



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
Természettudományi és Informatikai Kar
és a Juhász Gyula Pedagógusképző Kar
Kémiai Informatika Tanszék

**Oldószermodellek hatása kémiai kondenzációs
reakciók leírására**
Dimetil-éter képződés elméleti vizsgálata

KÉSZÍTETTE:
Surányi Attila
Kémia BSc szak

TÉMAVEZETŐ:
Dr. Viskolcz Béla

Szeged
2014

Tartalom

1. Tartalmi összefoglaló.....	2
2. Módszerek.....	3
2.1 Reakciómátrix.....	3
2.2 Elméleti modell.....	4
2.2.1 Sűrűségfunkcionál-elmélet	5
2.2.2 A G3MP2B3 kompozit módszer.....	6
2.3 Oldószer modellek	7
2.3.1 A CPCM-modell	7
2.3.2 A SMD-modell	8
2.4 Explicit oldószer modell	9
2.5 Választott módszerek	10
3. Eredmények	11
3.1 Geometria.....	11
3.1.1 Gázfázisú számolások.....	11
3.1.2 Folyadékfázis: CPCM modell.....	11
3.1.3 Folyadékfázis: SMD modell	15
3.2 Termodinamikai eredmények	16
3.2.1 Gázfázis	17
3.2.2 Implicit oldószer modellekkel végzett számítások	18
3.2.3 Hibrid módszerrel végzett számítások	19
3.2.4 Hibrid módszerrel végzett számítások vízklaszterek használatával	24
4. Konklúzió és kitekintés.....	29
5. Köszönetnyilvánítás.....	30
6. Irodalomjegyzék	31

1. Tartalmi összefoglaló

A folyadék fázisú kondenzációs reakciók fontos szerepet töltenek be a polimer kémiától (pl. poliészter szintézis)¹, egészen a biokémiáig (pl. aminosavak kondenzációjából létrejövő polipeptidek)². Ennek a reakciócsaládnak a mechanizmusát és a termokémiáját folyadékfázisban csak megfelelő oldószer modellek segítségével deríthetjük fel. Az implicit oldószer modellekben a nagyszámú individuális molekulákat egy folytonos közeggel helyettesítjük, amit a dielektromos állandóval jellemezünk. Ezt az eljárást finomíthatjuk, ha egy hibrid módszert használunk, azaz implicit oldószer modell használata mellett az explicit solvatációs burkok modelljét (*explicit solvation shell model*, ESS) is alkalmazzuk³. Az ESS modellben az első solvatációs burkot alkotó molekulákat (explicit módon) komplexként kezeljük a reaktánssal.

Szakdolgozatom témája egy egyszerű, ismert termokémiával rendelkező reakció termodinamikájának és molekuláris tulajdonságainak megismerése vizes közegben, valamint a kilépő vízmolekula és a közeg kölcsönhatásának tanulmányozása. Egy többdimenziós elméleti modell mátrixot terveztünk, amely az elméleti szintek, implicit oldószer modellek, reaktánsok és termékek hidrogénhidás szerkezeteinek, individuális vízmolekulák és vízklaszterek kezeléseinek kombinációjából áll. Ezzel az elméleti modell mátrixszal rendszerünket egy átfogó vizsgálatnak vetjük alá.

A választott kondenzációs reakcióban két metanol molekula kondenzációjából vízkilépés közben dimetil-éter molekula képződik. A reakció hibrid módszeres leírásához megvizsgáltuk a metanol és a dimetil-éter explicit vizes komplexeit, és a reakció során kilépő oldószer molekula solvatációját. A szisztematikusan változó összetételekhez megkerestük a legalacsonyabb energiájú geometriákat. A víz solvatációjához a szakirodalomban található vízklaszter szerkezeteket használtam fel⁴. A geometriai optimalításokat és frekvenciaszámításokat B3LYP/6-31G(d) elméleti módszerrel, a pontosabb termokémiai számításokhoz G3MP2B3 kompozit számítást végeztünk, kombinálva az SMD és CPCM implicit szolvens modellel.

A gázfázisban a számított standard reakcióentalpia csak 0,4 kJ/mol értékkel tér el a kísérleti értéktől, míg az alkalmazott hibrid eljárások segítségével a kísérleti reakcióentalpiát 2,8 kJ/mol, a reakció szabadentalpiát pedig 4,9 kJ/mol hibával számítottuk. Megmutatjuk, hogy a termokémia segítségével lehetőségünk nyílik a hibrid modellek közötti szelekcióra.

2. Módszerek

A tanulmányozni kívánt szerkezeteket a B3LYP/6-31G(d) és G3MP2B3 elméleti szinten, CPCM és SMD implicit oldószer modellekkel vizsgáltuk. Az első solvatációs burkot alkotó molekulákat (explicit) komplexként kezeltük a metanol és dimetil-éter molekulával. Ezen kívül a reakcióban kilépő vízmolekulákat individuális és vízklaszter formában is tanulmányoztuk. Az így létrehozott elméleti modell mátrix biztosítja a széleskörű, de nem teljes vizsgálatot.

2.1 Reakciómátrix

Az 1. ábrán látható kondenzációs reakcióban két metanol molekula kondenzációjából vízkilépés közben dimetil-éter molekula képződik. Választásunk azért esett erre a kondenzációs reakcióra, mert a részt vevő molekulák méretüket tekintve kicsiknek mondhatók, így a számítások gépideje viszonylag rövid.

Vizsgálatainkat során egy reakciómátrixot használtunk, amelyben a metanol és a dimetil-éter molekula vízmolekula nélküli, egy, kettő, és három hidrogénhíddal kapcsolódó vízmolekulás szerkezetei szerepelnek. Ez lehetővé teszi, hogy a szerkezetek mindegyik kombinációjával megvizsgáljuk a reakció termodinamikai sajátságait.



1. ábra: A metanol kondenzációs reakciójának egyenlete, ahol n és m betűk jelzik a vízmolekulák sztöchiometriai számát

A reakció hibrid módszeres leírásához megvizsgáltuk a metanol és a dimetil-éter molekula explicit vizes komplexeit, és a reakció során kilépő oldószer molekula solvatációját. A szisztematikusan változó összetételekhez megkerestük a legalacsonyabb energiájú geometriákat. A víz solvatációjához a szakirodalomban található vízklaszter szerkezeteket használtam fel⁴. A reakcióegyenletben n és m betűk jelzik a vízmolekulák sztöchiometriai számát: n jelöli a metanol molekulával hidrogénhidas kötésben lévő vízmolekulák számát, míg m ugyanezt a dimetil-éter molekulán.

Ha mindezeket figyelembe vesszük, a bruttó reakcióban kilépő vízmolekulák száma $(2n - m + 1)$, vagyis a metanollal hidrogénkötésben lévő vízmolekulák száma szorozva kettővel $(2n)$, kivonva a dimetil-éter molekulán maradó vízmolekulák számát $(-m)$, és hozzáadva a kondenzáció során kilépő egy vízmolekulát $(+1)$. A legkisebb energiájú szerkezeteket egy reakciómátrixban helyeztem el az expliciten jelen lévő vízmolekulák száma szerint, amiben a reakciónak megfelelően szerepelnek a különböző számú vízmolekulás szerkezetek kombinációi, és a reakcióhoz tartozó energiaértékek. Például az $n = 2$, $m = 1$ értékekkel kijelölt mezőben meg fogjuk találni azon reakció energiaértéket, amelyben a metanol molekulával 2 vízmolekula van hidrogénhidas kötésben, a dimetil-éterrel pedig 1.

A reakcióhoz tartozó termodinamikai eredményeinket a 2. ábrán látható reakciómátrixban fogjuk bemutatni, ezzel biztosítva, hogy a metanol molekulával, és a dimetil-éter molekulával hidrogénkötésben lévő vízmolekulák számának minden kombinációját megvizsgáljuk.

$n \backslash m$	0	1	2	3
0				
1				
2				
3				

2. ábra: Reakciómátrix

2.2 Elméleti modell

A geometriai optimálásokra és frekvencia számolásokhoz a B3LYP/6-31G(d) elméleti modellt használtuk, míg a termokémia számításához ezen modell mellett a G3MP2B3 kompozit eljárást alkalmaztuk. Ezáltal elméleti modell mátrixunk első tagja 2, ami a reakciómátrix számolási lehetőségeit növeli.

2.2.1 Sűrűségfunkcionál-elmélet

A hullámfüggvény alapú módszerek mellett léteznek olyan módszerek is, amelyek az elektronsűrűségből indulnak ki. Nagy előnyük ezeknek a módszereknek, hogy amíg egy n -elektronos molekula elektron hullámfüggvénye $3n$ tér- és n spinkoordinátát tartalmaz, azaz több információt, mint amire feltétlenül szükségünk van, addig a sűrűségfunkcionál-elmélet (*density functional theory, DFT*) kevesebb változót tartalmaz⁵.

A Hohenberg-Kohn-tétel⁶ kimondja, hogy egy adott alapállapothoz tartozó elektronsűrűség a külső potenciált egyértelműen megadja. A tétel egy fontos következménnyel jár: egy kvantummechanikai rendszerben minden megfigyelhető mennyiséget egyértelműen meghatároz az alapállapot elektronsűrűsége. Ezeken a megállapításokon alapszik a DFT, amely nagy népszerűsége tett szert viszonylag csekély számításigénye és kiemelkedően jó eredményei miatt⁷.

A DFT eljárásokhoz olyan funkcionálokat is fejlesztettek, amikben a kicserélődési-korrelációs funkcionál két tagból áll, egy kicserélődési, és egy korrelációs funkcionál összegéből:

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad (1)$$

E_C a korrelációs funkcionált, E_X pedig a kicserélődési funkcionált jelöli. Az olyan funkcionálokat, amelyek az egzakt kicserélődési tagot valamilyen arányban tartalmazznak, hibrid funkcionáloknak nevezzük (1. képlet).

A B3LYP^{8,9,10} hibrid funkcionál tovább tagolja az E_{XC} tagot. A Becke-féle gradiens-korrigált kicserélődési, és a Lee-Yang-Parr gradiens-korrigált korrelációs funkcionálra:

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_x \Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + a_c(\Delta E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (2)$$

Az a_0 , a_x , a_c együtthatók értéke a B3LYP módszer esetében: $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$, $a_c = 0,81$, de néhány szerző egyes molekula csoportokra más értékeket használ. Az E_X^{LSDA} tag az egységes elektron kicserélődési energia, az E_X^{exact} a Kohn-Sham pályákon

alapuló HF kicserélődési energia, a ΔE_x^{B88} pedig Becke 1988-as gradiens-korrigált kicserélődési funkcionálja. Mivel a LYP funkcionál már tartalmaz lokális és gradiens korrekciókat, a koherencia megtartásához egy közelítést alkalmaz. A közelítés során a ΔE_C^{LYP} tagból kivonja a E_C^{VWN} tagot, amely a Vosko-Wilk-Nusiar lokális korrelációt (2. képlet).

A módszer átlagos abszolút hibája kevesebb, mint ± 8 kJ / mol, így egy meglepően jó teljesítőképességű funkcionálról beszélhetünk¹¹.

2.2.2 A G3MP2B3 kompozit módszer

Ha a vizsgálandó rendszerünk Schrödinger-egyenlete nagyban hasonlít egy másik, ismert rendszer Schrödinger-egyenletére, vagyis a megoldásaik csak kis mértékben különböznek, akkor a Hamilton-operátorban szereplő potenciális energiatagok is csak kis mértékben fognak különbözni. Ezek szerint az új rendszert a régi kis változtatásával megkaphatjuk, a különbség pedig egy ún. perturbációs paraméter lesz⁷.

Christian Møller és Milton S. Plesset 1934-ben javasolták az atomok és molekulák elektronkorrelációjának perturbációs kezelését¹², ahol a perturbálatlan hullámfüggvény a Hartree-Fock hullámfüggvény. A számítások során a HF-számításokból származó be nem töltött pályák segítségével további energiatagokat állít elő.

Az MP2 módszer¹³ nevében a 2-es szám a másodrendű energiakorrekciókra utal, ehhez hasonlóan az MP3, MP4, stb. módszerek ennél nagyobb szintű korrekciót végeznek¹⁴.

A Gaussian-3 módszer¹⁵ (G3) egy ab initio számolásokon és empirikus korrekciókon alapuló módszer, amely alkalmas a $Z \leq 18$ -as atomokat tartalmazó molekulák és atomok energiájának számítására. 299 kísérleti energiaértékkel (képződési entalpiák, ionizációs energiák, elektron affinitások, proton affinitások) összehasonlítva a G3 módszer átlagos abszolút eltérése ezektől az értékektől $\pm 4,23$ kJ / mol¹⁶.

A G3 módszerhez több módosítást is fejlesztettek, amiknek a célja a számítási idő csökkentése, és a nagyobb rendszerekre való alkalmazhatóság anélkül, hogy jelentősen vesztenénk a pontosságból. Ezeknek a fejlesztéseknek az egyik eredménye a G3MP2B3 módszer, amely egy kompozit módszer¹⁶. A számolás menete a következő: először a geometriát és a rezgési hullámszámokat B3LYP/6-31G(d) szinten számolja ki, mert

ezen a szinten geometriára jó eredmények kaphatók, és a számítási ideje is kevesebb, mint az MP2 módszernek. A zéruspont-energiákat (ZPE) 0,96-tal skálázza. Másodszor egy single-point számítást végez QCISD(T,FC)/6-31G(d) szinten. Az FC rövidítés a „befagyasztott mag” (*frozen core*) közelítésre utal⁷. Harmadszor, MP2(FC) módszerrel 6-31G(d) és 6-311+G(2df,2p) bázis szettekkel számolja a Li-Ne-ig, és 6-311+G(3d2f,2p) bázis szettel a Na-Ar-ig a zéruspont-energiákat, összefoglaló néven G3MP2large bázissal. Ezután spin-pálya (*spin-orbit*, *SO*) korrekció történik atomi minőségtől függően. Majd a magasabb szintű korrekció (*higher level correction*, *HLC*) figyelembe veszi a hiányosságokat az energia számításokban (3. képlet)¹⁷.

$$\begin{aligned}
 E_0[\text{G3MP2B3}] = & E[\text{QCISD}(T) / 6-31\text{G}(d)] \\
 & + E[\text{MP2} / \text{G3MP2large}] \\
 & - E[\text{MP2} / 6-31\text{G}(d)] \\
 & + \Delta E(\text{SO}) + \Delta E(\text{HLC}) + \Delta E(\text{ZPE})
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

A G3MP2B3 módszer átlagos abszolút eltérése 299 kísérleti energiaértékkel összehasonlítva 1.25 kcal/mol, ami kicsivel jobb a G3(MP2) módszernél, amelynek 1.30 kcal/mol¹⁵.

2.3 Oldószer modellek

Két implicit oldószer modellt használtunk, így az elméleti modell mátrixunk következő tagja kettő. Más szóval, a vizsgálatra használt módszerek kombinációja megduplázódik.

2.3.1 A CPCM-modell

A PCM-modell alapján az oldószert egy folytonos, homogén közegként kezeljük, amit az oldott anyag polarizál. A PCM megnevezés (*polarisable continuum method*) több módszert magában foglal, az első változat óta több verzió is megjelent, pl. az IEF-PCM, és a CPCM.

A PCM-család minden tagja képes arra, hogy korlátlan számú oldott részecskét leírjon, és ezek mindegyike rendelkezik az oldószerből általuk kiszorított térfogattal, amit

üregnek hívunk, valamint a látszólagos felületi töltéseikkel (*apparent surface charges, ASC*)¹⁸.

A korábban említett CPCM-modell (*COnductor-like Screening MOdel, COSMO*) alapvető különbsége a többi módszerhez képest, hogy a közeg dielektromos állandóját a pontos, véges értékről megváltoztatja, és a közeget vezetőként kezeli, $\epsilon = \infty$. Ezen megközelítés előnye, hogy megkönnyíti az árnyékoló-hatás kezelését. A vezető felületén a potenciál 0 lesz az alkalmazott feltételezések következtében, ami megkönnyíti a felszíni töltések meghatározását¹⁹.

A végeredmények korrekciót igényelnek, hiszen a közeg dielektromos állandója véges értékű, így a felszíni töltéseket egy függvényel skálázzuk:

$$q' = q \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + k} \quad (4)$$

ahol ϵ_r a dielektromos állandót, a q a felszíni töltéseket, a q' pedig a korrigált értéket jelöli.

Az egyenletben a „k” korrekciós tag meghatározása empirikus módon történik. Az eredeti publikációban²⁰ k értéke 0,5, más verziók más értékeket is javasoltak. Egyes szakirodalmi hivatkozásokban²¹ semleges oldott anyagokra k értékére 0,5-öt javasolnak, míg töltött részecskékre k = 0-át.

Nagy dielektrikumú oldószereknél (pl. víz) k értékének változtatása majdnem hatástalan a végső energiaértékre nézve, azonban alacsony dielektrikumú oldószereknél (pl. ciklohexán) a helyzet ennél kritikusabb, ezért fontos, hogy több figyelmet fordítsunk a COSMO szolvatációs modellek használatára¹⁸.

2.3.2 A SMD-modell

Az SMD-modell (*solvation model density*) az oldott molekula teljes elektronsűrűségét parciális atomi töltések definiálása nélkül használja, elektronsűrűséget alkalmazva (a modell nevében a *D*, *density* kifejezés erre utal). Az oldott molekula által a közegben elfoglalt üreget a módszer atommag-központú szférák szuperpozíciójával definiálja.

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{ENP} + \Delta G_{CDS} + \Delta G_c \quad (5)$$

A megfigyelhető oldódási szabadentalpiát (ΔG_{solv}) a modell két komponensre és egy korrekciós tagra bontja: a tömb fázis által kialakított elektrosztatikus kölcsönhatásokat a ΔG_{ENP} tag adja meg (5. képlet). Az ENP az oldódási szabadentalpia elektronikus (E), nukleáris (N) és polarizációs (P) komponenseire utaló rövidítés. A nukleáris tag a gáz- és az oldatfázisban tapasztalható eltérő geometriákból származik.

A rövidtávú kölcsönhatásokat, amik az oldószer és az oldott anyag molekulái között jönnek létre az első solvatációs burookban, a ΔG_{CDS} tag írja le. Nagysága az oldószerüreg kialakításához szükséges energiától (C, cavity), a diszperzióváltozástól (D, dispersion), és a lokális oldószer szerkezet változásától (S, solvent structure) függ.

A gázfázisú és az oldatfázisú standard állapotok közötti szabadentalpia korrekcióért a ΔG_c tag felel.

A fő különbség a többi modellhez képest a modell univerzálissága, mert alkalmazhatósága kiterjed töltéssel rendelkező és semleges oldott molekulákra, és bármilyen oldószerre, ha pár kulcsfontosságú paramétert ismerünk²².

2.4 Explicit oldószer modell

Az alapvető különbség az explicit és implicit oldószer modellek között, hogy amíg az implicit oldószer modell egy folytonos közeget alkalmaz az oldószer leírására, addig az explicit modell (*explicit solvation shell model*, ESS) atomisztikusan reprezentált molekulákat használ.

Míg az explicit megközelítés fizikailag egyértelműen pontosabb, a gyakorlati korlátai miatt nem feltétlenül lesz ez a modell a megfelelő választás az oldószer-hatás figyelembevételére. A gyakorlati korlát, hogy az explicit oldószer molekulák számát és térben elfoglalt helyzetét nem ismerjük. Ugyanazon elméleti szinten végzett számításoknál az implicit oldószer modell nagyságrendekkel kevesebb időt igényel, mint egy explicit oldószer modellel végzett számítás.

Mivel mindkét oldószer modellnek megvannak a maga előnyei és hátrányai, ésszerű lépésnek tűnik, hogy a két modellt kombinálva megpróbáljuk azok előnyeit kihasználni. Például az első solvatációs burokból származó rövid távú hatások nagyban

különböznek a közeg távolabbi, tömb fázis által kialakított hatásaitól, ezért az első szolvatációs burok reprezentálása előnyösebb explicit módon, a fennmaradó részt pedig implicit módon.

Érdemes megemlíteni, hogy amíg növekvő érdeklődést tapasztalhatunk a hibrid módszerek iránt, a kevert módszerek választása nem feltétlenül jobb, mint egy tisztán implicit, vagy explicit megközelítés. Általánosságban, ha az első szolvatációs burokból eredő hatások nem különböznek drasztikusan a vártaktól, nincs különösebb okunk, hogy ne alkalmazzunk egy kevert modellű stratégiát. Például egy akvakomplexnél, ahol a jelenlévő vízmolekulák inkább ligandum szerepet töltenek be egy erősen töltött fématom körül, mint oldószert, a vízmolekulák explicit közelítése egyértelműen ajánlott^{23,3}.

2.5 Választott módszerek

A számolásokat Gaussian 09 programcsomaggal végeztük a SZTE JGYPK Kémiai Informatika Tanszék klaszterein, Debian Linux környezetben²⁴. A geometriai optimálások során a szakirodalomban található vízklaszter szerkezetekből indultam ki⁴. Az optimálásokat és frekvenciaszámításokat B3LYP/6-31G(d) elméleti módszerrel, a pontosabb termokémiai számításokhoz G3MP2B3 kompozit eljárást végeztünk, kombinálva az SMD és CPCM implicit szolvens modellel.

Az elméleti modell mátrixunk a következő képen összegezhethetjük: $2 \cdot 2 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 2$, ahol az értékek rendre a két elméleti szintet, a két implicit oldószer modellt, a metanol négy, és a dimetil-éter négy explicit vízmolekulával alkotott szerkezeteinek számát, valamint a kilépő víz kétféleképpen történő kezelését jelölik. Így a végső kombinációk száma 128.

3. Eredmények

A kiértékelés során először a molekuláris komplexek geometriáinak főbb jellemzőit mutatom be, majd az ezekhez tartozó termodinamikai sajátságokat elemzem.

3.1 Geometria

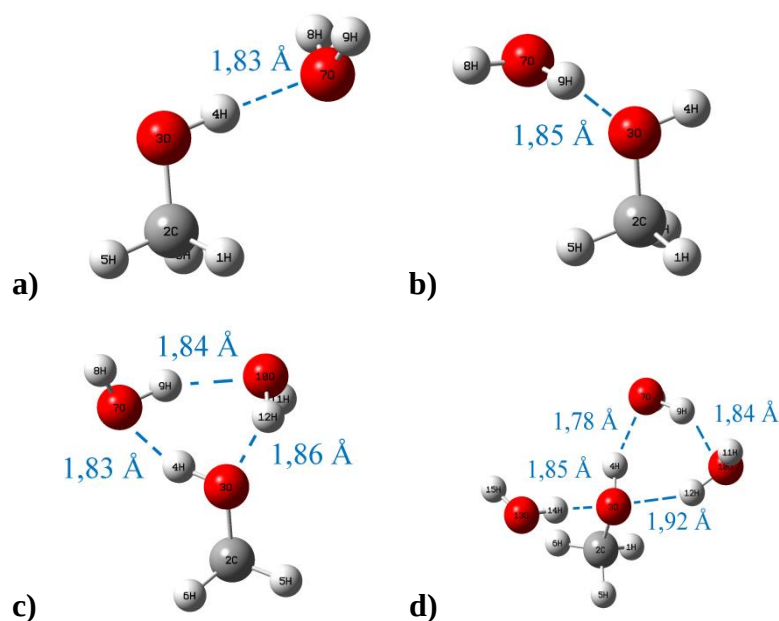
A reakcióban részt vevő molekulák szolvatációs burkának kiválasztásánál kikötöttük, hogy csak olyan explicit vízmolekulákat veszünk figyelembe, amelyek közvetlenül, hidrogénhíd-kötésekkel kapcsolódnak az adott molekulák hidrogén donor- és akceptor atomjához. Azokat az oldószer molekulákat, melyek közvetlenül nem, vagy egy másik oldószer molekulán keresztül kapcsolódnak, nem vesszük figyelembe. Ez a feltétel lehetővé teszi, hogy egy viszonylag kisméretű és véges számú rendszerre korlátozzuk vizsgálatainkat. Ez a közelítés csak a közvetlenül kölcsönható explicit oldószer molekulák hozzájárulását adja meg a teljes reakció termokémiájához. A közvetlenül kölcsönható explicit oldószer molekulákkal történő reprezentálás fontos a termokémiai pontosság megtartásához²³. A megfelelő szerkezetek keresésénél a hidrogénhidak számának maximalizálása volt a célunk, ezzel is növelve a komplexek stabilitását.

3.1.1 Gázfázisú számolások

A gázfázisban a kötött oldószer molekulákat tartalmazó szerkezetek teljes optimalizációját végeztük el. A kitűzött elveinkhez a megfelelő szerkezeteket megtaláltuk. A legalacsonyabb energiájú szerkezeteket később felhasználtuk a folyadék fázisban történő geometriai optimalások során. Ezek a szerkezetek ritkán bizonyultak a legstabilabbnak folyadék fázisban is, ám minden esetben hasznos kiindulása pontok voltak.

3.1.2 Folyadékfázis: CPCM modell

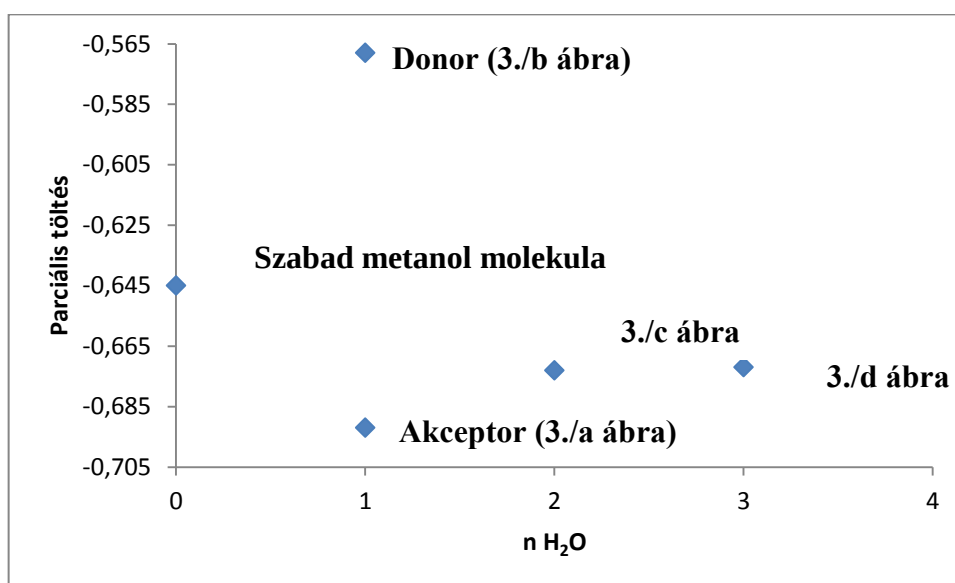
A gázfázisban meghatározott komplexeket a CPCM implicit oldószer modell felhasználásával, kiindulásként választva, ismételten optimalizáltuk.



3. ábra: A metanol 1, 2, 3 vízmolekulából álló hidrátburok (balról jobbra a, b, c szerkezet), CPCM modellel kapott legstabilabb szerkezetei

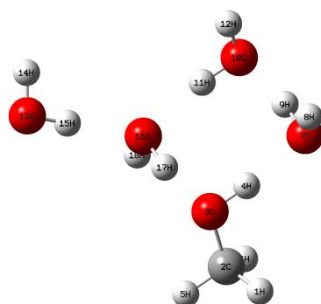
Az egy vízmolekulás komplexek esetében megvizsgáltuk a metanol szempontjából mind az akceptor (3./a ábra), mind az donor (3./b ábra) szerepet, hogy megbizonyosodjunk arról, melyik a stabilabb. A 3/a. ábrán látható komplexben a kialakuló erős hidrogénkötés hossza 1,83 Å, a 3./b ábra esetében a kötés hossza 1,85 Å. A metanol két vízmolekulával alkotott szerkezete (3./c ábra) feltehetően a 3./a ábrán látható szerkezetből alakul ki, hiszen szerkezetük egy vízmolekula orientációjában nagyfokú hasonlóságot mutat. Ennél a komplexnél egy hatatomos gyűrű alakul ki, maximalizálva a másodlagos kötések számát (3 H-híd kötés). A 3./a ábrán látható szerkezetben lévő hidrogénhíd kötés hossza itt nem változik. A három vízmolekulát tartalmazó asszociátum esetén (3./d ábra), a belépő következő H₂O molekula révén egy új, összesen csak négy hidrogénkötést alakít ki. A 3./c ábrán látható szerkezet elérése után a harmadik vízmolekula már nem alakíthat ki gyűrűt, mivel akkor nem kapcsolódik a metanol hidroxilcsoportjához, ezért a többi vízmolekulától távolabb kötődik. A belépő harmadik vízmolekula hatására az eredetileg 1,83 Å hosszú kötés 1,78 Å nagyságúra rövidül, valamint az 1,86 Å hosszú kötés megnyúlik 1,92 Å-re.

A belépő vizek a hidroxilcsoport oxigénjének parciális töltésére gyakorolt hatását a 4. ábrán mutatjuk be.



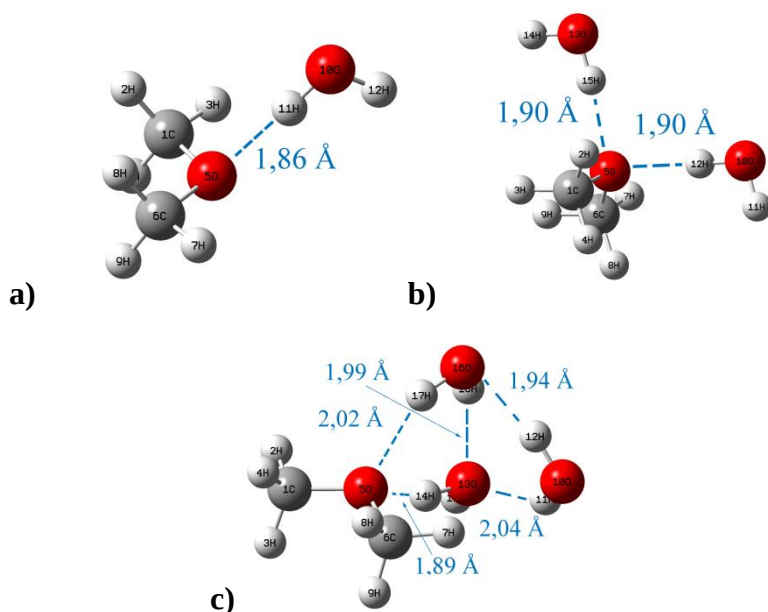
4. ábra: A belépő vizek a hidroxilcsoport oxigénjének parciális töltésére gyakorolt hatása a metanol molekulában.

A 3/a. ábrán az első H₂O molekulával kialakított hidrogénkötésben a metanol akceptorként viselkedik, a hidroxilcsoport oxigénjének parciális töltése lecsökken a szabad metanol molekulához képest. A donor esetében azonban a parciális töltés nő. A következő H₂O belépésével az egyik hidrogénkötésben donorként a másikban akceptorként van jelen, parciális töltése az akceptor típusú egy vízmolekulás metanoléhoz van közelebb. A harmadik H₂O belépése után két donor típusú, és egy akceptor típusú hidrogénhíd kötésben vesz részt, parciális töltése itt már alig változik. A két-, és a három vízmolekulával alkotott komplexek parciális töltése bizonyítja, hogy a 3/a ábrán látható szerkezetből alakultak ki, geometriájuk is az akceptor típusú metanol molekulára hasonlít. Látható, hogy az akceptor parciális töltésének minimuma 1 explicit víznél lesz, majd telítés jellegű görbét kapunk.



5. ábra: A metanol 4 vízmolekulával B3LYP/6-31G(d) módszerrel, CPCM modellel kapott szerkezet

Az 5. ábrán a kritériumainkat nem teljesítő négy vízmolekulás szerkezet látható.

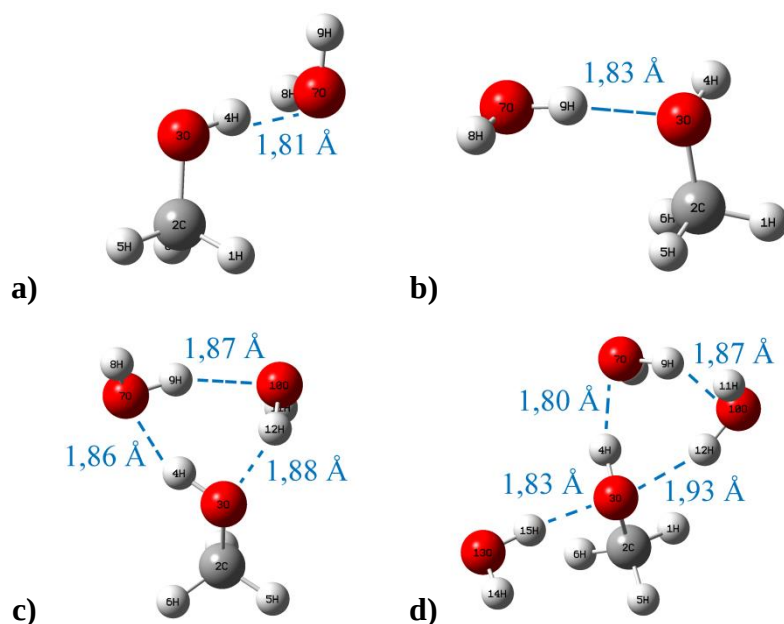


6. ábra: A dimetil-éter 1, 2, 3 vízmolekulából álló hidrátburok (balról jobbra a, b, c) szerkezet CPCM modellel kapott legstabilabb szerkezetei

A 6/a. ábrán látható szerkezetben a hidrogénkötés hossza 1,86 Å, így itt is egy erős másodlagos kötésről beszélhetünk. A 6/b. ábrán a két vízmolekula egymástól távol elhelyezkedve kapcsolódnak a dimetil-éterhez, így a maximálisan kialakítható három hidrogénkötés helyett csak kettő alakul ki. Ennek egyik oka lehet a dimetil-éterben található oxigénatom két nemkötő elektronpárjainak taszítása. Az eredetileg 1,86 Å hosszúságú kötés 1,90 Å nagyságúra nő, aminek valószínűsíthető oka, hogy a belépő második vízmolekula hatására kiszorul a dimetil-éter oxigén atomjától. A három vízmolekulás szerkezetnél (6/c. ábra) a harmadik vízmolekula nem teljesítheti a követelményeinket, de koordináló hatása, és a kialakuló hidrogénhidas hálózat miatt mégis megvizsgáltuk szerepét. Ennél a geometriánál nem mondhatjuk el azt, amit a metanolnál, miszerint a két vízmolekulás szerkezetet elérve lép be a harmadik vízmolekula, ugyanis az eredetileg egymástól távolabb lévő két vízmolekula a harmadik belépésével közelebb kerül, így hidrogénkötést kialakítva egymás között. A kialakuló hidrogénkötések száma így hatra nő, mivel a harmadik vízmolekula kapcsolódik mindkét vízmolekulához, és a dimetil-éter metil-csoportjához (2,46 Å). Az eredeti két hidrogénkötés közül az egyik 2,02 Å, a másik 1,89 Å hosszúságúra változik.

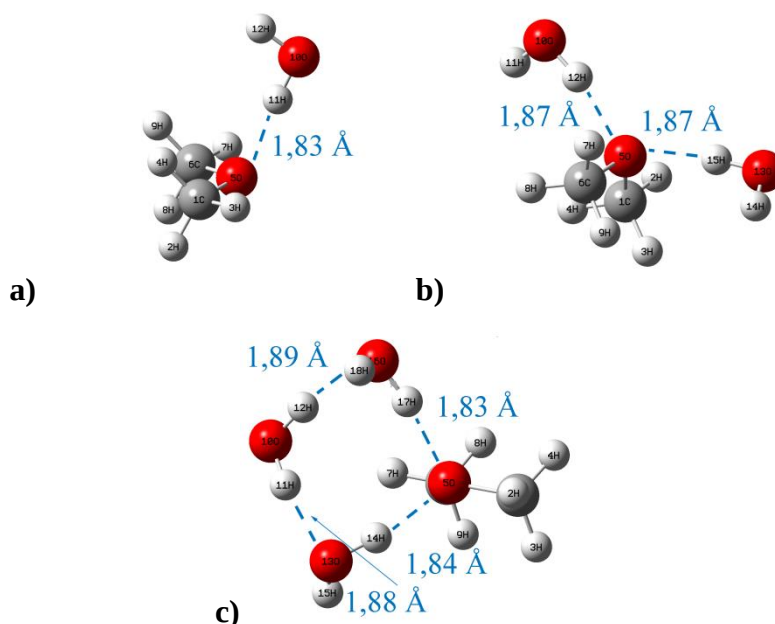
3.1.3 Folyadékfázis: SMD modell

A következőekben az SMD implicit oldószer modellel végzett geometriai optimalizálások eredményeit mutatjuk be.



7. ábra: A metanol 1, 2, 3 vízmolekulából álló hidrátburok (balról jobbra a, b, c, d szerkezet), SMD modellel kapott legstabilabb szerkezetei

A metanol egy vízmolekulás komplexeinél a CPCM modellel végzett optimalizálásokhoz hasonlóan itt is megvizsgáltuk az akceptor (7/a. ábra) és a donor (7/b. ábra) szerepet betöltő metanol szerkezeteinek stabilitását. A donor esetében a kötés hossza 1,81 Å, az akceptor esetében pedig 1,83 Å (7./b ábra). A második víz belépésével a 7/a. ábrán látható szerkezethez képest a kötéshossz megnő, értéke 1,86 Å. A három vízmolekulás szerkezet hidrogénkötései ugyan úgy viselkednek, mint a 3. ábrán látható CPCM modellel számított szerkezetek esetében (7./d ábra). Az elsőként kialakított hidrogénkötés hossza megrövidül (1,80 Å), a másodiké megnyúlik (1,93 Å). Ennek oka a harmadik vízmolekula a metanol molekula hidroxilcsoportjának parciális töltésére gyakorolt hatása lehet.



8. ábra: A dimetil-éter 1, 2, 3 vízmolekulából álló hidrátburok (balról jobbra a, b, c szerkezet) SMD modellel kapott legstabilabb szerkezetei

Az SMD-modellel végzett geometriai optimálások során kapott szerkezetekből (8. ábra) látható, hogy a dimetil-éter különböző módszerekkel kapott vízmolekulás szerkezetei nagyfokú hasonlóságot mutatnak (8./a,b ábra). Kivételek ez alól a három vízmolekulás szerkezetek, ahol az oxigén atomhoz közvetlenül kapcsolódó vizek között megszűnik a kötés, a két vízmolekula oxigénje közötti távolság $3,81 \text{ \AA}$ (8./c ábra). Látható, hogy az SMD modellel végzett számításoknál a harmadik H_2O koordináló hatása sokkal gyengébb a CPCM modellel kapott szerkezetekéhez képest.

3.2 Termodinamikai eredmények

Ebben az alfejezetben a reakciómátrix elemeihez számított reakcióentalpiákat és reakció szabadentalpiákat hasonlítjuk a kísérleti adatokhoz. Az eredményeket a gázfázisú, a csak implicit szolvans modellel, és a hibrid módszerrel végzett számításoknál is megvizsgáltuk.

A kiértékelésnél a számított eredmények és a kísérleti adatok közti eltérést a reakciómátrixban fogjuk bemutatni egy színskála segítségével, amely az eltérés mértékét szemlélteti. Az eltérés számítása során a számított eredményből vontuk ki a kísérleti értéket. A színskálát a 2. táblázatban mutatjuk be. A kísérleti értéktől $0\text{-}8 \text{ kJ/mol}$ eltérést zöld színnel, a $8\text{-}15 \text{ kJ/mol}$ eltérést citromsárgával, a $15\text{-}30 \text{ kJ/mol}$

eltérést narancssárgával, a 30-50 kJ/mol eltérést pirossal, az 50 kJ/mol-nál nagyobb eltérést lilával jelöltük.

3.2.1 Gázfázis

A gázfázisú számítások eredményeit a 1. táblázatban láthatjuk. Megállapítható, hogy amíg a B3LYP/6-31G(d) elméleti szinten kapott standard reakcióentalpia több mint 8,4 kJ/mol hibával terhelt, addig a G3MP2B3 módszerrel analitikai pontosságot meghaladó eredményt kapunk. A standard reakcióentalpia mindössze 0,4 kJ/mol értékkel tér el a kísérleti értéktől, ami kisebb, mint a mérés hibahatára. Kijelenthetjük, hogy a gázfázisú, G3MP2B3 módszerrel végzett számítások megbízható termodinamikai értékeket szolgáltatnak gázfázisban, ellentétben a B3LYP/6-31G(d) módszerrel.

	B3LYP/6-31G(d)	G3MP2B3	Kísérlet ^{25,26,27,28}
$\Delta_r H^\circ$ (kJ / mol)	- 16,1	- 24,2	-24,51 $\pm$ 0,9

1. táblázat: Gázfázisban számított és irodalmi standard reakcióentalpia értékek összehasonlítása

Megvizsgáltuk gázfázisban is a molekuláris komplexként kötött vízmolekulákkal együtt a standard reakcióentalpia változását, a B3LYP/6-31G(d) és a G3MP2B3 módszerrel kapott eredményeket a 2. táblázatban láthatjuk.

	n \ m	0	1	2	3
B3LYP/ 6-31G(d)	0	8,4	-13,1	-56,1	-94,0
	1	59,0	37,5	-5,6	-43,5
	2	184,1	162,6	119,5	81,7
	3	281,0	259,5	216,4	178,5
G3MP2B3	0	0,4	-14,8	-30,8	-58,1
	1	28,0	12,9	-3,1	-30,4
	2	92,9	77,7	61,8	34,5
	3	122,4	107,2	91,3	64,0

Eltérés:

0-8	8-15	15-30	30-50	>50
-----	------	-------	-------	-----

2. táblázat: A B3LYP/6-31G(d) és a G3MP2B3 módszerrel gázfázisban számított standard reakcióentalpiák ($\Delta_r H^\circ$ (kJ / mol)) összehasonlítása a kísérleti értékkel, ahol n jelöli a CH_3OH molekulával hidrogénhidras kötésben lévő H_2O számát, míg m ugyanezt a CH_3OCH_3 molekulán

A táblázatokból látható, hogy a G3MP2B3 módszerrel végzett számításoknál az $n = 0$, $m = 0$ eset szolgáltatta a legpontosabb eredményt, ami gázfázis esetében könnyen belátható, hiszen ott nem alakul ki vízmolekulákkal hidrogénhidras szerkezet. A B3LYP/6-31G(d) módszerrel kapott eredményeknél azonban az $n = 1$, $m = 2$ eset reakcióentalpiájának eltérése kisebb, mint az $n = 0$, $m = 0$ eseté. Ennek fizikai jelentése az lehet, hogy a megfelelő hidrogénhid asszociátumok gázfázisban is stabilak, hiszen kompozit módszerrel is kis eltérést tapasztalhatunk az adott $n = 1$, $m = 2$ esetre.

3.2.2 Implicit oldószer modellekkel végzett számítások

A CPCM és az SMD implicit oldószer modellek segítségével, explicit vízmolekulák hozzáadása nélkül számított termodinamikai eredményeket a 3. táblázatban mutatjuk be.

$\Delta_r H^\circ$ (kJ / mol)				$\Delta_r G^\circ$ (kJ / mol)		
CPCM	SMD	Kísérlet 25,29,30	Elméleti modell	Kísérlet 25,31,32	CPCM	SMD
- 16,4	- 17,4	- 12,3	B3LYP/6-31G(d)	- 1,1	- 11,5	- 12,5
- 23,2	- 23,9		G3MP2B3		- 18,4	- 19,1

3. táblázat: Implicit szolvens modellekkel számított és kísérleti standard reakcióentalpia és standard szabadentalpia összehasonlítása

Látható, hogy a B3LYP/6-31G(d) módszerrel, a CPCM implicit oldószer modellel végzett számítás közelítette meg legjobban a kísérletileg mért értéket, 4,1 kJ/mol-lal becsülte azt alul. Ugyanazon az elméleti szinten, de az SMD implicit

oldószer modell kapott eredmény már 5,1 kJ/mol hibával terhelt. Nagyobb eltérések tapasztalhatók a szakirodalmi adatoktól G3MP2B3 módszer esetében, itt ugyanis a legpontosabb értékünk, amit a CPCM modellel értünk el, 10,9 kJ/mol hibával számítottuk, ami több mint duplája a B3LYP/6-31G(d) módszerrel számítottak. Ebből is látszik, hogy esetünkben, a gázfázisú számításokkal ellentétben, a B3LYP/6-31G(d) módszer használata pontosabban reprodukálja a kísérleti reakcióentalpiát, mint a G3MP2B3 módszer.

Az 3. táblázatban az is látható, hogy mindkét elméleti szinten és oldószer modellel viszonylag nagy hibával határozzuk meg a reakció szabadentalpiáját. A B3LYP/6-31G(d) módszer a CPCM modellel kombinálva 10,4 kJ / mol-lal becsli alul a kísérleti értéket, a G3MP2B3 módszernél ez az érték 17,3 kJ / mol-ra nő.

Annak eldöntésére, hogy a számítások hibáját a nem megfelelő oldószer kezelés okozza, hibrid eljárásokkal kívántuk ellenőrizni.

3.2.3 Hibrid módszerrel végzett számítások

A hibrid módszeres eljárások első lépése a megfelelő molekula-oldószer komplex kiválasztása. Ha a metanol egy vízmolekulás szerkezeteit megvizsgáljuk, meg kell állapítanunk, hogy a standard reakcióentalpia számolásánál melyik komplexet fogjuk figyelembe venni. Ehhez mindkét komplex képződési entalpiáját kiszámítottuk, majd megnéztük, hogy mennyi a különbségük. A különbség számolásánál a donor képződési entalpiáját vontam ki az akceptoréból. Az eredményeket az 4. táblázatban láthatjuk.

$\Delta_f H^\circ$ (kJ / mol)	B3LYP/6-31G(d)	G3MP2B3
akceptor	0	0
donor (CPCM)	3,3	-1,4
donor (SMD)	2,0	-1,2

4. táblázat: A donor és az akceptor metanol egy vízmolekulás komplexének standard képződési entalpiájának ($\Delta_f H^\circ$ (kJ / mol)) különbsége a B3LYP/6-31G(d) és G3MP2B3 elméleti szinten

Az SMD és CPCM modellekkel kapott akceptor típusú metanol molekula képződési entalpiáját vettem a hasonlítási alapnak, az alatta lévő mezőkben pedig implicit oldószer modellekre lebontva láthatjuk, hogy mennyivel tér el ettől a donor típusú metanol képződési entalpiája. A B3LYP/6-31G(d) módszer esetén mindkét implicit oldószer modellel számítva az akceptor típus lesz stabilabb, míg a G3MP2B3 módszer esetén minden esetben a donor. Ezek alapján a B3LYP/6-31G(d) módszerrel számított reakcióentalpiáknál és reakció szabadentalpiáknál az egy vízmolekulás metanol komplexek közül az akceptor típusút, G3MP2B3 módszer esetén pedig a donor típusút vettük számításba.

A kialakult hidrogénhíd-kötések által felszabadult energiát a B3LYP/6-31G(d) módszernél kiszámítottuk az alábbi egyenlet alapján, így jellemezhetjük az egyes vízmolekulák komplexre gyakorolt stabilizáló hatását is.

$$\Delta H_{explicit}^0 = \Delta H_{komplex}^0 - \left[\Delta H_{CH_3OH}^0 + n \cdot \Delta H_{H_2O}^0 \right] \quad (6)$$

$\Delta H_{komplex}^0$ a komplex teljes entalpiája, $\Delta H_{CH_3OH}^0$ a metanol entalpiája, $n \cdot \Delta H_{H_2O}^0$ a vízmolekula entalpiája szorozva n -nel, vagyis a metanol molekulához kötődő vízmolekulák számával, $\Delta H_{explicit}^0$ pedig ezek különbsége, azaz a komplex stabilitását jellemző energiamennyiség (6. képlet). Ha ezt az energiamennyiséget elosztjuk a komplexben lévő vízmolekulák számával, megkapjuk az egy vízmolekulára jutó átlagos entalpiaváltozást. Illetve ha ezt az entalpiát ($\Delta H_{explicit}^0$) a kialakuló H-híd kötések számával osztjuk, akkor a kötések átlagos erősségét is meghatározhatjuk. A 3. ábrán látható szerkezetekre az 5. táblázat mutatja be ezeket az értékeket.

n H ₂ O	$\Delta H_{explicit}$ (kJ / mol)	$\Delta H_{explicit}$ (kJ / mol) / n	Az egy H-hídra jutó stabilitási entalpia (kJ / mol)
1 (donor)	-19,03	-19,03	-19,03
1 (akceptor)	-22,30	-22,30	-22,30
2	-62,22	-31,11	-20,74
3	-80,89	-26,96	-20,22

5. táblázat: Hidrogénkötések létrejöttét kísérő standard entalpiaváltozás B3LYP/6-31G(d) módszer és CPCM modell esetén

Az 5. táblázatból látszik, hogy B3LYP/6-31G(d) módszernél az akceptor típusú egy vizes metanol a stabilabb. Az is megfigyelhető, hogy az újabb vízmolekulák belépésével a kialakuló H-híd kötések átlagos erőssége egy várható értékhez konvergál. A vízmolekulák számára vonatkoztatott átlagos stabilitás a két vizes szerkezetnél mutat maximumot. Az utóbbi magyarázata, hogy a két vízmolekula kötődésénél három H-hidas szerkezet is kialakulhat. Az első és harmadik kötődésénél csak egy új kötés jön létre.

Az előzőekben leírt hidrogénhidas szerkezeteket kombinálva az implicit oldószer modellekkel megvizsgáltuk a reakciót kísérő standard entalpia és szabadentalpia változást.

		CPCM				SMD			
	n \ m	0	1	2	3	0	1	2	3
B3LYP/6-31G(d)	0	- 4,1	- 21,0	- 34,2	- 82,6	- 5,1	- 20,4	- 33,4	- 74,6
	1	40,5	23,6	10,4	- 38,0	31,7	16,3	3,4	- 37,8
	2	120,3	103,5	90,2	41,8	91,1	75,8	62,8	21,6
	3	157,7	140,8	127,6	79,2	123,0	107,6	94,7	53,5
G3MP2B3	0	- 10,9	- 23,9	- 35,1	- 43,2	- 11,6	- 22,1	- 30,9	- 41,2
	1	10,9	- 2,2	- 13,3	- 21,4	1,1	- 9,5	- 18,2	- 28,5
	2	30,3	17,2	6,1	- 2,0	7,2	- 3,3	- 12,1	- 22,4
	3	55,8	42,7	31,6	23,5	24,2	13,6	4,8	- 5,5

Eltérés:



6. táblázat: A B3LYP/6-31G(d) és a G3MP2B3 módszerrel számított standard reakcióentalpiák ($\Delta_r H^\circ$ (kJ / mol)) összehasonlítása a kísérleti értékkel, ahol n jelöli a CH_3OH molekulával hidrogénhidás kötésben lévő H_2O számát, míg m ugyanezt a CH_3OCH_3 molekulán

Az 6. táblázatban látható, hogy az B3LYP/6-31G(d) módszer CPCM modellel való kombinálásának esetében az explicit vízmolekulák hozzáadásával a kísérleti reakcióentalpiától való különbség az $n = 0$, $m = 0$ esetet elhagyva ugrásszerűen megnőtt, a metanol molekula egy vízmolekulás szerkezetét használva az eltérés 40,5 kJ/mol-ra ugrik. A kilépő H_2O számának növekedésével a standard reakcióentalpia eltérés tovább nő, a legextrémebb eset az $n = 3$, $m = 0$ esetben lép fel, ahol 157,7 kJ / mol értéket vesz fel.

Az $n = 0$, $m = 0$ esethez tartozó reakció standard szabadentalpia eltérést a 7. táblázatban láthatjuk, az érték - 10,5 kJ / mol. Ennél számítottunk kisebb standard szabadentalpia

eltérést is, ám az azokhoz tartozó standard reakcióentalpia nem elég pontos. Az SMD modellnél már találunk egy a kísérleti eredményt jobban reprodukáló értéket, mint az $n = 0$, $m = 0$ eset, ez pedig az $n = 1$, $m = 2$ kombináció, ahol a reakcióentalpiát $3,4 \text{ kJ/mol}$ -al becsli csak felül, és a hozzá tartozó standard szabadentalpia értéket is mindössze $-5,1 \text{ kJ/mol}$ -al becsli alul. Érdekes megfigyelni, hogy ez a kombináció a B3LYP/6-31G(d) módszer esetében a gázfázisú számításnál is kielégítő pontosságú volt, és a CPCM modellel végrehajtott számolásnál is a második legpontosabb értékünk.

A G3MP2B3 módszerrel kapott eredmények kiértékelésére áttérve az első benyomásunk, hogy a standard reakcióentalpia értékek pontossága nagymértékben növekedett mind a B3LYP/6-31G(d) módszerhez képest, mind pedig a hibrid módszert nélkülöző eredményekhez képest (6. táblázat). Pontossága több esetben is megelőzi a B3LYP/6-31G(d) elméleti szinttel elért reakcióentalpiákat, a CPCM modell esetében az $n = 1$, $m = 1$ kombinációnál az eltérés $2,2 \text{ kJ/mol}$, az $n = 2$, $m = 3$ esetben $2,0 \text{ kJ/mol}$, az SMD modellnél az $n = 1$, $m = 0$ esetben mindössze $1,1 \text{ kJ/mol}$, az $n = 2$, $m = 1$ esetben pedig $3,3 \text{ kJ/mol}$. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni a reakciót kísérő szabadentalpia változásokat. A 7. táblázatban láthatjuk, hogy bár a G3MP2B3 módszerrel pontos standard reakcióentalpia értékeket számítottunk, a hozzájuk tartozó standard szabadentalpia értékek jelentős hibával terheltek a B3LYP/6-31G(d) módszerrel elért legjobb eredményhez képest! Itt is megállapítható, hogy a kilépő H_2O molekulák számával nő a hiba nagysága. Ez könnyen megérthető, ha a szabadentalpia entrópia tagjára vezetjük vissza, ugyanis a kilépő vízmolekulákat individuális részecskeként kezeltük, a valóságban azonban „klaszterként” léteznek³³, ezzel rendezettségük lényegesen nagyobb. A vízklaszteres szerkezetek entrópia csökkenésével a reakciót kísérő szabadentalpia változás nőni fog, így a nagymértékben alul becsült szabadentalpia értékek közelíteni fognak a kísérleti eredményekhez.

		CPCM				SMD			
	n \ m	0	1	2	3	0	1	2	3
B3LYP/6-31G(d)	0	- 10,5	- 0,4	11,4	26,9	- 11,4	6,7	25,6	29,8
	1	- 24,0	- 13,9	- 2,1	13,4	- 42,1	- 23,9	- 5,1	- 0,8
	2	- 38,0	- 27,9	- 16,1	- 0,6	- 65,9	- 47,8	- 28,9	- 24,7
	3	- 57,5	- 47,5	- 35,6	- 20,1	- 98,8	- 80,7	- 61,8	- 57,6
G3MP2B3	0	- 17,3	- 4,0	9,3	64,8	- 18,0	4,4	26,9	61,7
	1	- 51,0	- 37,7	- 24,3	31,2	- 72,4	- 50,0	- 27,5	7,2
	2	- 126,3	- 113,0	- 99,7	- 44,1	- 148,1	- 125,6	- 103,2	- 68,4
	3	- 156,6	- 143,3	- 130,0	- 74,5	- 195,2	- 172,8	- 150,3	- 115,6

Eltérés: 0-8 8-15 15-30 30-50 >50

7. táblázat: A B3LYP/6-31G(d) és a G3MP2B3 módszerrel számított standard reakció szabadentalpiák ($\Delta_r G^\circ$ (kJ / mol)) összehasonlítása a kísérleti értékkel, ahol n jelöli a CH_3OH molekulával hidrogénhidas kötésben lévő H_2O számát, míg m ugyanezt a CH_3OCH_3 molekulán

3.2.4 Hibrid módszerrel végzett számítások vízklaszterek használatával

Ahhoz, hogy a kilépő vízmolekulákat klaszterként tudjuk kezelni, legalább kettő vízmolekuláról kell beszélnünk, azonban ha megvizsgáljuk a reakciómátrixunk kombinációit, láthatjuk, hogy ez nem mindenhol teljesül. A 8. táblázat láthatjuk az n és az m függvényében a kilépő H_2O molekulák számát.

$n \backslash m$	0	1	2	3
0	1	0	-1	-2
1	3	2	1	0
2	5	4	3	2
3	7	6	5	4

8. táblázat: A kilépő vízmolekulák sztöchiometriai együtthatója, ahol n jelöli a CH_3OH molekulával hidrogénhidras kötésben lévő H_2O számát, míg m ugyanezt a CH_3OCH_3 molekulán

A $2n + 1 - m$ egyenlettel meghatároztuk a kilépő vízmolekulák sztöchiometriai együtthatóját. A következőekben bemutatott reakciómátrixokban lévő termodinamikai eredmények csak a sárgával kijelölt mezőkben fognak eltérni azoktól a táblázatoktól, ahol a vízmolekulákat individuálisként kezeltük, hiszen csak ezekben az esetekben beszélhetünk vízklaszterekről.

Számításainkhoz a szakirodalomban található vízklaszter szerkezeteket használtuk fel⁴. Ha a 7. táblázatban a G3MP2B3 módszerrel számított eredményeket és a 8. táblázatot megvizsgáljuk, észrevehetjük a súlyos hibával terhelt mezők, és a vízmolekulák klaszterként kezelése által megváltozó mezők közti hasonlóságot. Mindez azt bizonyítja, hogy az individuális vízmolekulák használata komoly egyszerűsítés, és szignifikáns eltéréseket mutat a kísérletileg meghatározott termodinamikai mennyiségekkel szemben.

A 9. táblázatban a vízklaszterek korrekciójának köszönhetően nagyfokú javulást figyelhetünk meg a számított standard reakcióentalpia eredményeink pontosságában a B3LYP/6-31G(d) módszer esetében. A G3MP2B3 módszernél az optimális értékek száma csökken, de ezzel együtt a jelentős hibák száma is. A nagyobb eltérések, ahogy azt a korábbi értékeknél is láthattuk, a reakciómátrix két átlellenes sarkában találhatók, az $n = 0$, $m = 3$ és az $n = 3$, $m = 0$ mezőkben, és azok környékén. Mindkét kombináció egy olyan extrém esetet szimbolizál, amit nehezen képzelhetünk el. Az $n = 0$, $m = 3$ esetben a metanol molekulával egy vízmolekula se alakít ki hidrogénhidras kötetst az közegből, míg a képződő dimetil-éter molekulával három is. Az $n = 3$, $m = 0$ esetben

ugyanez játszódik le, csak fordítva, a dimetil-éterhez nem kötődik egy vízmolekula se, a metanolhoz azonban három is. Ezek után könnyen beláthatjuk ezen extrém nagy hibával terhelt esetek létrejöttének az okát.

		CPCM				SMD			
	n \ m	0	1	2	3	0	1	2	3
B3LYP/6-31G(d)	0	- 4,1	- 21,0	- 34,2	- 62,5	- 5,1	- 20,4	- 33,4	- 57,9
	1	- 21,9	3,5	10,4	- 38,0	- 16,0	- 0,4	3,4	- 37,8
	2	- 21,4	- 6,4	27,8	21,7	- 22,8	- 11,4	15,1	4,9
	3	- 78,1	- 49,6	- 14,1	- 30,7	- 59,6	- 39,6	- 19,2	- 33,6
G3MP2B3	0	- 10,9	- 23,9	- 35,1	- 34,9	- 11,6	- 22,1	- 30,9	- 37,6
	1	- 4,6	- 10,4	- 13,3	- 21,4	- 2,8	- 13,1	- 18,2	- 28,5
	2	- 30,0	- 25,4	- 9,5	- 10,3	- 22,1	- 26,3	- 16,0	- 26,0
	3	- 44,9	- 35,8	- 28,7	- 19,2	- 33,3	- 30,3	- 24,4	- 28,4

Eltérés:

0-8	8-15	15-30	30-50	>50
-----	------	-------	-------	-----

9. táblázat: Explicit vízklaszterek figyelembe vételével, B3LYP/6-31G(d) és a G3MP2B3 módszerrel számított standard reakcióentalpiák ($\Delta_r H^\circ$ (kJ / mol)) összehasonlítása a kísérleti értékkel, ahol n jelöli a CH_3OH molekulával hidrogénhidras kötésben lévő H_2O számát, míg m ugyanezt a CH_3OCH_3 molekulán

A 10. táblázat mutatja a vízklaszterek használatának fontosságát. A reakcióentalpia értékeknél tapasztalt javulás itt még hangsúlyosabb, ezzel segítve a kísérletet jobban reprodukáló modellezést. Az 50 kJ / mol-nál nagyobb eltérések teljesen eltűnnek, és több, pontosan meghatározott reakcióentalpia értékhez kisebb hibával terhelt reakció szabadentalpia érték kerül.

A B3LYP/6-31G(d) módszer és a CPCM modell kombinálásával nyert standard reakció entalpia értékeket vizsgálva láthatjuk, hogy a vízklaszterek figyelembevételével javítottunk a 6. táblázat ugyanezen kategória legjobb eredményén (9. táblázat). Ott ugyanis az $n = 0$, $m = 0$ eset volt a legpontosabb, kísérleti értéktől való eltérése 4,1 kJ / mol. A vízmolekulák klaszterként való kezelése után azonban az eredetileg 23,6 kJ / mol-os hibával terhelt $n = 1$, $m = 1$ eset eltérése 3,5 kJ / mol-ra csökken. A 10. táblázatban láthatjuk, hogy az ehhez az esethez tartozó reakció szabadentalpia eltérés is csökkent.

A B3LYP/6-31G(d) módszer és az SMD modellel kapott legjobb standard reakcióentalpia értékünk eltérése mindössze -0,4 kJ / mol (9. táblázat), azonban a hozzá tartozó -10,7 kJ / mol standard szabadentalpia eltérés nem teszi elfogadhatóvá, így a vízklaszterek használata nélkül is megkapott 3,4 kJ / mol értékű standard reakcióentalpia, és - 5,1 kJ / mol értékű standard reakció szabadentalpia eltérés marad a B3LYP/6-31G(d) módszerrel, amely az $n = 1$, $m = 2$ reakcióhoz tartozik (6., 7. táblázat).

		CPCM				SMD			
	$n \backslash m$	0	1	2	3	0	1	2	3
B3LYP/6-31G(d)	0	- 10,5	- 0,4	11,4	21,0	- 11,4	6,7	25,6	29,8
	1	- 11,9	- 8,0	- 2,1	13,4	- 17,5	- 10,7	- 5,1	- 0,8
	2	- 33,5	- 23,7	- 4,1	5,3	- 25,5	- 24,2	- 4,3	- 11,5
	3	- 49,0	- 36,3	- 31,1	- 15,9	- 47,0	- 30,9	- 21,4	- 34,0
G3MP2B3	0	- 17,3	- 4,0	9,3	47,6	- 18,0	4,4	26,9	35,9
	1	7,1	- 20,4	- 24,3	31,2	- 4,9	- 24,2	- 27,5	7,2
	2	- 42,1	- 43,4	- 41,6	- 26,9	- 24,7	- 39,7	- 35,6	- 42,7
	3	- 19,3	- 29,0	- 45,8	- 4,9	- 20,9	- 27,2	- 26,9	- 29,6

Eltérés:

0-8 8-15 15-30 30-50 >50

10. táblázat: Explicit vízklaszterek figyelembe vételével, B3LYP/6-31G(d) és a G3MP2B3 módszerrel számított standard reakció szabadentalpiák ($\Delta_r G^\circ$ (kJ / mol)) összehasonlítása a kísérleti értékkel, ahol n jelöli a CH_3OH molekulával hidrogénhidas kötésben lévő H_2O számát, míg m ugyanezt a CH_3OCH_3 molekulán

Érdemes megfigyelni, hogy a G3MP2B3 módszer és a CPCM modell párosításánál az eredetileg legjobb esetek eltűnnek, számítási hibájuk megnő, ellenben adódik egy új optimális lehetőség, az $n = 1$, $m = 0$ eset, amely standard reakcióentalpiájának pontossága ugyan kisebb (- 4,6 kJ / mol), de a standard szabadentalpia változásának eltérése csökken (7,1 kJ / mol). Az SMD modellel végzett számításoknál a reakcióentalpia meghatározása ugyan nem olyan megbízható, mint a vízklaszterek használata előtt, de az eltérés minimálisnak mondható, a legjobb esetbenél ($n = 1$, $m = 0$) 1,7 kJ / mol nagyságú az eltérés megváltozása, de ami fontosabb, a vízklaszterrel nem korrigált értékkel összehasonlítva a szabadentalpia meghatározása pontosabb. A G3MP2B3 módszer és az SMD implicit oldószer modell használatával a vízklaszterrel korrigált számított standard reakcióentalpia hibája a legjobb esetben 2,8 kJ / mol, a reakció standard szabadentalpia változása esetében 4,9 kJ / mol, ami mind a G3MP2B3 módszer, mind a B3LYP/6-31G(d) módszer esetében a legmegbízhatóbb eredményeink (9., 10. táblázat). A $n = 1$, $m = 0$ kombinációban fordulnak elő, szemben a második legjobb eredménnyel, amit a B3LYP/6-31G módszer és az SMD modell alkalmazásával számítottunk. Itt az $n = 1$, $m = 2$ mezőben található az eredmény, vízklaszterek használata nélkül adódott, a standard reakcióentalpia eltérése 3,4 kJ / mol, a standard reakció szabadentalpiáé pedig -5,1 kJ / mol.

4. Konklúzió és kitekintés

Bemutattuk, hogy adott gázfázisú kondenzációs reakció termodinamikai tulajdonságainak meghatározása jelentős pontossággal lehetséges, és ugyanezen reakció folyadékfázisú vizsgálata milyen nehézségekkel jár. Az implicit oldószer modellek használatával a reakcióentalpia kísérleti értéktől való legkisebb eltérése a B3LYP/6-31G(d) elmélet szint, és a CPCM modell használatával 4,1 kJ / mol, a szabadentalpia meghatározása azonban nagymértékű hibával terhelt, az eltérés értéke 10,4 kJ / mol.

Kidolgoztunk egy elméleti modell mátrixot, hogy az elméleti modellek, implicit oldószer modellek, reaktánsok és termékek hidrogénhidas szerkezeteinek, individuális vízmolekulák és vízklaszterek kezeléseinek minél nagyobb kombinációját felhasználhassuk a dimetil-éter képződés átfogóbb vizsgálatához. A felhasznált hibrid módszer lényege, hogy az implicit oldószer modell használata mellett az első solvatációs burkot alkotó molekulákat (explicit módon) együtt kezeljük a reaktánsal. A reakció hibrid módszeres leírásához megvizsgáltuk a metanol és a dimetil-éter molekula explicit vizes komplexeit, és a reakció során kilépő oldószer molekula hidratációját. A szisztematikusan változó összetételekhez megkerestük a legalacsonyabb energiájú geometriákat.

Láthattuk, hogy az elméleti modell mátrix kombinációjától függően 100 kJ / mol eltérés is kijöhet a kísérleti eredményektől. A legpontosabb számított eredményeink, amiket a G3MP2B3 módszer és az SMD implicit oldószer modellel értünk el, a reakcióentalpia kísérleti értéktől való eltéréseit tekintve 2,8 kJ / mol, míg a reakció szabadentalpia eltérés 4,9 kJ / mol ($n = 1$, $m = 0$, vízklaszter). Megállapítjuk, hogy a hibrid módszer használata, és a kilépő vízmolekulák vízklaszterként való kezelése mind szükséges volt ahhoz, hogy elérjük ezt a pontosságot.

Jelenleg is folyik a kutatás, miszerint tovább pontosíthatók-e ezek az értékek azzal, ha nagyobb vízklaszterekkel reprezentáljuk a kilépő vízmolekulák oldószerbe kerülését.

Távlati célunk más reakciócsaládok termodinamikai jellemzőinek meghatározása folyadékfázisú közegben az általunk használt, vagy kibővített elméleti modell mátrixszal, majd az eredmények adatbázisban való rendszerezése.

5. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani témavezetőmnek, Dr. Viskolcz Bélának, aki engedett belépni a tudományos kutatások világába. Hálával tartozom még Dr. Szőri Milánnak, aki mindig szakított időt a kérdéseim megválaszolására, valamint Rágyanszki Anitának, aki szorgalmasan korrektúrázta hibáimat, és akihez a legapróbb problémával is bátran fordulhattam. Köszönet illeti még az SZTE JGYPK Kémiai Informatika Tanszéket, amiért biztosította az erőforrásokat a kutatáshoz.

6. Irodalomjegyzék

1. Marshall, I. H. Reinforced plastics handbook. *Compos. Struct.* **33**, 191 (1995).
2. Berg, J. M., Tymoczko, J. L. & Stryer, L. Biochemistry. *W H Free. New York.* , 1 (2002).
3. Gupta, M., da Silva, E. F. & Svendsen, H. F. Explicit Solvation Shell Model and Continuum Solvation Models for Solvation Energy and p K a Determination of Amino Acids. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5021–5037 (2013).
4. Temelso, B., Archer, K. a & Shields, G. C. Benchmark structures and binding energies of small water clusters with anharmonicity corrections. *J. Phys. Chem. A* **115**, 12034–46 (2011).
5. Szöri, M. Telítetlen szénhidrogének gyökös reakcióinak elméleti vizsgálata. Doktori (Ph.D.) Disszertáció. (2008).
6. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
7. Veszprémi, T. & Fehér, M. *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása.* (Műszaki Könyvkiadó, 2002).
8. Poater, J., Solà, M., Duran, M. & Robles, J. Analysis of the effect of changing the α^0 parameter of the Becke3-LYP hybrid functional on the transition state geometries and energy barriers in a series of prototypical reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 722–731 (2002).
9. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
10. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **45**, 11623–11627 (1994).
11. Riley, K. E., Op't Holt, B. T. & Merz, K. M. Critical Assessment of the Performance of Density Functional Methods for Several Atomic and Molecular Properties. *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 407–433 (2007).
12. Moller, C. & Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
13. Head-Gordon, M., Pople, J. A. & Frisch, M. J. MP2 energy evaluation by direct methods. *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503–506 (1988).
14. Matisz, G. Primer alkoholok klasztereinek szerkezete és stabilitása folyadékfázisban, kölcsönhatásuk aromás molekulával. PhD értekezés. (2012).

15. Curtiss, L. a., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V. & Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **109**, 7764 (1998).
16. Baboul, A. G., Curtiss, L. a., Redfern, P. C. & Raghavachari, K. Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies. *J. Chem. Phys.* **110**, 7650 (1999).
17. Janoschek, R. & Rossi, M. J. Thermochemical properties of free radicals from G3MP2B3 calculations. *Int. J. Chem. Kinet.* **34**, 550–560 (2002).
18. Tomasi, J., Mennucci, B. & Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **105**, 2999–3093 (2005).
19. Andrew R. Leach. *Molecular Modelling. Principles and Applications* (2nd Edition), Prentice Hall (2001)
20. Klamt, A. & Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 799 (1993).
21. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G. & Barone, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comput. Chem.* **24**, 669–681 (2003).
22. Marenich, A. V, Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. 6378–6396 (2009).
23. Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley 618. 2nd Edition. (2004).
24. Gaussian 09, Revision **D.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A.

- Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
25. Chase, M. W. J. *Phys. Chem. Ref. Data* 1–1951. (1998). at <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=1#ref-2>
 26. Ruscic, B. *et al.* Introduction to Active Thermochemical Tables: Several “Key” Enthalpies of Formation Revisited†. *J. Phys. Chem. A* **108**, 9979–9997 (2004).
 27. Ruscic, B. *et al.* Active Thermochemical Tables: thermochemistry for the 21st century. *J. Phys. Conf. Ser.* **16**, 561–570 (2005).
 28. Pilcher, G., Pell, A. S. & Coleman, D. J. Measurements of heats of combustion by flame calorimetry. Part 2. Dimethyl ether, methyl ethyl ether, methyl n-propyl ether, methyl isopropyl ether. *Trans. Faraday Soc.* **60**, 499 (1964).
 29. Baroody, E. E. & Carpenter, G. A. Heats of formation of propellant compounds. *Heats Form. propellant. Compd.* (1972). at <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67561&Units=SI&Mask=2#ref-1>
 30. Williams, M. L. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition. *Occup. Environ. Med.* **53**, 504 (1996).
 31. Carlson, H. G. & Westrum, E.F., J. Methanol: heat capacity, enthalpies of transition and melting, and thermodynamic properties from 5-300K. *J. Chem. Phys.* **54**, 1464–1471 (1971).
 32. Kennedy, R. M., Sagenkahn, M. & Aston, J. G. The Heat Capacity and Entropy, Heats of Fusion and Vaporization, and the Vapor Pressure of Dimethyl Ether. The Density of Gaseous Dimethyl Ether. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2267–2272 (1941).
 33. Fowler, P. W., Quinn, C. M. & Redmond, D. B. Decorated fullerenes and model structures for water clusters. *J. Chem. Phys.* **95**, 7678 (1991).