A leggyakoribb esetben egy sztereospecifikus reakciómechanizmus, az ún. Walden-inverzió játszódik le szén-centrumú S_N2 reakciók esetén, amely során a nukleofil hátulról (az Y távozó csoporttal ellentétes irányból) támadja a CH_3Y molekulát, majd a központi szénatom körül megfordul a konfiguráció [10].

Tekintve az S_N2 reakciók kiemelkedően fontos szerves kémiai szerepét, nem meglepő, hogy Hughes és Ingold már 1937-ben leírták a reakció egyik mechanizmusát [11]. A technológia fejlődésével a későbbiek során elektronszerkezet számító módszerek segítségével Ishida és munkatársai alátámasztották az általuk a reakció menetéről alkotott képet [12]. Jóval később, 2016-ban jelent meg Jing Xie és William L. Hase „Rethinking the S_N2 reaction”, vagyis „Újragondolni az S_N2 reakciót” címet viselő összefoglaló publikációja a Science magazinban, amelyben Hughes és Ingold eredményei mentén elindulva tárgyalták az S_N2 reakciókat a 21. századi új eredmények tükrében [13], kiemelve többek között a csoportunk által 2015-ben felfedezett dupla inverziós mechanizmust is [14]. Azt találták, hogy az S_N2 reakciók új számítási módszerekkel felfedezett mechanizmusai komplexebb dinamikát mutatnak, mint azt korábban gondolták. Megállapították, hogy amennyiben megváltoztatjuk a reakció körülményeit vagy más támadó ágenszt alkalmazunk, a reakció számos különböző mechanizmuson keresztül végbemehet. Kialakulhat példának okáért előlről-támadásos vagy ion-dipólus komplex, illetve lejátszódhat a szén centrumú S_N2 reakciók ma már jól ismert esete, a dupla-inverzió.

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciókra jellemző dupla-inverziót először 2015-ben írták le [14]. A felfedezés Czákó Gábor és Szabó István nevéhez köthető, akik a $F^- + CH_3Cl$ rendszer reakciódinamikájának tanulmányozása során figyeltek fel az akkor még ismeretlen mechanizmusra. Az ún. hátulról-támadásos (Walden) inverzió és az ún. előlről-támadásos retenció már ekkor is ismert volt, azonban a PES-en elvégzett dinamika szimulációk feltárták a dupla-inverzió jelenlétét is. Az újonnan megfigyelt mechanizmus egy proton absztrakció által kiváltott inverzióval kezdődik, melynek eredménye a vizsgált rendszer esetén egy $FH \cdots CH_2Cl^-$ átmeneti állapot, majd a proton C atomra történő visszakerülését követi egy második inverzió, a tradicionális Walden átalakulás, amely a $[F \cdots CH_3 \cdots Cl]^-$ szerkezetű

átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Publikációjukban arra is kitérnek, hogy a dupla-inverziós mechanizmus a retenciónál alacsonyabb energiájú reakcióutat nyit meg.

A különböző metil-halogenidek halogén ionokkal adott reakciói a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció iskolapéldájának tekinthetők, azonban 2015-ben kiderült, hogy a dinamikájuk összetettebb, mint azt korábban gondolták. Az új felfedezésüket követően Czakó Gábor és Szabó István az $X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] rendszerek vizsgálatával folytatták kutatómunkájukat [15]. Számításaik során kiderítették, hogy a dupla-inverzió minden esetben fontos szerepet játszik a reakciókban, így az S_N2 reakciók általános mechanizmusának tekinthető.

Már korábban is ismert volt, hogy az S_N2 reakciók reaktivitását befolyásolja a nukleofil és a távozó csoport. Czakó Gábor és Roland Wester kutatócsoportjainak együttműködéséből született egy publikáció, amelyben mind kísérleti mind elméleti oldalról megvizsgálták a távozó csoport reakciódinamikára gyakorolt befolyásoló hatását, gáz fázisú C-centrumú S_N2 reakciók esetén [16]. Az általuk vizsgált rendszerek a $F^- + CH_3Cl$ és $F^- + CH_3I$, melyek kizárólag a távozó ionban különböznek egymástól. Az összehasonlítás során keresztezett molekulásugár kísérleteket és dinamika szimulációkat végeztek. Az eredmények azt mutatták, hogy a kapott átmeneti állapot szerkezetek és a reakciók energiaviszonyai nagyon hasonlóak, azonban a reakciódinamikában jelentős eltérések mutatkoznak. A különbségek fő oka ebben az esetben a Cl és a I atom tömegkülönbsége mellett sokkal inkább a reaktánsok komplexeinek eltérő elrendeződése és stabilitása volt. Összességében tehát azt találták, hogy a távozó csoport az S_N2 reakciók reaktivitása mellett a reakciódinamikára is hatással van.

Az eddig feldolgozott szakirodalom már széles körben megvizsgálta a szén központú S_N2 reakciók viselkedését, jellegzetességeit. Tekintettel arra, hogy a központi atom lecserélése várhatóan jelentősen megváltoztatja a reakció menetét, és a dupla-inverziós mechanizmusból kiindulva feltételezhetjük, hogy a sztereodinamikáját is, érdekesnek bizonyulhatnak a széntől eltérő központi atomot tartalmazó rendszereken történő reakciódinamikai vizsgálatok.

2001-ben Gareyev gázfázisban elvégzett kísérleti mérések segítségével vizsgálta a klóramin reakcióját különböző nukleofil támadó ágenseket (pl.: OH^- , F^- , Cl^- , HS^-) alkalmazva [17]. Mérései során kémiai ionizáció alkalmazásával előállított ionokat ütköztetett gázfázisú klóraminnal, és tömegspektrometriás módszer segítségével detektálta a termékeket. Az eredmények egyértelműen azt mutatták, hogy a klóramin esetén vizsgált S_N2 reakciók gyorsabban játszódnak le, mint azt a C-centrumú analóggal (CH_3Cl) elvégzett kísérletek esetén

tapasztalták. Nitrogén központú bimolekuláris nukleofil szubsztitúció esetén majdnem minden ütközés reakciót eredményezett. Erősen bázikus nukleofilek alkalmazása mellett (pl.: OH^-) megfigyelték, hogy a proton-transzfer kompetitív az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókkal szemben. A korábban elvégzett kísérleti vizsgálatok pedig feltártak egy ionpáron keresztül vezető alternatív útvonalat is [18]. Kimutatták, hogy a reaktánsokból ionpár képzéssel kialakuló, töltéssel rendelkező köztitermékben a parciális töltések helyett effektív töltések alakulnak ki, ezáltal a nukleofil támadása kedvezményezettebbé válik.

Korábban már kimutatták, hogy az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók reaktivitását jelentősen befolyásolja a nukleofil jellege, illetve a távozó csoport is. Yi Ren és Hua-jie Zhu 2004-ben megjelent publikációjukban részletesen vizsgálták a távozó csoportként és nukleofilként halogéneket tartalmazó gázfázisú rendszereket elméleti módszerekkel [19]. Azt találták, hogy a reakciók során bekövetkező komplexképződést, jelentősen befolyásolja a rendszerben előforduló halogén atom elektronegativitása. Továbbá kinetikai és termodinamikai vizsgálatok alapján előrejelezték, hogy a nukleofil jelleg $\text{I}^- \rightarrow \text{F}^-$ irányba növekszik, míg a távozó csoport esetén éppen a fordított tendencia érvényesül, vagyis a halogén atomok közül a jód minősül a legjobb távozó csoportnak.

Czakó Gábor kutatócsoportja 2018 óta foglalkozik nitrogén központi atomot tartalmazó $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók dinamikájának számítások útján végzett vizsgálatával. A kísérleti vizsgálatok eredményei mentén elindulva, kezdetben nagy pontosságú kvantumkémiai feltérképezést végeztek az $\text{X}^- + \text{NH}_2\text{Y}$ [$\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] rendszerek esetén, a későbbi reakciódinamikai számítások kezdeti lépéseként [20]. Két fő reakcióútvonalat vizsgáltak: bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (termékek: $\text{Y}^- + \text{NH}_2\text{X}$) és proton-transzfer (termékek: $\text{HX} + \text{NH}_2\text{Y}^-$). A Hajdú Bálint által feltérképezett stacionárius pontok segítségével kialakított kezdeti pontkészlet felhasználásával, Papp Dóra 2021-ben megjelent publikációjában teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felület fejlesztése mellett részletesen tanulmányozta a $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ rendszer dinamikáját [21]. A számítások egy egészen addig ismeretlen, ún. multiinverziós mechanizmust tártak fel, mely a C-centrumon megfigyelt dupla-inverzió analógjának tekinthető, viszont a fenti N-centrumú reakcióban az uralkodó mechanizmus. A multiinverziót egy H-kötés kialakulása indítja el, majd a H-kötéses $[\text{HF} \cdots \text{NHCl}]^-$ komplexen és az ehhez tartozó átmeneti állapoton keresztül történő többszöri konfiguráció változás következtében megszűnik a C-centrumú $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén megszokott sztereospecifitás. A többszörös inverzió nem csak a reaktáns-, de a termékoldalon is bekövetkezik hasonló H-kötéses szerkezeteken keresztül, így még inkább aláásva a sztereospecifitást. A magasabb ütközési energiák mellett végzett dinamika

szimulációkból az derült ki, hogy az ütközési energia növelésével az S_N2 reakcióval szemben a proton-transzfer fog dominálni, amely ezen esetben a $HF + NH_4Cl$ termékeket eredményezi. Kutatócsoportunkban hasonló kutatások folynak az $F^- + NH_2I$ reakcióra is [22], amely jó összehasonlítási alapot jelent a jelenleg a dolgozat tárgyát képező rendszerrel kapcsolatban.

2023-ban Czakó Gábor kutatócsoportja a központi atomként foszfort tartalmazó S_N2 reakciók dinamikáját is elkezdte vizsgálni [23]. Ezt megelőzően még sohasem vizsgáltak P-centrumú S_N2 reakciókat, hiszen ezen mérések kísérleti úton történő kivitelezése meglehetősen bonyolult és veszélyes feladat. A vizsgálat tárgyát képező $F^- + PH_2Cl$ rendszer lehetőséget biztosított a központi atom hatásának tanulmányozására a kutatócsoport által a korábbi években már vizsgált $F^- + CH_3Cl$ és $F^- + NH_2Cl$ reakciókkal való összehasonlítás útján. Az eredmények azt mutatják, hogy a $F^- + PH_2Cl$ esetben az S_N2 reakcióút, a C-centrumú rendszerekhez hasonlóan, mutat valamekkora sztereospecifitást és indirekt reakcióhoz vezet. A H-kötéses reaktáns- és termékkomplexekhez képest rendkívül mély energiájú Walden-inverziós völgy miatt a rendszer, a N-centrumú analógjával ellentétben, csak kisebb mértékben mutatja a multiinverziós mechanizmust. Összességében tehát elmondható, hogy a központi atom hatás jelentősen befolyásolja az S_N2 reakciók sztereodinamikáját.

A korábban elvégzett kutatásoknak köszönhetően tehát részletes eredményeket találunk a C-centrumú reakciók kísérleti úton és elméleti számítások segítségével végzett vizsgálatáról. A nitrogén központú reaktánsok, mint például a klóramin vagy jódamin, igen bomlékony és mérgező vegyületek, így kísérleti méréseket csak korlátozott számban végeztek velük kapcsolatban. A jelen dolgozat tárgyát képező $Cl^- + NH_2I$ rendszer jó kiindulási alapot jelent a nitrogén központú S_N2 reakciók további vizsgálatára, különös tekintettel a nukleofil hatására, részletes reakciódinamikai számítások útján. Kutatócsoportunk korábbi, $F^- + NH_2Cl$ és $F^- + NH_2I$ reakciók esetén kapott eredményeivel összevetve megvizsgálhatjuk, hogy a központi atom megváltoztatása nélkül, kizárólag a nukleofil és a távozó csoport lecserélése miként hat a reakciódinamikára és a reaktivásra.

3. Célkitűzések

A jelen dolgozatban a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció részletes dinamikai modellezése során kapott eredményeket ismertetjük. A szerves kémiában előforduló egyik legfontosabb reakciótípus a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció. A számítási módszerek fejlődésével és számítógépek kapacitásának növekedésével a 20. század végére lehetőség nyílt az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók vizsgálatára az elméleti kémia módszereivel. Korábban már széles körben tanulmányozták a szén centrumú rendszereket, azonban érdekesnek bizonyulnak azok a számítások is, melyek N központi atomot tartalmazó $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókat vizsgálnak, hiszen ez megváltoztatja a rendszer reakciódinamikai viselkedését, amelynek különösképpen a sztereodinamika esetén van jelentősége.

A reakció tanulmányozása során elsődleges célunk egy teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felület (potential energy surface, PES) fejlesztése a kiválasztott rendszerre. Kutatócsoportunkban korábban már feltérképezték a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakcióhoz kapcsolódó reaktánsok és termékek, fontosabb átmeneti állapotok és komplexek szerkezeteit. Részletesebb kezdeti pontkészletből indítva a számításokat jobb minőségű PES érhető el, így célunk a korábban már megkeresett stacionárius pontok újabb szerkezetekkel való bővítése, ezáltal a kezdeti pontkészlet növelése. A PES fejlesztés a kutatócsoportunk által kidolgozott ROBOSURFER program segítségével történik [24]. Az elkészült potenciálisenergia-felületen megkeressük a fontosabb stacionárius pontokat, ezt követően pedig összehasonlítjuk a nagy pontosságú elektronszerkezet-számítások során kapott energia értékeket a megfelelő PES energiákkal.

Ezután kvázi-klasszikus trajektória (quasi-classical trajectory, QCT) szimulációk elvégzésével vizsgáljuk a reakció részletes dinamikáját, kiemelt figyelmet fordítva a sztereodinamikára, amely a nitrogén központi atomot tartalmazó rendszereknél különösen érdekes eredményeket hozhat. A különböző ütközési energiákon elvégzett vizsgálatok eredményei elsősorban a nukleofil és a távozó csoport hatására világítanak rá az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók során. Számításainkkal pontos képet adunk majd a reakcióvalószínűségek, támadási- és szórási szög eloszlások, valamint a reakció hatáskeresztmetszetek alakulásáról. További céljaink közé tartozik, kutatócsoportunk korábbi eredményeinek felhasználásával, különböző $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók összehasonlító elemzése, kiemelt figyelmet fordítva a központi atom, a nukleofil és a távozó csoport befolyásoló hatására.

4. Elméleti módszerek leírása

A természettudományokkal foglalkozó kutatók célja már a korai időkben is az volt, hogy a matematika eszköztárának felhasználásával minél pontosabban írják le az őket körülvevő világot. A klasszikus mechanika atyja Isaac Newton volt. Az általa megalkotott alaptörvények a mozgást végző hétköznapi testek leírására alkalmasnak bizonyultak, azonban az elektronokhoz hasonlóan kis tömegű részecskék leírásához egy egészen a 20. század elejéig ismeretlen terület, a kvantummechanika megjelenésére volt szükség.

Tekintve, hogy egy kémiai reakció során, az atommagok mozgása mellett a rendszerben átrendeződő vegyértékelektronok leírása is a célunk, első lépésként az elektronok mozgását próbálták meg minél pontosabban modellezni. Erwin Schrödinger dolgozta ki a nemrelativisztikus kvantummechanika alapegyenletét, melyet időfüggő Schrödinger-egyenletnek nevezünk. Ebből kiindulva később Paul Dirac írta le a relativisztikusan helyes alapegyenletet, melyet Dirac-egyenletként ismerünk. Jelen dolgozatban a számításainkat nemrelativisztikus közelítésben és stacionárius, vagyis időben állandó rendszerekre végezzük el, így a teljes energiát az időfüggetlen Schrödinger-egyenletről kaphatjuk meg, melynek alakja a következő:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

ahol $\hat{H}$ Hamilton-operátor, E a vizsgált rendszer teljes energiája és Ψ a vizsgált rendszer állapotát leíró hullámfüggvény. Mivel a Hamilton-operátor legkisebb sajátértékeként megkaphatjuk a rendszer teljes alapállapotú energiáját, ezért célunk minden esetben az operátor helyes felírása. Egy többelektronos rendszer esetén az operátor tartalmazza a magok és az elektronok kinetikus energiáját, a mag-elektron vonzást, illetve a mag-mag és az elektron-elektron taszítást. A Schrödinger-egyenletnek kizárólag egyelektronos rendszerekre van analitikus megoldása. Többelektronos molekulák leírásakor a $\hat{H}$ -ban az elektronok összehangolt mozgását (korrelációját) leíró tag összetettsége miatt kizárólag numerikus megoldásra van lehetőség.

Az elektronszerkezet számító módszerek szinte kivétel nélkül alkalmazzák a Born–Oppenheimer közelítést. Feltételezzük, hogy az elektronok és az atommagok tömegkülönbsége annyira jelentős, hogy a magok elmozdulása során, a jóval kisebb tömegű elektronok pillanatszerűen követik az atommagot. Így külön kezelhetővé válik az atommagok és elektronok mozgása, tehát rögzített magpozíció mellett vizsgálhatjuk az elektronokat. A közelítés alkalmazása mellett a Hamilton-operátorban szereplő tagok közül a magok kinetikus

energiája eltávolítható, a közöttük lévő taszítást leíró tag pedig konstanssá válik. Az elektronszerkezet számító módszerek egy része alkalmazza ezen felül az ún. variációs elvet, amely kimondja, hogy a közelítő hullámfüggvénnyel számított energia értéke biztosan nagyobb, mint az egzakt energia, vagyis az esetek többségében egy minimalizációs problémát kell megoldanunk.

4.1 Hartree–Fock módszer

Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet numerikus megoldásához többféle elektronszerkezet számító módszer elérhető, amely különböző közelítések felhasználásával adja meg a végső eredményt. A legegyszerűbb megoldást az ún. Hartree–Fock (HF) módszer jelenti, amely elhanyagolja az elektronok korrelációját. A Pauli-elv szerint a hullámfüggvény bármely két elektron felcserélése esetén előjelet vált, vagyis két elektron nem lehet teljesen azonos kvantumállapotban. A modell a rendszert leíró hullámfüggvényt az ún. Slater-determináns (Φ) függvény alakkal közelíti, amely megadja a teljes energiáját N elektron esetén. A determináns alak eleget tesz a Pauli-elvnek is, hiszen jellegzetessége, hogy bármely két oszlop vagy sor felcserélése esetén megváltozik az előjele. Az egyenletben szereplő függvények (ψ), vagyis a pályák, mindössze egyetlen elektron koordinátájától függenek:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(1) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

A variációs elv értelmében az általunk választott próbafüggvényekkel megoldva az egyenletet a kapott energiaérték biztosan nagyobb lesz az egzakt energiánál. Célunk, hogy olyan egyelektronos függvényeket válasszunk a Slater-determinánsban, melyekkel megoldva az egyenletet a lehető legmélyebb, vagyis legpontosabb energiaértékeket kapjuk. Ezáltal közelíthetjük a rendszert pontosan leíró egzakt hullámfüggvény alakját. Következő lépésként meg kell oldanunk a minimalizációs probléma eredményeként kapott összefüggéseket, az ún. kanonikus HF egyenleteket:

$$\hat{F}_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

ahol $\hat{F}$ a Fock-operátor, ψ_i az i -edik elektron állapotát leíró pályafüggvény, ε_i pedig az i -edik elektron pályae energiáját adja meg. A megoldásként kapott pályafüggvények felhasználásával a Slater-determináns felírható, ebből pedig a rendszer állapotát közelítő hullámfüggvény és a teljes energia is megadható.

Azonban a Fock-operátor függ az összes pályafüggvénytől, felírása tehát nem lehetséges ezek ismeretének hiányában. Emiatt kénytelenek vagyunk a modellt iteratív megoldására, amely során közelítő egyelektronos függvényeket választunk, majd ezekkel írjuk fel az operátort és oldjuk meg az egyenleteket, melynek eredményeképpen újabb pályafüggvényeket nyerünk, így eljutva egy új operátorhoz. Ezt nevezzük az ún. önkonzisztens térnek (*self-consistent field*, SCF), hiszen az iteratív megoldás lépéseit egészen addig folytatjuk, amíg olyan operátort nem nyerünk, amely nagyon hasonló ahhoz, amelyből az adott lépést indítottuk. Ekkor mondhatjuk, hogy az iteráció önkonzisztenssé vált, azaz konvergált.

4.2 Bázisfüggvények és bázisok

Elektronszerkezet számító módszerek esetén alkalmazunk különböző méretű ún. báziskészleteket a rendszer lehető legpontosabb leírása érdekében. A megoldás során használt egyelektron függvények kifejezhetők adott számú bázisfüggvény lineáris kombinációjaként. A bázisok tehát olyan függvénykészletet jelentenek, melyekkel az egzakt hullámfüggvény alakját közelítjük. Minél nagyobb bázist alkalmazunk, annál pontosabban tudjuk jellemezni a hullámfüggvényt, azonban azt is érdemes figyelembe venni, hogy ezzel jelentősen megnöveljük a számítási igényt, így annak idejét is.

Az egyik gyakori bázisfüggvény típust az ún. Slater-típusú pályák (Slater-type orbital, STO) adják, melyek a hidrogén atom esetén a Schrödinger-egyenletből analitikus megoldással kapott pályafüggvények radiális részének egyszerűsített változatát használják, így igen jól írják le a valóságot. Azonban az egyenletben szereplő numerikus integrálok megoldása bonyolult, amely a számítási idő növekedéséhez vezet. Elterjedtebb az ún. Gauss-típusú pályák (Gauss-type orbital, GTO) használata, hiszen analitikusan megoldható integrálokat eredményez, így használata kényelmesebb, azonban a függvényalak kevésbé jól közelíti a valóságot, mint az STO-k esetén. Ezért sok esetben több Gauss-függvény lineáris kombinációjával közelítjük az STO-kat.

Az elérhető elektronszerkezet számító módszerek többsége manapság már ún. korreláció konzisztens bázisokat alkalmaz, amelyeket beépített diffúz és polarizációs függvényekkel egészítenek ki. A hullámfüggvény pontosabb leírása érdekében ekkor figyelembe vesszük az elektronok összehangolt mozgását is. A bázisfüggvényeket az atomokon centráljuk, azonban a hosszabb távolságoknál lecsengő kiegészítő függvények felhasználásával lehetőség van az atom környezetének, illetve hosszabb távú (pl. ion-dipólus) kölcsönhatásoknak a leírására is. Emellett a vegyérték pályák pontosabb modellezése érdekében ezen pályák leírásakor több sorozat bázisfüggvényt alkalmazhatunk, így jutunk a

felhasított vegyérték bázisokhoz. A korreláció konzisztens bázisfüggvények általános jelölése: aug-cc-pVnZ, amely korreláció konzisztens (cc), felhasított vegyérték (VnZ, ahol n a vegyérték-pálya sorozat száma) bázis, továbbá utal a diffúz (aug) és a polarizációs (p) kiegészítő függvények használatára.

4.3 Korrelációs módszerek

A kvantumkémiai számításokhoz alkalmazott korszerű elektronszerkezet számító módszerek a Hartree–Fock-al ellentétben nem hanyagolják el az elektron korrelációt, így jobban közelítik a rendszert leíró egzakt hullámfüggvényt. Összefoglaló néven korrelációs módszereknek hívjuk őket. A korrelációs energiát a következő összefüggés alapján kapjuk:

$$E_{\text{kor}} = E_{\text{egzakt}} - E_{\text{HF}} \quad (4)$$

vagyis a rendszer egzakt energiájának és a Hartree–Fock-limit energiájának különbsége megadja a korrelációs energiát, melyet ún. gerjesztett determinánsok segítségével vehetünk figyelembe. A „gerjesztés” során a Slater-determinánsban lévő betöltött pályafüggvényeket, ún. virtuális, tehát üres pályákra cseréljük, így leírva a különböző elektronkonfigurációkat.

A konfigurációs kölcsönhatás módszerének (CI) működése pontosan a fentiekben bemutatott gerjesztett determinánsok használatára épül, azaz a determinánsok lineáris kombinációjaként közelítjük a rendszer hullámfüggvényét. A CI korszerűbb és széles körben alkalmazott változata az ún. csatolt-klaszter (CC) módszer, ahol gerjesztő operátorok ($\hat{T}$) segítségével állítjuk elő a gerjesztett determinánsokat. Az eljáráshoz tartozó hullámfüggvény exponenciális alakban adható meg:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \varphi_0 \quad (5)$$

A kifejezésben szereplő tagok: Ψ a rendszer állapotát jellemző hullámfüggvény, $\hat{T}$ a gerjesztő operátor, és φ_0 a Hartree–Fock determináns hullámfüggvény. A CC módszerek között különbséget tehetünk a gerjesztések mértéke szerint. A teljes gerjesztő operátor megadható az egyszeres ($\hat{T}_1$), kétszeres ($\hat{T}_2$) stb. gerjesztéseket előállító részoperátorok összegeként:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (6)$$

A kvantumkémiai számítások „Golden Standard” módszere a CCSD(T), amely figyelembe veszi az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket, továbbá a háromszoros gerjesztések egy részét is. Előszeretettel alkalmazzák, hiszen a számításigényt és a kapott eredmény

pontosságát figyelembe véve az egyik legjobb mutatókkal rendelkező elektronszerkezet számító módszer, amely manapság elérhető.

Jelen dolgozatban a potenciálisenergia-felület fejlesztése során egy kezdeti energia pontkészletre illesztjük rá az analitikus függvényt, amelyhez az általunk vizsgált $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció stacionárius pontjainak szerkezeteit és energiáit CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) elméleti szinten határoztuk meg [25]. A rendszerben szereplő jód atom leírásához a bázisfüggvényekben egy ún. pszeudopotenciált (-PP) alkalmaztunk, amely a törzselektronok egy részét helyettesíti. Az egyszerűsítés alapja, hogy a kémiai reakciókban a belső héjakon lévő elektronok jóval kisebb szerepet töltenek be, mint a vegyértékelektronok. A rendelkezésre álló pontkészletet további szerkezetekkel bővítettük a MOLPRO programcsomag 2015.1 verziójának [26] segítségével elvégzett számításokkal, a fent említett elméleti szinten (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP)). Ezután további korrekciós számításokat végeztünk a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) geometriákon: CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ(-PP) frekvenciaszámítást, amelyből a zérusponti-energia hozzájárulást határoztuk meg, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV5Z(-PP) energiaszámítást, illetve törzselektron-korrelációs számítást (a CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ(-PP) elméleti szinten), ahol figyelembe vettük a vegyértékhéj alatti elektronok korrelációját is.

4.4 Potenciális-energia felület (PES) fejlesztés

A kémiai reakciók modellezése során számítások útján képesek vagyunk az atommagok mozgásának pontos leírására. A reakciódinamika vizsgálatára többféle módszert dolgoztak ki. Az egyik lehetőség az ún. direkt dinamika módszer, amely során nagyszámú (akár 10^6 nagyságrendű) gradiens számítását végezzük el a különböző konfigurációk esetén egy elektronszerkezet számító programcsomag segítségével. Belátható, hogy ez rendkívül drága módszer, így nem alkalmazhatunk túlságosan nagy számításigényű elektronszerkezet számító módszereket és bázisokat.

A másik lehetőségünk a reakciódinamika tanulmányozásához, hogy potenciálisenergia-felületet fejlesztünk a rendszerre. A PES (N atomos rendszer esetén) egy $3N - 6$ dimenziós függvény (változói a rezgési szabadsági fokok, mivel a rendszer forgására és translációjára invariáns a függvény) amely adott mag elrendeződéshez rendeli az elektronok energiáját (és a mag-mag taszítást), azaz a potenciális energiát, amelyben a magok mozogni fognak. A reakciódinamikai szimulációk során a magokat mozgató erőt a potenciális energia negatív gradiense adja, így a függvény segítségével a reakció dinamikája vizsgálható. A direkt dinamika módszerrel szemben, potenciálisenergia-felület használata esetén elegendő mindössze 10^3 - 10^4

számú energiapontra elvégezni az illesztést, így nagyobb számításigényű, ezáltal pontosabb eredményt adó elektronszerkezet számító programok használatára is van lehetőség a függvény alapjául szolgáló energiapontok számítása esetén. Az illesztett függvényt leíró egyenlet a következő:

$$V = \sum_{\mathbf{n}=0}^N C_{\mathbf{n}} S(y_{12}^{n_{12}} y_{13}^{n_{13}} y_{14}^{n_{14}} \dots y_{23}^{n_{23}} y_{24}^{n_{24}} \dots), \quad (7)$$

ahol V a potenciális energia, S az ún. szimmetrizáló operátor (biztosítja, hogy a függvény invariáns az azonos atomok felcserélésére), $C_{\mathbf{n}}$ [$\mathbf{n} = n_{12}, n_{13}, n_{14}, \dots, n_{23}, n_{24}, \dots$] pedig megadja az illesztés során meghatározott koefficienseket. Az egyenletben szereplő y -nal jelölt tényezők a V függvényt felépítő polinomok alapjául szolgáló Morse-függvényeket jelölik:

$$y_{ij} = e^{(-r_{ij}/a)} \quad (8)$$

A fenti összefüggésben szereplő r_{ij} az i -edik és j -edik atom közötti távolságot jelöli, a paraméter pedig a függvény lecsengését jellemzi.

A pontkészlet illesztésének jellemzésére bevezetett új változó a D illesztési paraméter, azaz az illesztés rendje, amely a következő megszorítást vezeti be az n_{ij} hatványkitevők esetén:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N n_{ij} \leq D. \quad (9)$$

A fejlesztés menetét tekintve az első lépés a kezdeti pontkészlet létrehozása, amelyre később majd az illesztés történik. A korábban bemutatott elektronszerkezet számító programok segítségével kezdetben meghatározzuk a rendszert leíró fontosabb stacionárius pontok szerkezeteit. Ezt követően a számított szerkezetek geometriáit véletlenszerűen kitérítjük, vagyis bizonyos tartományon belül változtatjuk a kötésszögeket és kötéstávolságokat. Így a kiindulási, mindössze 10-20 stacionárius szerkezetből egy több ezer energiapontból álló kezdeti pontkészletet nyerhetünk, amelyre az analitikus függvényt elsőként illeszthetjük. Az illesztés pontosságát a négyzetes középhibájának (*root-mean-square*, RMS) kiszámításával jellemezhetjük. Az illesztés során tehát célunk az RMS minimalizálása.

A V függvény, azaz a PES fejlesztése során kardinális szerepet tölt be a kutatócsoportunk által kifejlesztett ROBOSURFER programcsomag, amely a kezdeti pontkészletre illesztett függvény felhasználásával kvázi-klasszikus reakciódinamikai szimulációkat, ún. trajektóriákat futtat. Amennyiben a program új geometriát talál a felületen, azt összeveti a már meglévő pontkészlet elemeivel és ha elég nagy különbséget talál közöttük akkor hozzáadja a kezdeti

pontkészlethez, így bővítve az abban lévő energiapontok számát. Könnyen belátható, hogy a fejlesztés előrehaladtával az RMS értéke nőni fog, hiszen egyre több pont alkotja az illesztési készletet. Célunk ezen növekedés mértékének a minimalizálása. A reakciódinamikai szimulációkat egyre nagyobb ütközési energia beállításával futtatjuk, így feltérképezve az adott reakció energetikáját. A PES fejlesztés vége függ a reakció energiaviszonyaitól, hiszen ez határozza meg, hogy meddig érdemes növelni az ütközési energiát. Emellett fontos, hogy a fizikailag nem megengedett termékeket adó trajektóriák számát jelentősen lecsökkentsük (0,5-1 % alá), amely az energiapontok hozzáadásával lehetséges, így biztosítva, hogy a PES a kémiai érdekes konfigurációs tér lehető legnagyobb részét a lehető legjobban leírja. Amennyiben a PES minden feltételnek eleget tesz, a fejlesztés leállítható, a felület pedig reakciódinamikai elemzésre használható.

A dolgozat tárgyát képező $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszer esetében a fejlesztés első lépéseként tehát elvégeztük a véletlenszerű kitérítéseket, ami a reaktánsok és a termékek esetében 1000, míg az átmeneti állapotok és komplexek esetén 500 random szerkezetet jelent. Az így kialakított kezdeti pontkészlet 14539 energiapontból állt. A potenciális-energia felület fejlesztés végére a ROBOSURFER használatának köszönhetően ez a szám 16877 energiapontra növekedett. A kitérítések során a szerkezetek Descartes koordinátáit a 0,00 – 0,40 ångström tartományon belül változtattuk.

A kezdeti, CCSD(T)-F12b elektronszerkezet számító módszerrel és aug-cc-pVTZ(-PP) báziskészlet segítségével kiszámított, majd kitérített pontkészletre ezt követően ráillesztettük az analitikus függvényt (az illesztés rendje: $D = 6$). Az illesztéshez használt koefficiensek száma 4285. Kutatócsoportunk korábban már többször fejlesztett PES-t a kvantumkémiai „Golden Standard” elméleti szinten (CCSD(T)-F12b), azonban korábbi tapasztalatok azt mutatták, hogy a háromszoros gerjesztések közelítő jelleggel való figyelembevétele ((T)) gondot okozhat az egyensúlytól távol eső szerkezetek esetén, így probléma forrása lehet a fejlesztés során [27]. A jód atomot tartalmazó rendszerek különösen problémásnak bizonyultak. A megoldást az jelenti, [27] hogy a fejlesztés során előbb CCSD-F12b módszerrel végezzük el a számításokat, a (T) eredmények számítását pedig a Brückner-módszerrel (B) végezzük el, végig azonos báziskészlet alkalmazása mellett. A Brückner-módszer nem HF determináns-hullámfüggvény alapú, hanem más ún. Brückner-pályákat használ a számítás során.

$$E[\text{CCSD-F12b/aug-cc-pVTZ}] + E[\text{BCCD(T)/aug-cc-pVTZ}] - E[\text{BCCD/aug-cc-pVTZ}]. \quad (10)$$

A fenti kompozit számítási módszer segítségével lehetőségünk van a háromszoros gerjesztések figyelembevételére az esetleg problémás szerkezetekben is. A PES fejlesztés tehát a (10) -es egyenletben leírt elméleti szinten történt. Ennek első lépéseként kiszámítottuk a kezdeti pontkészlet szerkezeteinek energiáit a fenti kompozit módszerrel, majd a ROBOSURFER programcsomag a kompozit szinten számított energiákat adta hozzá a készlethez új illesztési geometria esetén.

Az alkalmazott ütközési energia értékeket a fejlesztés előrehaladtával fokozatosan növeltük, ezzel biztosítva, hogy a rendszer minden releváns energiájú állapotáról információt szerezzünk a későbbi dinamika elemzéshez. A kezdeti szakaszon az ütközési energia értéke 1 kcal/mol, majd 10 kcal/mol volt, ezt követően pedig mindig további 10 kcal/mol-al növeltük az energia értékeket amíg el nem értük a 80 kcal/mol-t. A ROBOSURFER programban beállítható egy energia tartomány, amelyen kívül eső energiapontok nem kerülhetnek bele a fejlesztés során kialakított pontkészletbe. A tartomány esetünkben 1000 kcal/mol és -30 kcal/mol közé esett (az utóbbi az esetleges nem valós minimumok kiszűrése végett).

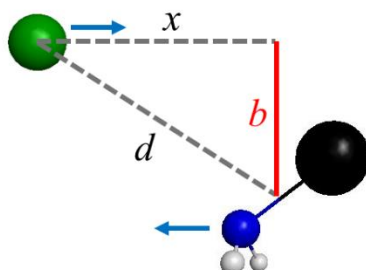
4.5 Reakciódinamika elemzés

Az elkészült potenciálisenergia-felület felhasználásával lehetőségünk van reakciódinamikai szimulációk lefuttatására, majd a kapott eredmények felhasználásával a reakció mechanizmusainak a részletes vizsgálatára. A szimulációk során kvázi-klasszikus trajektóriákat futtatunk a PES-en. A magok mozgását a klasszikus mechanika szerint írjuk le, vagyis az őket mozgató erő ebben az esetben az illesztett potenciális energia függvény negatív gradienseként adható meg, azonban a kezdeti szerkezet energiája, amelyből a trajektóriát indítjuk, megfelel egy kvantummechanikai rezgési- és forgási állapot energiájának. Innen ered a kvázi-klasszikus elnevezés. A trajektóriákat 3 atomi időegységet (0,0726 fs) tartalmazó lépésenként futtattuk le. A szimulációkat egyre növekvő ütközési energiákon indítjuk el, így képesek vagyunk az ütközési energia függvényében vizsgálni a különböző dinamikai paraméterek változását. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében kutatócsoportunkban azonos ütközési energia értékeket alkalmazunk a különböző N- és P-központi atomot tartalmazó ion-molekula reakciók vizsgálata esetén. Az energia értékek a dolgozat tárgyat képező reakció esetén: 0,9; 6,9; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 és 46,1 kcal/mol.

A reaktánsok kezdeti távolságát a következő egyenlet segítségével határoztuk meg, oly módon, hogy közben a reaktánsok egymáshoz viszonyított térbeli elrendeződését, azaz orientációját véletlenszerűen változtattuk:

$$d = \sqrt{x^2 + b^2} \quad (11)$$

ahol d jelöli a reaktánsok tömegközéppontjainak távolságát, x egy fix érték (30 bohr), a b ütközési paramétert (a reaktánsok tömegközéppontjainak merőleges távolságát) pedig változtattuk (**1. ábra**).



1. ábra A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció esetén b ütközési paraméter (a reaktánsok tömegközéppontjainak merőleges távolsága) sematikus ábrázolása. A feltüntetett távolságok közötti összefüggés: $d = \sqrt{x^2 + b^2}$. NH_2I orientációja véletlenszerű. Kék nyilakkal jelöltük a reaktánsok tömegközéppontjainak mozgási irányát.

0,9 kcal/mol ütközési energia esetén 30, minden más ütközési energia érték esetén pedig 17 különböző b értékre futtattuk a szimulációkat, amelyeket 0-tól indulva 1 bohr-onként növeltünk. Minden ütközési energián minden b érték esetén 5000 kvázi-klasszikus trajektóriát indítottunk el, így összesen közel egymillió szimuláció adatait értékelhetjük ki. Adott trajektória akkor ér véget, ha a végső szerkezetben lévő leghosszabb atom-atom távolság 1 bohr-ral nagyobb lesz, mint a kezdeti szerkezetben lévő leghosszabb távolság, vagy a futtatás ideje túllépi a megengedett időkorlátot, amely esetünkben 3 millió atomi időegység volt (ami messze meghaladja egy átlagos trajektória időtartamát).

A lefuttatott kvázi-klasszikus trajektória szimulációk eredményeit a kutatócsoportunkban rendelkezésre álló C++ nyelven írt elemzőkód segítségével értékeltük ki. A program a dinamika szimulációk kezdeti és végső szerkezeteinek koordinátáit és sebességeit használja fel, majd ezek alapján számítja a következőkben bemutatásra kerülő dinamikai jellemzőket.

A különböző ütközési energiákon és ütközési paramétereken lehetőségünk van kiszámítani, hogy a vizsgált reakcióutak mekkora valószínűséggel játszódnak le, azaz a különböző termékek milyen valószínűséggel keletkeznek. A reakcióvalószínűség értékeket a b ütközési paraméterrel (és 2π -vel) súlyozva és numerikusan integrálva kapjuk az ún. integrális hatáskeresztmetszetet (*integral cross section*, ICS), amely már kísérletileg is mérhető mennyiség, és a reakció reaktivitását jellemzi.

Számítottunk az egyes reakciócsatornákra ún. szórási szögeloszlást is, amely alapján információt nyerhetünk a reakció pontos mechanizmusáról az egyre növekvő ütközési energia értékek függvényében. A képződött termékek mozgásirányából következtetni tudunk a reakció különböző mechanizmusaira.

A reakciók energiaviszonyainak jellemzéséhez kiszámítottuk a termékek relatív transzlációs energia eloszlását is az egyes ütközési energiákon. Minden termék esetén külön-külön számítottunk belső energiát. A belső energiaértékeket a termékek saját tömegközépponti rendszerére vonatkoztatott kinetikus és potenciális energia összege adja meg:

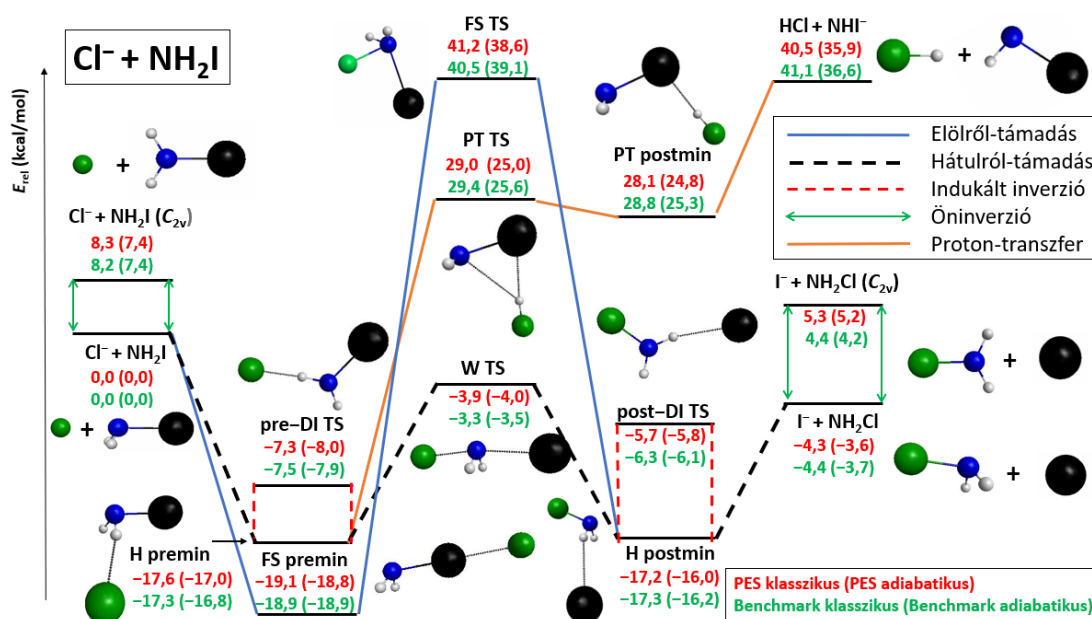
$$E_{\text{belső}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (12)$$

Az elemzőkód segítségével nyert adatok felhasználásával pontos képet kaphatunk a reakciók sztereodinamikájáról is. Megvizsgáltuk az inverzió és a retenció arányát a különböző ütközési energiákon, a reaktív és a reakció nélküli ütközéseket egyaránt figyelembe véve. Retenció során nem történik konfiguráció változás a központi atom körül a termékekben a reaktánshoz képest, inverzió esetén azonban a konfiguráció az ütközés vagy a reakció következtében megváltozik.

5. Az eredmények bemutatása és értelmezése

Kutatómunkánk során teljes dimenziós, analitikus potenciálisenergia-felületet fejlesztettünk a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszerre, majd kvázi-klasszikus szimulációk lefuttatását követően részletesen elemeztük a reakció mechanizmusait. Az általunk vizsgált rendszert összehasonlítva korábban a kutatócsoportunk által már tanulmányozott nitrogén központú rendszerekkel, lehetőségünk volt általános következtetéseket levonni a távozó csoport és a nukleofil hatásáról a N centrumú $\text{S}_\text{N}2$ reakciók esetén. Az összehasonlítás alapját a $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I}$ [22] és a $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ [21] reakciók képezték.

A jelen dolgozatban vizsgált reakció energiadiagramját a **2. ábra** mutatja. A zölddel jelölt értékek mutatják az elektronszerkezet számító módszerekkel kiszámított nagypontosságú (benchmark) energia értékeket, amelyek minden esetben a reaktánsok energiájára relatívak. A kész PES-en megkerestük a fontosabb stacionárius szerkezeteket, ezek energiáit az ábrán pirossal jelöltük. A megfelelő benchmark és PES energiák jó egyezést mutatnak, az eltérés köztük minden esetben kisebb, mint 1 kcal/mol.



2. ábra A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ reakció sematikus potenciálisenergia-felületének diagramja, melyen feltüntettük a reaktánsok, átmeneti állapotok, komplexek és termékek szerkezeteit és a reaktánsok energiájához viszonyított relatív (magmozgás szempontjából) klasszikus és adiabatikus (zérusponti-energia korrekciót tartalmazó) energiáit. Zölddel jelöltük a számított nagypontosságú energia értékeket, pirossal pedig a PES-en optimalt stacionárius pontok energiáit (mértékegység: kcal/mol).

Kutatómunkánk folyamán két fő útvonalat vizsgáltunk. Proton-transzfer (PT) során a kloridion lehasít egy protont a jódaminról, így a reakcióban keletkező termékek: $\text{HCl} + \text{NHI}^-$. Az eddig vizsgált N centrumú, F^- támadó ágenst tartalmazó reakcióknál a PT útvonal mindkét esetben kismértékben endoterm volt. Ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a jelen dolgozat tárgyát képező rendszer esetén a proton-transzfer útvonal termékeinek energiája rendkívül

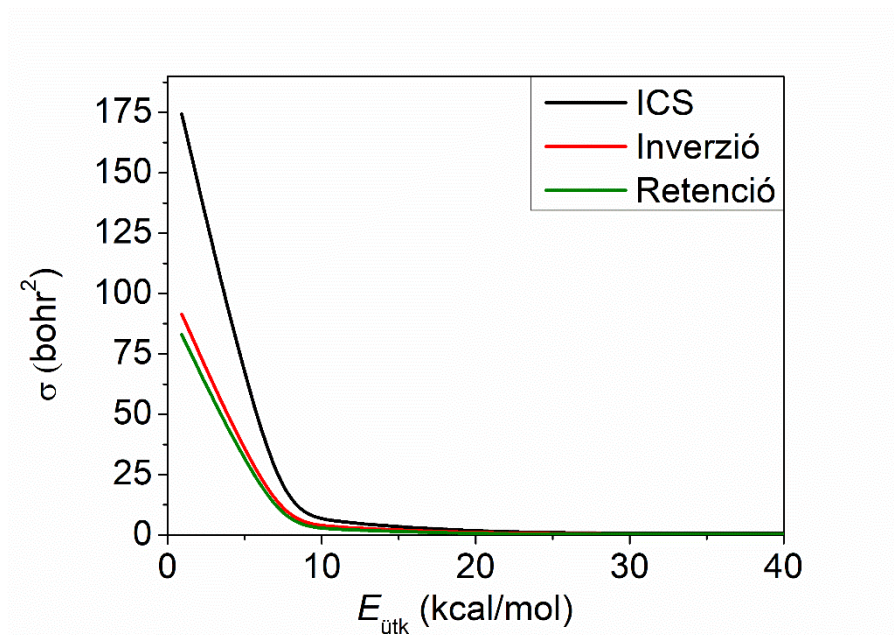
magas, közel 40 kcal/mol. A nukleofilként kloridiont tartalmazó reakció esetén tehát a PT reakcióútvonal csak jóval magasabb ütközési energiákon válik jelentőssé, mint azt korábban F^- nukleofil esetén tapasztaltuk, emiatt a reakciódinamikai szimulációk elemzése során a dolgozat keretein belül kizárólag az S_N2 reakciót tárgyaljuk.

A PT útvonal mellett tehát megvizsgáltuk a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós útvonalat is. Az S_N2 reakció kétféle lehetséges módon játszódhat (előlről vagy hátulról támadás) le attól függően, hogy a nukleofil (Cl^-) milyen irányból közelíti meg a jódamint. Láthatjuk, hogy a két reakcióút esetén a gátmagasság jelentősen különbözik: az előlről támadás gátja több, mint 40 kcal/mol, míg a hátulról támadásos mechanizmus már a legkisebb ütközési energiák esetén is végbe mehet, hiszen a Walden-inverziós gát a reaktánsok energiája alatt helyezkedik el. Az $F^- + NH_2I$ és az $F^- + NH_2Cl$ reakciókkal összevetve az eredményeinket azt tapasztaltuk, hogy az energiadiagramok mindhárom esetben nagyon hasonlóak, azonban amennyiben a rendszer nukleofilként kloridiont tartalmaz, úgy az összes stacionárius pont energiája arányosan magasabb értékek felé tolódik el.

A nitrogén központú rendszerek sztereodinamikai szempontból sokkal nagyobb változatosságot mutatnak, mint a C centrumú analógjaik, hiszen előbbi esetben lehetőség van a reaktánsok, illetve a termékek öninverziójára, illetve a reakció közben előfordulhat akár ismételt inverzió is a H-kötéses reaktáns- és termékkomplexeken keresztül. A bemeneti csatornánál tapasztalható inverziós gátak (a H premin és a pre-DI TS energiakülönbsége) valamivel kisebbek, mint amelyeket a kimeneti csatornák esetén láthatunk (H postmin és post-DI-TS). Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy ezen inverziós gátak esetén nincsen jelentős különbség a három különböző N-centrumú S_N2 reakció között. Ebből arra következtethetünk, hogy bár a relatív energiák feljebb tolódnak, ha a rendszerben lévő F^- iont Cl^- ionra cseréljük, azonban ez nem befolyásolja jelentősen a H-kötés által indukált inverzió gátját. N-centrumú reakciók reaktánsaira és termékeire jellemző az öninverzió, hiszen az átrendeződés energia gátja igen alacsony (NH_2I : 8,3 kcal/mol és NH_2Cl : 9,6 kcal/mol). Az öninverzió sztereodinamikára gyakorolt hatását a későbbiekben tárgyaljuk részletesen.

Kutatócsoportunkban korábban már vizsgálták a jelenleg tárgyalt rendszer C-centrumú analógját ($Cl^- + CH_3I$) is [28]. Az energia diagramokon azt láthatjuk, hogy esetünkben a nyeregponatok (PT TS és W TS) közötti energia különbség jóval jelentősebb, mint a szén centrumú rendszer esetén, illetve a nitrogén központ mellett nem alakulnak ki a C-centrumú analóg reakciókra jellemző ion-dipólus komplexek.

A kvázi-klasszikus szimulációk eredményeit kiértékelve megvizsgáltuk, hogy az S_N2 reakciócsatorna esetén az ütközési energia függvényében hogyan változik az integrális hatáskeresztmetszet (*integral cross-section*, ICS) értéke. Emellett a **3. ábrán** feltüntettük, hogy S_N2 reakciót követően milyen arányban keletkezik inverziós vagy retenciós termék. Az ICS adatokból az látszik, hogy a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakció az alacsonyabb ütközési energiákon számottevő reaktivitást mutat, viszont ez a reaktivitás jelentősen csökken az ütközési energia növelésével: láthatjuk, hogy az integrális hatáskeresztmetszet értékek 10 kcal/mol ütközési energiát követően közel nullára csökkennek.



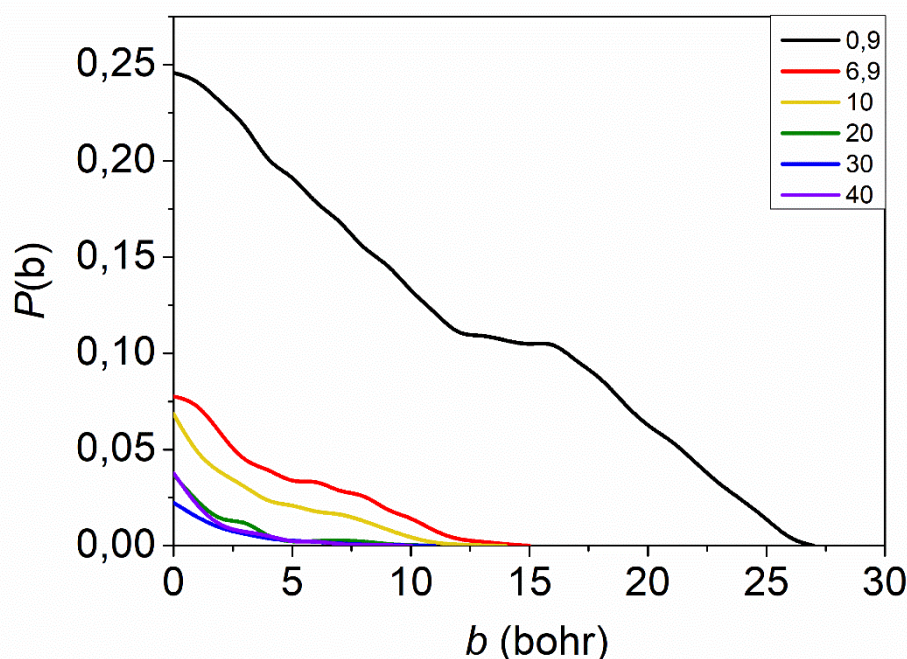
3. ábra A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I} \rightarrow \text{I}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ S_N2 reakciócsatorna integrális hatáskeresztmetszet (ICS) értékei az ütközési energia függvényében ábrázolva, külön vizsgálva az inverziót és a retenciót.

Ez nem meglepő, hiszen az S_N2 esetünkben egy gát nélküli reakciócsatorna, emiatt sokkal kedvezőbbek az alacsonyabb ütközési energiák, mivel ekkor a reaktánsoknak több idejük van kölcsönhatást kialakítani egymással és az energiájuk alatt található átmeneti állapoton keresztül termékeket képezni. Az ütközési energia növelésével a reakcióidő lecsökken, ami gátolja a negatív gáttal rendelkező reakciót, emiatt láthatjuk az integrális hatáskeresztmetszet értékek meredek csökkenését. Az S_N2 reakció egyaránt történhet inverziós vagy retenciós mechanizmuson keresztül. Inverzió történik, ha a reakció lejátszódását követően a termékek konfigurációja eltér a reaktánsokétól. Retenciós mechanizmus során nem észlelhető a reakciót követően konfiguráció változás, tehát a termékek és a reaktánsok konfigurációja megegyezik. A **3. ábra** tanúsága szerint az inverzió és retenció valószínűsége kis ütközési energiákon nagyon hasonló, köszönhetően a N-centrumú rendszereket jellemző multiinverziós mechanizmusnak, amely során többszöri, egymást követő konfiguráció változás történik. A

későbbiekben részletesen elemezzük, hogy hogyan alakul a retenció és inverzió aránya a különböző ütközési energiák esetében.

A reakciódinamikai szimulációk eredményeit elemezve pontos képet kaphatunk arról, hogy a különböző reakcióutak mekkora valószínűséggel játszódnak le adott ütközési energián. Amennyiben a b ütközési paraméter függvényében ábrázoljuk a reakcióvalószínűségeket, úgy a **4. ábrán** látható ún. opacitás-függvényekhez jutunk. Az ütközési paraméter a két ütköző reaktáns tömegközépponti sebességvektorának merőleges távolságát adja meg (lásd **1. ábra**).

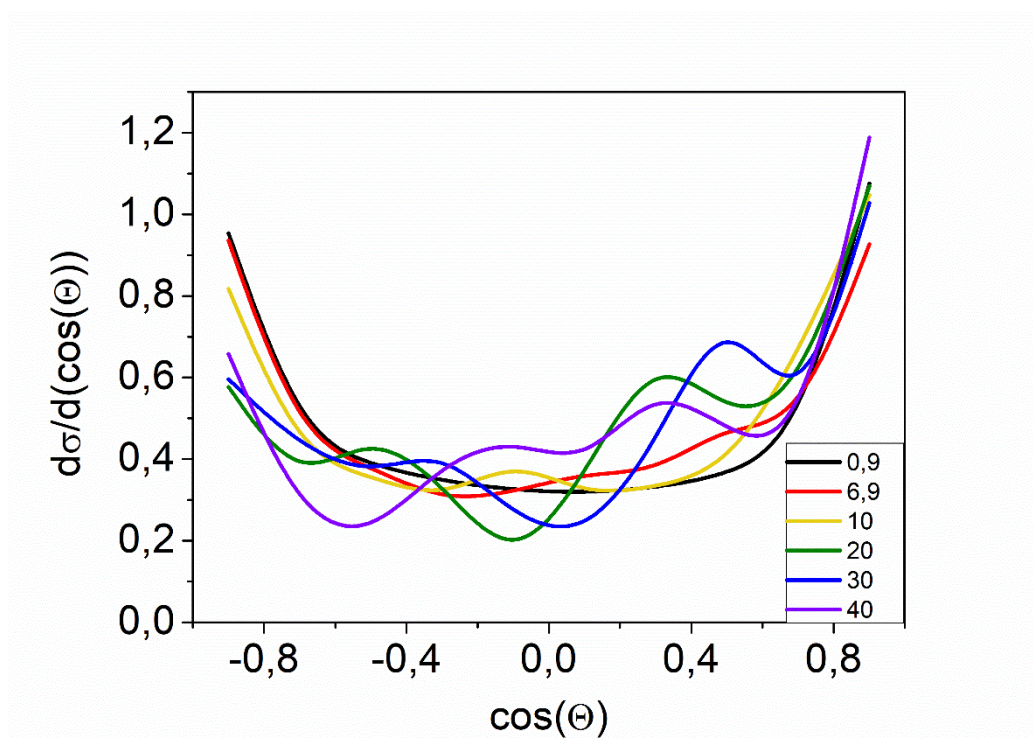
Esetünkben kizárólag az S_N2 reakcióvalószínűségét ábrázoltuk, hiszen az energiadiagramon láthattuk, hogy a PT reakcióút rendkívül endoterm (kb. 40 kcal/mol), így még az általunk vizsgált legnagyobb ütközési energián sem megy végbe. A jövőben célunk, hogy az ütközési energia további növelésével a PT reakcióutat is részletesen vizsgáljuk.



4. ábra A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I} \rightarrow \text{I}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ S_N2 reakciócsatorna opacitás függvényei különböző ütközési energiákon (kcal/mol mértékegységben megadva). Az ábrán a b ütközési paraméter függvényében ábrázoltuk a reakcióvalószínűségeket.

Az ütközési energiák növekedésével az opacitás függvények lecsengése is egyre gyorsabb. A reakcióvalószínűség értékek nullára csökkenéséhez tartozó ütközési paraméter b_{max} -szal jelöljük. Láthatjuk, hogy az ütközési energiák növelésével b_{max} értéke fokozatosan lecsökken, hiszen ekkor a reaktánsoknak egyre kevesebb idejük van az ion-dipólus kölcsönhatásból származó vonzás segítségével közelíteni egymáshoz, ezáltal nagyobb távolságból létrehozni az ütközést. Amennyiben a maximális ütközési paraméter értékén túl

növeljük b -t, a reakcióvalószínűség nulla lesz, hiszen ekkor a két reaktáns túlságosan távol helyezkedik el egymástól, emiatt nem alakul ki a vonzó kölcsönhatás, tehát nem játszódik le a reakció. Az általunk vizsgált legalacsonyabb ütközési energia (0,9 kcal/mol) esetén az S_N2 reakcióvalószínűsége kiemelkedően magas, még a nagyobb ütközési paraméter értékek esetén is. Az S_N2 reakció negatív gáttal rendelkezik, tehát a reakció lejátszódásának jobban kedveznek az alacsonyabb ütközési energia értékek, hiszen ekkor a reaktánsoknak több idejük van a kialakuló ion-dipólus kölcsönhatásból származó vonzás érvényesítésére, így akár nagyobb távolságok, tehát nagyobb b értékek esetén is megvalósulhat az ütközés. Általánosan elmondható, hogy a jelenleg tárgyalt $Cl^- + NH_2I$ reakcióhoz hasonló ionos rendszereknél nagyobb b_{max} értékeket tapasztalunk a semleges rendszerekhez képest. Ezt igazolja, hogy a $F^- + NH_2I$ és $F^- + NH_2Cl$, szintén ionos rendszerek esetén is a **4. ábrához** nagyon hasonló opacitás görbéket láthattunk.

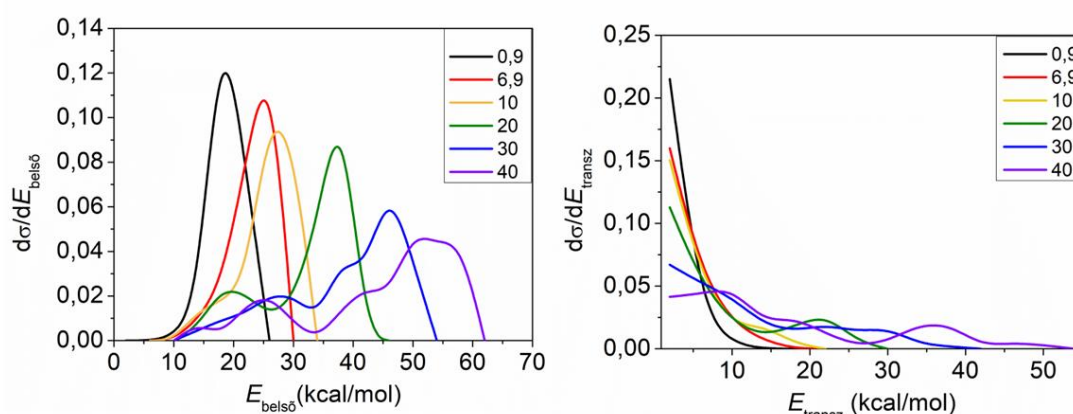


5. ábra A $Cl^- + NH_2I \rightarrow I^- + NH_2Cl$ S_N2 reakciósatornára vonatkozó szórás-szögeloszlások (DCS), különböző ütközési energiák (kcal/mol) esetén.

Az **5. ábrán** látható szórás szögeloszlás függvények különböző ütközési energiákon történő vizsgálatával részletes információkat nyerhetünk a $Cl^- + NH_2I \rightarrow I^- + NH_2Cl$ S_N2 reakció mechanizmusaira vonatkozóan. A Θ szórás szög a reaktánsok és a termékek relatív sebességvektorai által bezárt szög, így a $\cos(\Theta)$ értéke -1 és 1 között változik. A negatív $\cos(\Theta)$ értékek az ún. visszaszórásra, míg a pozitív $\cos(\Theta)$ értékek az ún. előreszórásra utalnak. Visszaszórást figyelhetünk meg az ún. direkt visszapatтанásos mechanizmus esetén. Ekkor az

ütközést követően a reakció lejátsszódása után keletkező NH_2Cl termék abba az irányba fog távozni, ahonnan a támadó ágens, esetünkben a Cl^- érkezett. Az **5. ábrán** láthatjuk, hogy alacsonyabb ütközési energiák (0,9; 6,9; 10 kcal/mol) esetén igen jelentős a visszaszórás. Előreszórás történik az ún. lehasításos mechanizmus esetén, melynek lényege, hogy a támadó ion éppen az ellenkező irányból érkezik, mint amerre a reakció során keletkező NH_2Cl termék később távozik. Esetünkben az történik, hogy az NH_2I -hez közelítő Cl^- ion lehasítja az NH_2 fragmenst a jódaminról, mindeközben megtartva eredeti haladási irányát. A szórásiszögeloszlás görbék tanúsága szerint a lehasításos mechanizmus minden általunk vizsgált ütközési energia esetén nagy jelentőséggel bír. A függvény $\cos(\Theta) = -0,6 - 0,6$ szakasza az irányfüggetlen (izotróp) szögeloszlású trajektóriák hozzájárulását jelzi az eloszlásfüggvényhez, amely indirekt reakcióra utal. Indirekt reakció elsősorban a kis ütközési energiákra jellemző, hiszen ekkor a reaktánsok viszonylag sok időt tölthetnek el egymás közelében, komplexek formájában összetapadva. Szétválásuk ezt követően irányfüggetlen módon történik, hiszen a komplexek élettartama legtöbbször meghaladja a komplex forgási mozgásának periódusidejét, emiatt látunk izotróp szögeloszlást. Komplexképződés során az elérhető energia elsősorban a belső szabadsági fokokban van, csak ritkán kerül elég energia a disszociációs rezgési módusba, így a komplexek hosszú élettartamúak és felbomlásukkor minimális translációs energiával válnak szét a fragmensek.

Megvizsgáltuk az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció során keletkező NH_2Cl termékre vonatkozó belsőenergia-eloszlásokat, illetve a termékek relatív translációsenergia-eloszlásait is, különböző ütközési energiák esetén. Eredményeinket a **6. ábrán** foglaltuk össze.



6. ábra A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I} \rightarrow \text{I}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciócsatorna esetén az NH_2Cl termékre vonatkozó belsőenergia-eloszlások és a termékekre vonatkozó relatív translációsenergia-eloszlások különböző ütközési energia (kcal/mol) értékek esetén.

Az eloszlásfüggvények elemzése során azt tapasztaltuk, hogy a reakció lejátsszódását követően a többlet energia sokkal inkább a termékek rezgési és forgási szabadsági fokaiba kerül, mintsem a translációs szabadsági fokba. A translációsenergia-eloszlás görbék a kis energiák

esetén csúcsosodnak, tehát a rendszer többlet energiájának csak kis hányada fordítódik a translációra, nagyobb része a többatomos termék belső energiáját fogja megnövelni. Láthatjuk, hogy a belső energia eloszlások csúcsai az ütközési energia növelésével eltolódnak, ami arra utal, hogy a megnövelt kezdeti translációs energia a reakció során nagy részben a termék belső mozgását gerjeszti. Kis ütközési energiákon is jellemző a kis translációs, de nagy belső gerjesztettség, amely a reakció során bekövetkező komplexképződés nagy súlyára utal.

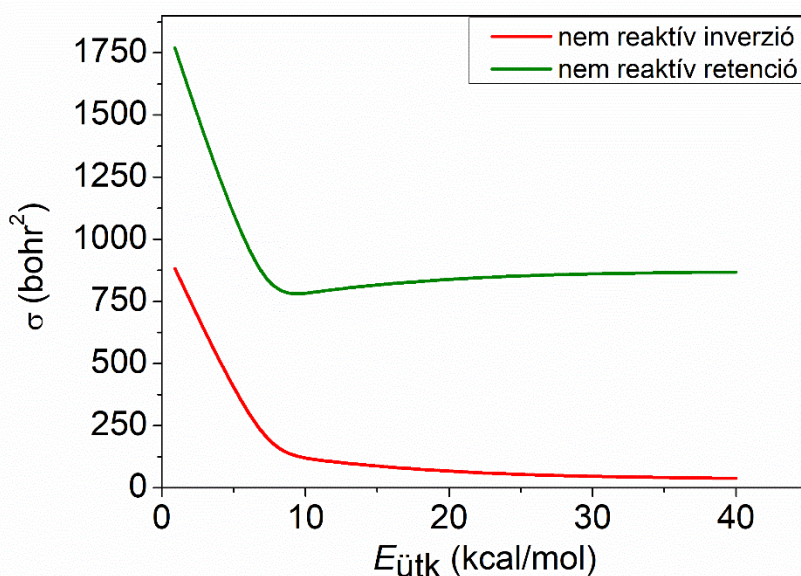
A belsőenergia-eloszlás görbék alakja Gauss-görbe szerű, azonban nagyobb ütközési energiákon a csúcsok kiszélesednek. Az általunk vizsgált legnagyobb ütközési energiák (30 és 40 kcal/mol) esetén már kevésbé jól definiált a görbék maximum helye, melynek magyarázata, hogy ekkor az S_N2 reakció igen kicsiny reaktivitása miatt megnő a számított értékek bizonytalansága. Alacsonyabb ütközési energiákon a maximumok jól definiáltak és igen közel esnek a függvények lecsengéséhez tartozó belső energia értékekhez, ami a termék számára maximálisan elérhető energiát (ütközési energia + reaktáns zérus ponti energiája + felszabaduló reakcióenergia) jelzi. Ez a reakció indirekt, komplexképző jellegét mutatja. Nagyobb ütközési energiákon egyre direkter a reakció, a reakcióidő egyre kisebb, így az ütközési energia egyre nagyobb része fordítódik a termékek translációjára, míg indirekt reakció esetén a nagyobb reakcióidőnek köszönhetően kialakulhatnak komplexek és megnő a termékek belső energiája. A nitrogén központú S_N2 reakciók kis energiákon általában erős indirekt jelleget mutatnak, ami nem meglepő, tekintve, hogy jellemző rájuk a korábban már részletesen ismertetett, intenzív komplexképződéssel járó multiinverziós mechanizmus.

Az $F^- + NH_2I$ és az $F^- + NH_2Cl$ reakciók esetén is hasonlóan alakulnak a translációs- és belsőenergia-eloszlás görbék. A nitrogén központú S_N2 reakciók esetén tehát általánosan elmondható, hogy több energia kerül a termékek belső szabadsági fokaiba, ezáltal nagyobb eséllyel történik a termékben öninverzió. (A reaktánsok öninverziója korábbi vizsgálatok alapján [21, 22] még N centrumon is elhanyagolhatónak bizonyult.) A termékek potenciális öninverziója és a multiinverziós mechanizmus uralkodó jellege miatt ezek a reakciók, főként kis ütközési energiákon, elveszítik a C-centrumú analóg reakciók esetén tapasztalható sztereospecifitásukat.

A korábbiakban már többször szó esett a nitrogén központi atomot tartalmazó rendszerek változatos sztereokémiai viselkedéséről az S_N2 reakciókban. A nitrogén körül elhelyezkedő ligandumoknak van lehetőségük az átrendeződésre, az ún. esernyő-mozgáson (inverziós normálrezgésen) keresztül. (Ellentétben a C-centrumú analógokkal, ahol a ligandumok száma nem teszi lehetővé a konfiguráció megváltozását a központi atom körül a

reaktáns és a termék esetén.) A kutatócsoportunk által eddig vizsgált N-centrumú reakciók reaktánsaira és termékeire ráadásul jellemző, hogy viszonylag alacsony az öninverziós gátjuk, így az ilyen átrendeződés nemcsak előfordulhat, de kis energiákon akár számottevően befolyásolhatja a reakció sztereodinamikáját. Esetünkben az NH_2I öninverziós gátja 8,3 kcal/mol, míg az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciócsatorna termék oldalán elhelyezkedő NH_2Cl esetén ez az érték 9,6 kcal/mol, a PES klasszikus energiákat tekintve. Az $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszer $\text{S}_{\text{N}}2$ -csatorna termékoldalán képződő NH_2F molekula öninverziós gátja 15,8 kcal/mol, ami jóval jelentősebb érték, mint a dolgozat tárgyát képező rendszer termékmozgása esetén. A gátmagasságokban tapasztalt különbségek magyarázata részben a kötéserősségek különbségében rejlik (N – X kötésben résztvevő X halogén atom növekvő méretével a kötés gyengül, így kevésbé gátolt az öninverzió).

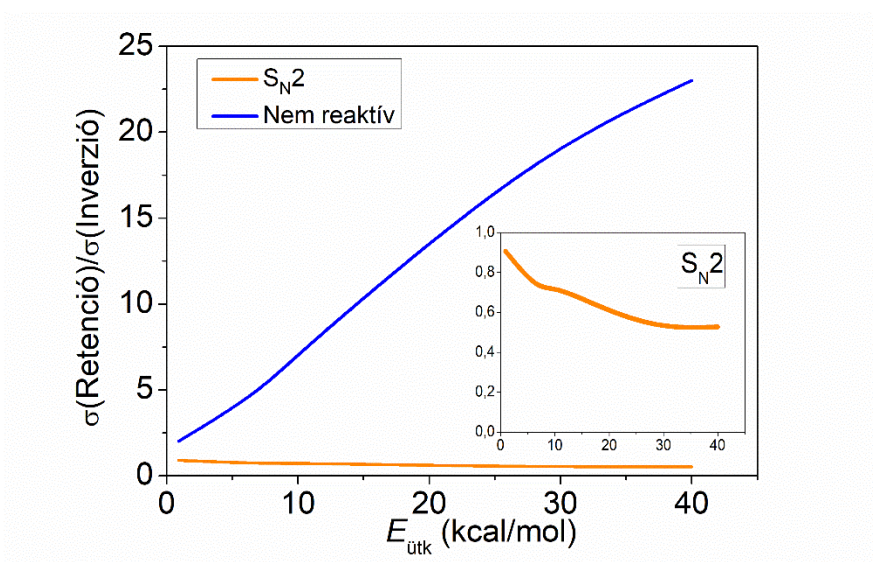
A konfiguráció megváltozását kiválthatja maga az ütközés is, nem szükséges hozzá a reakció lejátszódása. Ezt a hatást a nemreaktív trajektóriák elemzésével tudjuk megvizsgálni, tehát amikor megtörténik az ütközés, de nem játszódik le reakció. Nem reaktív inverzió történik, ha a reaktánsok ütközése kivált egy konfiguráció változást, míg nem reaktív retenció esetén a reaktánsok ütközés előtti és ütközés utáni konfigurációja nem különbözik egymástól. Ezen jelenségek hatáskeresztmetszet adatait foglalja össze a **7. ábra**, különböző ütközési energiák függvényében. Láthatjuk, hogy a retenció mértéke jóval nagyobb nemreaktív trajektóriák esetén, mint az inverzióé.



7. ábra A $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszer inverziós és retenciós hatáskeresztmetszet értékei nemreaktív ütközés esetén az ütközési energia függvényében.

A sztereodinamika alakulásáról pontosabb képet nyerhetünk, ha megvizsgáljuk, hogy hogyan alakul a retenció és inverzió aránya egyre növekvő ütközési energia értékek mellett, amit a **8. ábrán** mutatunk be. A dinamika elemzéskor kiderült, hogy a retenció aránya sokkal nagyobb a nem reaktív esetben, mint az S_N2 reakció lejátszódása esetén. Nagyobb ütközési energiákon a reakcióidő egyre rövidebb, emiatt kevésbé jelentős az indukált inverzió (kevesebb idő áll rendelkezésre ehhez a folyamathoz), az ütközés következtében tehát egyre kevésbé történik konfiguráció változás.

A **8. ábrán** egy belső diagram segítségével kiemeltük, hogy S_N2 reakció esetén hogyan alakul a retenció és az inverzió aránya a növekvő ütközési energiákon. Alacsonyabb ütközési energia értékek esetén az arányuk igen közel van 1-hez, hiszen a multiinverziós mechanizmusnak köszönhetően a reakció során H-kötéses komplexeken keresztül többszöri konfigurációváltozás történik, (illetve a termék önmagában is meginvertálódhat a számottevő belső gerjesztettség miatt) így a retenciós és az inverziós termék képződésének az esélye nagyjából megegyezik. Magasabb ütközési energiák esetén nagyobb arányban képződhet inverziós termék, hiszen ekkor a direkter Walden-inverziós mechanizmus kerül előtérbe az indirekt, komplexképződéses multiinverzió helyett. Az ún. előlről támadásos reakcióúthoz tartozó átmeneti állapot szerkezet energiája igen magas (kb. 40 kcal/mol), emiatt az innen származó retenció hozzájárulása az arányhoz rendkívül kicsi, hiszen csak az általunk vizsgált legnagyobb ütközési energián van minimális lehetőség ezen reakcióút lejátszódására.



8. ábra Retenciós és inverziós hatáskeresztmetszet értékek aránya az ütközési energia függvényében, külön jelölve a reaktív és nem reaktív esetet. A belső diagram pedig a reaktív esetben mutatja, hogy hogyan alakul a retenciós és inverziós terméket eredményező dinamika szimulációk aránya, a kcal/mol értékben megadott ütközési energiák függvényében.

Ahogy az ütközési energia eléri a 10 kcal/mol értéket úgy a reaktivitás jelentősen lecsökken, hiszen túlságosan nagy ütközési energiák esetén a kis reakcióidő gátolja a negatív gáttal rendelkező S_N2 reakció lejátszódását.

A jelen dolgozat tárgyát képező $Cl^- + NH_2I$ reakció dinamikájának elemzése során kapott eredményeket összevetettük a kutatócsoportunk által korábban már tanulmányozott $F^- + NH_2I$ és $F^- + NH_2Cl$ reakciók esetén tett megállapításokkal. Ezáltal lehetőségünk nyílt megfigyelni a távozó csoport és a támadó nukleofil befolyásoló hatását a nitrogén központú S_N2 reakciók esetén. Amennyiben a rendszerben lévő fluoridiont Cl^- ionra cseréljük, a reakciók energetikája nem változik meg jelentősen, azonban általánosságban elmondható, hogy a stacionárius pontok relatív energiái eltolódtak a magasabb értékek felé. Ez nem meglepő, hiszen a Cl^- nagyobb mérete és a Cl atom kisebb elektronegativitás értéke miatt jóval kevésbé erős nukleofil, mint az igen kicsiny méretű és kiemelkedően nagy elektronegativitás értékkel rendelkező F atomból képzett ion. A támadó ágensként fluoridiont tartalmazó rendszerek esetén tehát az S_N2 és proton-transzfer reakciócsatornák is alacsonyabb energia tartományokba esnek. Viszonylag nagy energiakülönbségeket tapasztalunk, ha összehasonlítjuk a Cl^- és F^- jódaminnal adott reakcióihoz tartozó előlről-támadásos (*front-side attack*, FS) reaktáns-komplexek energiáit. A komplex energiája a $Cl^- + NH_2I$ reakció esetén $-18,9$ kcal/mol. Az összehasonlítás alapját képező reakciónál az FS reaktáns-komplexek energiái: $-12,1$ kcal/mol ($F^- + NH_2Cl$) és $-36,6$ kcal/mol ($F^- + NH_2I$). A komplex orientációja nem reaktív (a két halogénatom alakít ki kötést), viszont a relatív energiája, főleg jodid távozó ion esetén elég mély, így a reaktánsok könnyen benne maradhatnak ebben a minimumban, ennek következtében pedig lecsökken az S_N2 reakciók reaktivitása. A megfelelő reaktáns-komplexek energia értékeinek összehasonlítása során azt figyeltük meg, hogy a jobb távozó csoportot és erősebb nukleofil támadó ágens tartalmazó rendszerek esetén egyre negatívabb energiákat, azaz egyre stabilabb FS premin komplexeket láttunk. A halogén atomokat tekintve a távozó csoport jósága $F \rightarrow I$, míg a nukleofil erőssége $I^- \rightarrow F^-$ irányban nő.

A távozó csoport és a nukleofil az S_N2 reakciók dinamikáját is befolyásolja. A szórási szögeloszlás értékeket összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a nukleofilként fluoridiont tartalmazó rendszerek esetén kevésbé jelentős a viasszszórás, tehát a direkt viasszapattanásos mechanizmus. Nagyobb ütközési energiáknál mindhárom vizsgált reakció esetén jelentős volt az előre szórás, ami a lehasításos mechanizmusra utal. Az ütközési energia növelésével mindhárom esetben direktebbé válik az S_N2 reakció, de megfigyelhetjük, hogy a távozó csoportként kloridiont tartalmazó reakció esetén lesz a legjelentősebb a direkt jelleget kiváltó

Walden-inverzió a magas ütközési energiákon. Általánosan elmondhatjuk, hogy a N-centrumú reakciók esetén a reakció lejátszódását követően a többlet energia elsősorban a termékek rezgési és forgási szabadági fokaiba kerül, így kevesebb energia fordítódik translációra.

6. Összefoglalás

Jelen dolgozatban részletesen elemeztük a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I}$ rendszer reakciódinamikáját, kiemelt figyelmet fordítva a N-centrumú $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén különösen érdekes sztereodinamikára. Kutatócsoportunk által korábban már vizsgált ($\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I}$ és $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$) nitrogén központi atomot tartalmazó reakciókkal összehasonlítva a jelenleg tárgyalt rendszert, megfigyeltük, hogy hogyan befolyásolja a távozó csoport és a támadó ágens az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók energetikáját, reaktivitását és sztereodinamikáját.

Első lépésként egy teljes dimenziós analitikus potenciálisenergia-felületet (PES-t) fejlesztettünk a rendszerre a kutatócsoportunk által kifejlesztett ROBOSURFER program segítségével. A csoportunkban korábban már megkeresett stacionárius pontokból álló kezdeti pontkészletet újabb szerkezetekkel bővítettük, így növelve a kezdeti PES minőségét. Az elkészült felületen kvázi-klasszikus trajektóriákat futtattunk, majd feldolgoztuk a szimulációkból nyert adatokat.

Eredményeink azt mutatják, hogy a $\text{Cl}^- + \text{NH}_2\text{I} \rightarrow \text{I}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció főleg alacsony ütközési energiákon jelentős, hiszen a negatív gátja miatt a hosszabb reakcióidő kedvez a lejátszódásának. Kisebb ütközési energiákon a multiinverziós mechanizmus dominál, ami indirekt reakciót eredményez. Az ütközési energia növelésével a reakció egyre direktebbé válik, a Walden-inverzió kerül előtérbe a multiinverzióval szemben. Ez a sztereodinamikában is meglátszik: a retenció alacsony energiákon tapasztalt számottevő aránya egyre csökken az ütközési energia növelésével.

Összehasonlítva rendszerünket a $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{I}$ és $\text{F}^- + \text{NH}_2\text{Cl}$ reakciókkal azt tapasztaltuk, hogy az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók energiaviszonyai hasonlóak (kivéve egy nemreaktív orientációjú előlről-támadásos reaktánskomplex stabilitását), azonban nukleofilként kloridiont tartalmazó rendszer esetén a megfelelő stacionárius pontok energiái a magasabb értékek felé tolódnak el. A termékek és reaktánsok öninverziós gátjai között nem tapasztaltunk nagy különbséget, azonban az előlről-támadásos reaktáns komplex energiája mélyül amennyiben a rendszer jobb távozó csoportot vagy erősebb nukleofilt tartalmaz.

A jövőben szeretnénk nagyobb ütközési energia tartományt figyelembe véve tanulmányozni az $\text{S}_{\text{N}}2$, proton transzfer és a kémiaileg még releváns energia tartományba eső halogén absztrakciós reakciócsatornákat. A későbbiekben érdekesnek bizonyulhat a rendszer összehasonlító elemzése központi atomként foszfort tartalmazó reakciók esetén is. Tervezzük a kiegészített eredmények nemzetközi tudományos folyóiratban való publikációját.

7. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek Dr. Papp Dórának és Dr. Czakó Gábornak, akik végig támogattak és hasznos szakmai tanácsokkal láttak el a kutatómunkám során.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani a családomnak és barátaimnak, illetve szaktársaimnak Erdei Laurának, Gárdi Bálintnak és Gyimesi Réka Sárának, hogy végig mindenben támogattak. Továbbá hálás vagyok a kutatócsoportunk minden tagjának a magas színvonalú szakmai támogatásért.

Kutatómunkámat az Egyetemi Kiválósági Ösztöndíj Program (EKÖP) támogatta.

8. Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Angol	Magyar
S _N 2	bimolecular nucleophilic substitution	bimolekuláris nukleofil szubsztitúció
PT	proton-transfer	proton transzfer
PES	potencial energy surface	potenciálisenergia-felület
RMS	root-mean-square	négyzetes középhiba
QCT	quasi-classical trajectory	kvázi-klasszikus trajektória
ICS	integral cross section	integrális hatáskeresztmetszet
HF	Hartree–Fock	Hartree–Fock
SCF	self-consistent field	önkönzisztens tér
STO	Slater-type orbital	Slater-típusú pálya
GTO	Gaussian-type orbital	Gauss-típusú pálya
MP2	second-order Møller–Plesset	másodrendű Møller–Plesset
CCSD(T)-F12b	explicitly-correlated coupled-cluster	explicit-korrelált csatolt-klaszter
	with singles, doubles and perturbative	egyszeres, kétszeres és perturbatív
	triples	háromszoros gerjesztésekkel
aug-cc-pV _n Z	augmented correlation-consistent	korreláció-konzisztens polarizált
	polarized-Valence- <i>n</i> -Zeta	vegyérték <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
B	Brückner	Brückner
W	Walden inversion	Walden-inverzió
FS	front-side attack	előlről támadás
TS	transition state	átmeneti állapot

9. Irodalomjegyzék

-
- ¹ Heitler, W., London, F. Interaction of Neutral Atoms and Homeopolar Bonding According to Quantum Mechanics. *Z. Physik.* 44, 455 (1927)
- ² G. C. Schatz and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 65, 4642 (1976)
- ³ F. Ausfelder, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aoiz, L. Banares, and J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.* 120, 3255 (2004)
- ⁴ M. H. Alexander, D. E. Manolopoulos, and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 113, 11084 (2000)
- ⁵ F. Ausfelder, A. E. Pomerantz, R. N. Zare, S. C. Althorpe, F. J. Aoiz, L. Banares, and J. F. Castillo, *J. Chem. Phys.* 120, 3255 (2004)
- ⁶ G. C. Schatz, M. C. Colton, and J. L. Grant, *J. Phys. Chem.* 88, 2971 (1984)
- ⁷ J. P. Camden, H. A. Bechtel, and R. N. Zare, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, 5227 (2003)
- ⁸ M. N. Glukhovtsev, A. Pross, and L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 2024 (1995)
- ⁹ A. B. Nacs, C. Tokaji, and G. Czakó, *Faraday Discuss.* 251, 604 (2024)
- ¹⁰ P. Walden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 29, 133 (1896)
- ¹¹ W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman, and A. D. Scott, *J. Chem. Soc.* 1937, 1252 (1937)
- ¹² K. Ishida, K. Morokuma, and A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* 66, 245 (1977)
- ¹³ J. Xie and W. L. Hase, *Science* 352 (6281), 32-33. (2016)
- ¹⁴ I. Szabó and G. Czakó, *Nat. Commun.* 6, 5972 (2015)
- ¹⁵ I. Szabó and G. Czakó, *J. Phys. Chem.* 119, 3134 (2015)
- ¹⁶ M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czakó, and R. Wester, *Nat. Chem.* DOI: 10.1038/nchem.2400 (2016)
- ¹⁷ R. Gareyev, S. Kato, and V. M. Bierbaum, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 12, 139 (2001)
- ¹⁸ P. Beak and J. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2796 (1991)
- ¹⁹ Y. Ren and H. Zhu, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 15, 673. (2004)
- ²⁰ B. Hajdu and G. Czakó, *J. Phys. Chem. A*, 122, 1886 (2018)
- ²¹ D. Papp and G. Czakó, *Chem. Sci.*, 12, 5410 (2021)
- ²² R. S. Gyimesi, *Szakkolgozat* (2024)
- ²³ A. Giricz, G. Czakó, and D. Papp, *Chem. Eur. J.*, 29, e202302113 (2023)
- ²⁴ T. Győri and G. Czakó, *J. Chem. Theory Comput.*, 16, 51 (2020)
- ²⁵ M. Novak, K. A. Martin, and J. L. Heinrich, *J. Org. Chem.*, 54, 5430 (1989)
- ²⁶ H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz and others, *Molpro*, version 2015.1, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>. (2015)
- ²⁷ D. A. Tasi, T. Győri, and G. Czakó *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22, 3775 (2020)
- ²⁸ I. Szabó and G. Czakó, *J. Phys. Chem. A* 121, 5748 (2017)