



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TDK DOLGOZAT

Ambidens nukleofil S_N2 reakciójának kvantumkémiai vizsgálata: a $CN^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, Br, I$] esete

KÉSZÍTETTE:

Kerekes Zsolt

Vegyész MSc

TÉMAVEZETŐK:

Tasi Domonkos Attila

Tudományos segédmunkatárs

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

Szeged

2022

Tartalmi összefoglaló

A nukleofil S_N2 szubsztitúció a szerves kémiában egyik leg többet alkalmazott és általánosan leg többet vizsgált reakciótípus. Hagyományos Walden-inverziós reakciómechanizmusát már a 19. század végén is megfigyelték, de a tudomány jelenlegi álláspontja szerint egyre több és több érdekesség merül fel ezzel a reakciótípussal kapcsolatban. A kvantum- és számítási kémia fejlődésével lehetőség nyílt eddig nem eléggé ismert módszerek alkalmazására, mely lehetővé tette a bimolekuláris nukleofil szubsztitúciók dinamikájának és mechanizmusának részletes tanulmányozását. A vizsgálatok következtében számos kutató arra jutott, hogy sokkal több rejlik a 'kulisszák mögött' a már jól ismert mechanizmusokon kívül. Ezen fellelkesedve egyre több és több elméleti és kísérleti kutatócsoport fordítja figyelmét az S_N2 rendszerek irányába.

Kutatómunkám célja az volt, hogy feltérképezzük a $CN^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, Br, I$] S_N2 reakciók sematikus potenciálisenergia-felültét Møller–Plesset perturbációs módszerrel, majd az így definiált szerkezetek energiáit, geometriáit és rezgési frekvenciáit pontosítsuk explicit-korrelált csatolt klaszter módszerekkel és aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ bázisokkal. A feltérképezés során összesen 3 reakciómechanizmust, 5 minimumot és 3 átmeneti állapotot találtunk. Ezenfelül feladatomban volt még a kapott referencia szerkezeteken további nagy pontosságú *single-point* számításokat végezni aug-cc-pVQZ báziskészlettel, valamint kiegészítő korrekciós számításokat végrehajtani mind a $CN^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, Br, I$] és $NC^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, Br, I$] S_N2 rendszereken, majd ezen korrekciós értékeket összevetni egymással. Az eredményeink mind reakciómechanizmusai, mind energetikai szempontból jól alátámasztották a korábbi vizsgálatokat, lehetséges magyarázatot nyújtottak a nagyobb ütközési energiáknál domináns, direkt, hátrafelé szórással járó mechanizmusra.

Feladatunk volt továbbá az MP2 módszerek pontosságát vizsgálni különböző eljárások (DF, F12) függvényében egy CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ referencia értékhez viszonyítva, valamint vizsgáltuk még az aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ bázisok konvergenciáját szintén a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ referencia értékekhez viszonyítva.

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	1
Tartalomjegyzék.....	2
Rövidítések jegyzéke	3
1. Bevezetés, irodalmi áttekintés	4
2. Célkitűzés	9
3. Alkalmazott módszerek elmélete	10
3.1. Bázisok elmélete.....	11
3.1.1. STO- <i>n</i> G bázisok elmélete.....	12
3.1.2. Felhasított vegyérték bázisok	12
3.1.3. Diffúzfüggvények	12
3.1.4. Polarizációs függvények	13
3.1.5. Korreláció-konzisztens bázisok	13
3.2. Hartree-Fock módszer ismertetése	13
3.3. Korrelációs módszerek	14
4. Számításos módszerek leírása	17
5. Eredmények bemutatása	21
5.1. $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] és $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók összehasonlítása.....	21
5.1.1 A C–N és C–C kötést kialakító reakciók mechanizmusainak összevetése	21
5.1.2 A C–N és C–C kötést kialakító reakciók energetikájának összevetése	24
5.1.3 Hagyományos csatornáktól eltérő termékcsatornák energetikai és szerkezeti vizsgálata	25
5.1.4 A benchmark eredmények pontosságának és bizonytalanságának vizsgálata	30
5.2. A Møller–Plesset perturbációs módszer pontosságának vizsgálata	33
Összefoglalás	36
Irodalomjegyzék.....	38
Köszönetnyilvánítás	40

Rövidítések jegyzéke

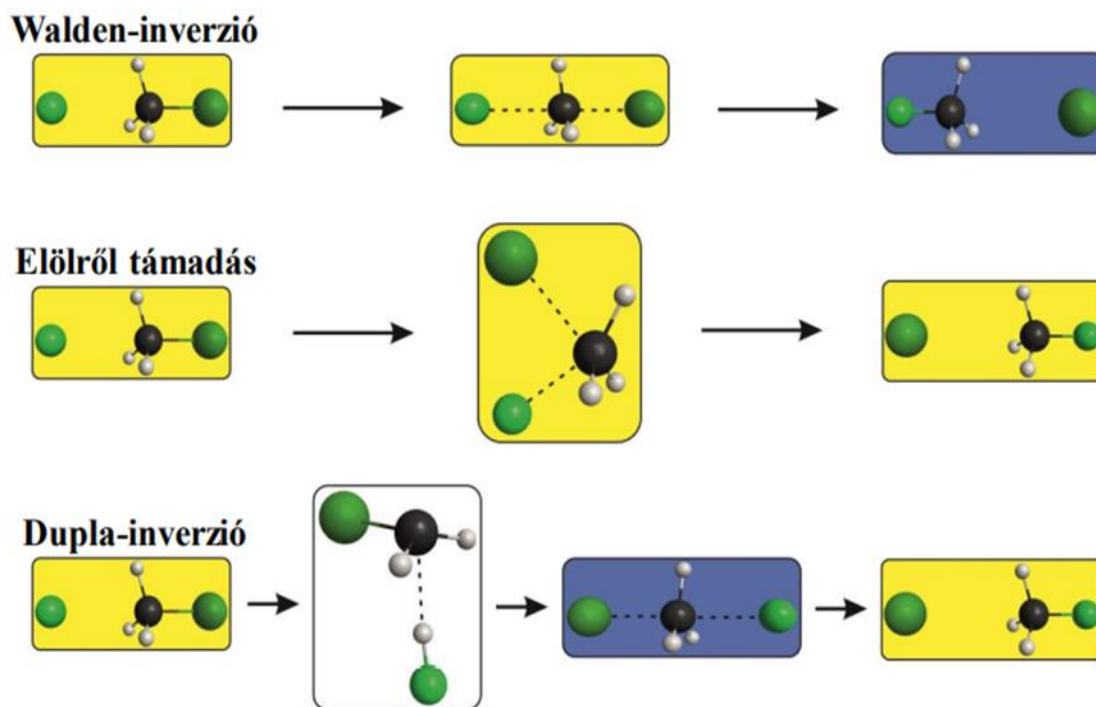
rövidítés	angol	magyar
AE	all electron	minden elektron
aug-cc-pVnZ	augmented correlation-consistent polarized-Valence- <i>n</i> -Zeta	korreláció-konzisztens polarizált vegyérték <i>n</i> -zeta + diffúz függvények
CCSD(T)	coupled-cluster with singles, doubles, and perturbative triples	csatolt-klaszter módszer egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztésekkel
CCSD(T)-F12	explicitly-correlated CCSD(T)	explicit-korrelált CCSD(T)
DI TS	double-inversion transition state	dupla-inverziós átmeneti állapot
FC	frozen core	fagyasztott törzs
FS	front-side attack	előlről-támadásos mechanizmus
GTO	Gauss type orbital	Gauss-típusú pálya
HF	Hartree–Fock	Hartree–Fock
MP2	second-order Møller–Plesset	másodrendű Møller–Plesset
PES	potential energy surface	potenciálisenergia-felület
PT	proton transfer	proton-transzfer
S _N 2	bimolecular nucleophilic substitution	bimolekuláris nukleofil szubsztitúció
STO	Slater type orbital	Slater típusú pálya
TS	transition-state	átmeneti állapot
ZPE	zero-point energy	zérusponti energia

1. Bevezetés és irodalmi áttekintés

Szubsztitúciós reakciónak nevezzük azt a kémiai reakciót, amelyben a szerves vegyület egy atom vagy atomcsoportja egy másik atom vagy atomcsoportra cserélődik melléktermék képződése közben: $X-R + Y^- \rightarrow X^- + Y-R$. Ha a támadó atom vagy atomcsoport nukleofil, azaz elektronban gazdag, és a reagáló molekulában (szubsztrát) a szénatomhoz kapcsolódó ligandum nagy elektronegativitása miatt a C-X kötés polarizált, akkor nukleofil szubsztitúcióról beszélünk (S_N). Ezen támadó atomok, atomcsoportok lehetnek anionok, nemkötő elektronnégyessel rendelkező atomok, illetve kettős vagy hármas kötést tartalmazó vegyületek.

Az alapján, hogy az adott reakció sebesség szempontjából legmeghatározóbb lépésében hány molekula vesz részt, két típusú nukleofil szubsztitúciót különböztetünk meg: S_N1 , azaz unimolekuláris és S_N2 , azaz bimolekuláris. Az S_N1 reakciókra általánosan igaz, hogy a reakció előrehaladtával a reakciók sebességét a kiindulási anyag pillanatnyi koncentrációja határozza meg, a hozzáadott reagens mennyiségétől független, az S_N2 reakciók esetében viszont mind a kiindulási anyag és mind a reagens mennyisége meghatározó. Utóbbi jelenségre magyarázatot ad a reakció mechanizmusa. Ellentétben az S_N1 reakcióval, ahol a nukleofil részecske a reakciósebesség szempontjából meghatározó lépés után támad, az S_N2 reakciónál először megkezdődik a támadás, és miközben kötődik be a nukleofil részecske, aközben távozik a kilépő csoport.

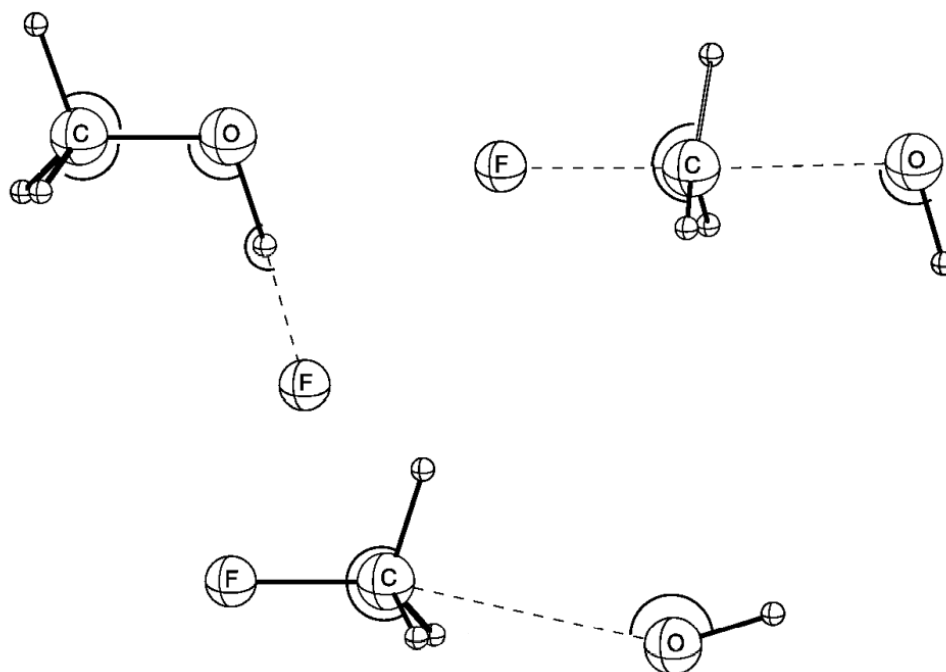
Attól függően, hogy a támadó nukleofil részecske milyen irányból támadja a szubsztrátot, több reakciómechanizmust különböztetünk meg. A klasszikus mechanizmus az, amikor a nukleofil részecske hátulról, a szén irányából támadja a szubsztrátot, minek következtében a molekula konfigurációja megfordul. Ezt a mechanizmust nevezzük Walden-inverzióknak (1. ábra). Abban az esetben, ha a támadó részecskénk a távozó részecske oldaláról közelíti meg a szubsztrátot előlről támadásos (*front-side*) reakcióról beszélünk, amely nem jár inverzióval, nincsen konfigurációváltozás. Szabó István és Czákó Gábor 2015-ben $F^- + CH_3Cl$ rendszer vizsgálatával sikeresen felfedeztek egy harmadik reakciómechanizmust, amelyet dupla-inverziós mechanizmusnak neveztek el. Ezen mechanizmus során a támadó nukleofil hátulról közelíti meg a szubsztrátot és egy protonabsztrakció-indukált inverzió után a már jól ismert Walden-inverzió következik, így a molekula konfigurációja változatlan marad.



1. ábra: Az $F^- + CH_3Cl$ reakcióra vonatkozó S_N2 mechanizmus típusok. A kék háttér az inverzió fellépését jelöli.¹

Ilyen S_N2 rendszerek reakciódinamikai vizsgálatával számos elméleti és néhány kísérleti kutatócsoport is foglalkozott már. Gonzales és munkatársai a metil-fluorid reakcióit vizsgálták PH_2^- , NH_2^- , SH^- , OH^- , F^- , Cl^- és CN^- nukleofilekkel. Kutatásuk során a legtöbb esetben három, cianidionra pedig négy stacionárius pontot találtak (2. ábra). Ezen stacionárius pontokból kettő a reakció bemeneti és kimeneti csatornájában található ion-dipólus kölcsönhatás által stabilizált komplex, melyeket egy harmadik, átmeneti állapot köt össze (például: $OH^- \cdots H_3CF$, illetve a $CH_3OH \cdots F^-$ minimum komplexek, és a $[HO-CH_3-F]^-$ átmeneti állapot).^{2,3} A stacionárius pontok relatív energiáira még *ab initio* kvantumkémiai számítások is történtek, minek következtében arra jutottak, hogy a reakció elkerüli a $CH_3OH \cdots F^-$ minimumot a kimeneti csatornában és egy direkt reakcióutat követ.⁴

A fentebb említett stacionárius pontokat Tachikawa és munkatársai a $OH^- + CH_3Cl$ reakcióra, Longo és munkatársai pedig a $X^- + CH_3Y$ [$X = OH, SH$; $Y = F, Cl, Br$] rendszerekre ugyan úgy megtalálták.^{5,6}



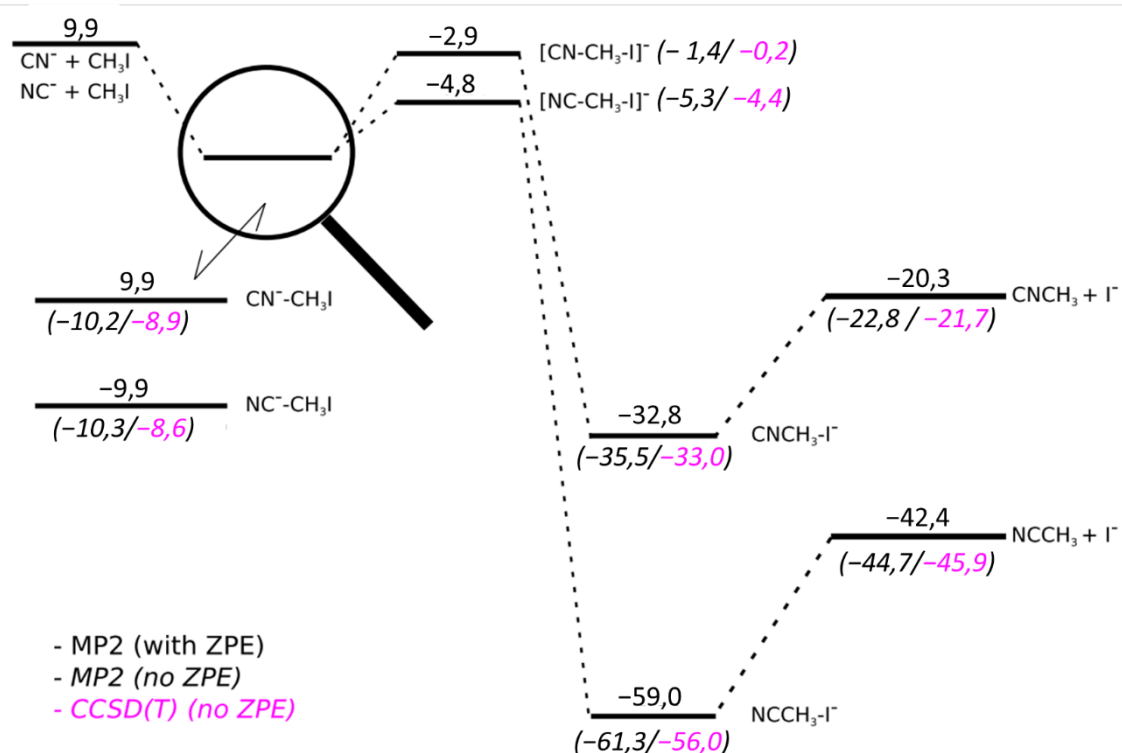
2. ábra: Gonzales és munkatársai által feltérképezett három stacionárius pont a $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}^-$ reakcióra.³

Későbbiekben, többek között, Xie és munkatársai megpróbálták alaposabban feltérképezni az $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ rendszert. A kutatás során sikerült egy negyedik stacionárius pontot is felfedezni, majd relatív energiáját meghatározni, amely egy $\text{OH}^- \cdots \text{ICH}_3$ előlről támadásos minimum szerkezet. Ezenfelül megfigyelték, hogy a korábban vizsgált $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F}$ rendszertől eltérően az átmeneti állapot és a minimum komplexek esetén ion-dipólus kötés helyett hidrogén híd található.^{7,8}

Otto és munkatársai a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ rendszert vizsgálták egy keresztezett molekula/ionsugár technikával, amely lehetővé teszi együttközéses körülmények között a szórási szög és a termék belső energiaeloszlásának feltérképezését, ezáltal a kísérleti mérések és az elméleti eredmények direkt módon összehasonlíthatóak.⁹ Céljuk az volt, hogy jobban megismerjék a solvatáció szerepét az $\text{S}_\text{N}2$ reakciók körében. A kutatás kimutatta, hogy alacsony ütközési energiáknál, a gáz fázisú rendszerektől eltérően, az indirekt két minimumos reakciómechanizmusnak nagy szerepe van, amely nagyobb ütközési energiáknál viszont átmegy egy ún. *stripping* reakciómechanizmusba.¹⁰

Roland Wester és munkatársai olyan rendszereket próbáltak vizsgálni, amelyekben a támadó nukleofil nem egy, hanem két reakciócentrummal is rendelkezik. Kutatásuk során a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$ rendszert vizsgálták mind elméleti, mind keresztezett molekula/ionsugár technikával. A CN^- enyhe dipólusának köszönhetően a nukleofil mind a két atomközpontja reaktív, ami azt jelenti, hogy két külön termék keletkezhet. A fent

említett rendszer esetében kialakulhat a nukleofil és a metilcsoport szénatomja között egy C–C valamint egy N–C kötés attól függően, hogy a CN^- csoport melyik reakcióközpontja kezdeményezi a reakciót. (Mind a két reakcióút energetikai szempontból exoterm, de esetleges energiagátak a mechanizmus során akadályozhatják mind a két csatornán a reakció végbemenetelét).



3. ábra: $\text{CN}^-/\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók stacionárius pontjainak MP2/aug-cc-pVDZ módszerrel meghatározott relatív energiái kcal/mol-ban ZPE (zérusponyi energia) figyelembevételével (fekete) és ZPE figyelembevétele nélkül (dőlt fekete) valamint CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten végzett single point számítások (magenta) eredményei.¹¹

A szemantikus potenciálisenergia-felület alapján elmondható, hogy mind a két reakció egy kettős minimummal rendelkező mechanizmus, amelyet középen egy energiagát határol el. Ez eddig átfedésben volt a standard $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmussal, de további vizsgálatok után felfedezték, hogy több kiindulási komplex szerkezet létezik attól függően, hogy a cianidion milyen szögből közelíti meg a metilcsoportot. Ebből az egyik a már megszokott ion-dipólus komplex, a másik viszont a korábban taglalt H-kötéses komplex.

A kísérleti munkát elvégezve ők is megfigyelték, hogy alacsonyabb ütközési energiáknál indirekt reakcióút figyelhető meg, majd az ütközési energia növekedésével egy direkt, visszaszóródó mechanizmus kerül előtérbe, majd válik a fő reakcióúttá. Eddigi

tapasztalatokkal ellentétben ennél a reakciónál viszont már alacsonyabb energiáknál is jelentősebben megfigyelhető az utóbb említett reakcióút.¹¹

Ezen eredmények alátámasztása és alaposabb feltérképezése további elméleti számítást igényeltek. Ennek érdekében kutatócsoportunk széleskörű feltérképezést tervezett az $X^- + CH_3Y$ [$X = OH, SH, CN, NH_2, PH_2$; $Y = F, Cl, Br, I$] reakciókra. Eredményképp, a szokásos egy mechanizmuson kívül, az összes reakciónál sikerült a dupla-inverziós, valamint előlről támadásos reakciómechanizmusokat is azonosítani, valamint három stacionárius pont helyett a OH^- , SH^- , NH_2^- ionoknál nyolc, PH_2^- ionnál kilenc és CN^- ionnál tíz stacionárius pontot sikerült feltérképezni a lehető legtöbb halogeniddel történő reakció esetén¹². Ez az eredmény is hozzájárult ahhoz a feltételezéshez, hogy az S_N2 reakciók dinamikája sokkal alaposabb feltérképezést igényel, mint amennyit eleinte gondoltunk volna.

2. Célkitűzés

A TDK dolgozatomban célja a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszerek potenciálisenergia-felületének nagy pontosságú *ab initio* elektronszerkezet-számító módszerek segítségével történő feltérképezése. Korábban a kutatócsoportunk ugyanezen módszerek segítségével megvizsgálta a $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszereket, amely eredményekkel a dolgozatomban által tárgyalt reakciók jól összevethetők. Ezen kívül Roland Wester és munkatársai¹¹ a $\text{CH}_3\text{I} + \text{CN}^-$ rendszert a kialakuló C–C, illetve C–N kötéstől függetlenül mind kisebb pontosságú elméleti és kísérleti úton is vizsgálták, mely értékek jó összehasonlításra, kiegészítésére adnak lehetőséget.

Elsősorban a $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszerek alapján feltételezhető metil-halogenidenkénti három, összesen tizenkettő reakciómechanizmus részletes feltérképezését tűztük ki célul, melyeket először másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszerrel korreláció-konzisztens báziskészletek mellett terveztük vizsgálni. Ezek után a stacionárius pontok geometriáit, energiáit és rezgési frekvenciáit további elméleti szinteken szeretnénk volna megvizsgálni annak érdekében, hogy a módszerek pontosságáról egy átfogó képet kaphassunk, kiegészítve a kutatócsoport korábbi eredményeit.

Végül a lehető legpontosabb értékek elérésének érdekében nagy pontosságú explicit-korrelált csatolt klaszter módszerekkel is terveztük meghatározni a stacionárius pontok geometriáit, energiáit és rezgési frekvenciáit.

Ezek után mind a $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] és a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszerek esetében is kiegészítő korrekciós számításokat (poszt-CCSD(T) korreláció, törzselektron korreláció és skaláris relativisztikus effektus figyelembe vétele) terveztünk végezni a legpontosabb (benchmark) eredmények meghatározásához és vizsgálni szeretnénk volna még a különböző korrekciós számítások egymáshoz viszonyított relatív energia hozzájárulását is a benchmark eredményekhez.

Jelen dolgozat eredményei jó kiindulásként szolgálnak teljes potenciálisenergia-felület fejlesztéséhez a reakciódinamika teljeskörű tanulmányozásához.

3. Alkalmazott módszerek elmélete

A kvantumkémia fejlődése miatt lehetőségünk van olyan eszközöket alkalmazni, melyek segítségével meg tudjuk határozni molekulák fizikai-kémiai tulajdonságait és geometriáját. Ezen rendszerek teljes energiáját a Schrödinger-egyenlet segítségével határozhatjuk meg, mely a teljes energia operátor sajátérték-egyenlete:

$$\hat{H}\Psi = E_{\text{tot}}\Psi, \quad (1)$$

ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ az egzakt hullámfüggvény és E_{tot} a rendszer teljes energiája. Mivel az egzakt hullámfüggvény a rendszer minden elektronjának és atommagjának spinkoordinátájától függ, többelektronos rendszerekre numerikus megoldása elhanyagolások nélkül lehetetlen. Ennek az elhanyagolásnak az egyik legalapvetőbb képviselője a Born–Oppenheimer közelítés, amely lehetővé teszi az elektronok és a náluk jóval nehezebb atommagok mozgásának elkülönítését. Az elmélet alapja az, hogy a nagy sebességgel mozgó elektronokhoz képest az atommagok nagyon lassan mozognak, így azokat a térben lerögzíthetjük és csak az elektronok mozgásával kell foglalkoznunk. Ennek a közelítésnek a segítségével stacionárius magok esetén az elektronok Schrödinger-egyenlete közelítő numerikus módszerekkel megoldható, amelyből egy adott molekulára vagy reaktív rendszerre lehetőségünk van egy potenciálisenergia-felület (PES) meghatározására. A PES a molekula belső koordinátáinak függvényében (kötéshossz, kötésszög) ábrázolja az adott magkonfigurációhoz tartozó mag-mag taszítás és elektron energiáját. A PES-en található minimumok a stabil szerkezeteket mutatják meg, míg az elsőrendű nyeregponatok az átmeneti állapotok szerkezetét mutatják. Ezen eszközök segítségével a kémiai reakciók dinamikája is vizsgálható.¹³

Kutatásaink során a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók elektronszerkezet meghatározását hullámfüggvény-alapú *ab initio* módszerekkel végeztem.

3.1 Bázisok elmélete

A modern *ab initio* elektronszerkezet számítások során a pályák és elektronhullámfüggvények előállítása bázisfüggvényekkel, röviden bázisokkal történik. Ezen bázisfüggvények lineáris kombinációjának segítségével közeli megoldást kaphatunk a keresett pályákhoz,

$$\Psi_i = \sum_{m=1}^M C_{im} \chi_m, \quad (2)$$

ahol χ_m bázisfüggvényt, C koefficiens jelöl. A kiszámításhoz szükséges integrálok száma a csatolt bázisfüggvények számával hatvány szerint emelkedik, így a báziskészlet növelése súlyosan növeli a számítások idejét.¹⁴ Ilyen célra legalkalmasabb pályák a Slater-típusú pályák (Slater-type orbital, STO) mivel hasonlóságot mutatnak a hidrogénszerű atompályákkal. Egyszerűsített radiális tagokkal rendelkeznek, mivel hidrogénatom esetén kapott ortonormált analitikus függvények integrálása problémás lenne. A Slater-pályákra teljesül a Kato-tétel, amely szerint tetszőleges elektronsűrűség a mag helyén nem nulla meredekségű, éles csúcsot eredményez. Ezen függvények alakja az alábbi formában adhatók meg,

$$\chi^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (3)$$

ahol N normálási tényező, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ gömbfüggvény, r az elektron magtól való távolsága, n , l és m kvantum számok, illetve ζ az effektív magtöltésre vonatkozó konstans. A pontosabb megoldás ellenére további egyszerűsítésekre van szükség, mivel az integrálok egy része csak numerikusan közelíthető, így nagyobb rendszereknél ez problémát okozhat. Ez az egyszerűsítés az analitikusan integrálható Gauss-típusú pályák (Gauss-type orbital, GTO) bevezetésével valósítható meg, melyek Descartes-alakja a következőképpen írható fel,

$$\chi_{(i,j,k)}^{GTO}(r, \zeta) = N x^i y^j z^k e^{-\zeta r^2}, \quad (4)$$

ahol N a normálási tényezőt, $\lambda = (i, j, k)$ számhármass az impulzusmomentumhoz tartozó kvantumszámokat jelöli. Ezen függvények tulajdonságai eltérnek a Slater-típusú pályákétól, mivel nem adják vissza a hidrogénszerű függvényekre jellemző éles csúcsot. Előnyük viszont a többcentrumú molekuláris integrálok egyszerűbb számítása.¹⁵

3.1.1. STO-*n*G bázisok elmélete

Ilyen bázisok közül a legkisebbek minden pályához egyetlen bázisfüggvényt rendelnek. Az STO-*n*G báziskészletek esetén a pontosabb Slater-típusú pálya közelítése *n* egész számú, azonos szimmetriájú Gauss-típusú függvény lineáris kombinációjával történik,

$$\chi^{\text{STO}} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i^{\text{GTO}}, \quad (5)$$

ahol *c* expanziós koefficiens. Nagy rendszerekre a mai napig alkalmazzák egyes változatait, mivel rendkívül kedvező számításigényt nyújtanak (a pontosság árán).

3.1.2. Felhasított vegyérték bázisok

Ezek a bázisok a vegyértékelektronok pályáit több bázisfüggvénnyel közelítik, mert ezeken a pályákon található elektronok vesznek részt nagyrészt a kötések kialakításában. Ha növeljük a báziskészletet, egy vegyértékhéjhoz több bázisfüggvényt rendelhetünk, így kétszeres hozzárendelés (és hasítás) esetén kétszeres zéta (Double Zeta, DZ), háromszoros hozzárendelés esetén háromszoros zéta (Tripple Zeta, TZ), ... bázisról beszélünk. Ezek a bázisok az STO-*n*G bázisokhoz képest pontosabbak, de jelentősen nem emelik a számításigényt. Jelölésük az általános *X*-YZG karaktersorozattal történik, ahol *X* a belső törzselektron pályához tartozó primitív függvények számát jelöli, illetve a vegyértékelektron pályákhoz rendelt két bázisfüggvény *Y* és *Z* számú Gauss-függvény lineáris kombinációjaként állítható elő.

3.1.3. Diffúzfüggvények

A diffúz függvények kisebb exponensű és nagy kiterjedésű (lassan lecsengő) függvényeket jelentenek, általában gyengén kölcsöngató rendszerek vizsgálatánál válnak be. Jelölése + jellel történik a bázis neve után, ha csak nehéz atomokon alkalmazzuk, illetve ++ ha minden atomra teszünk belőlük. Bizonyos bázisok esetében az aug- kiegészítés jelenti a diffúz függvények használatát.

3.1.4. Polarizációs függvények

Ezek a függvények a bázisfüggvények deriváltjait szimulálják. Olyan függvények, amelyekhez tartozó $l = k + p + q$ kvantumszám nagyobb, mint az atom legfelső betöltött pályáié. A bázist flexibilisebbé teszik, hatásuk észrevehetően javítja az elektronszerkezet leírását, sokszor pedig nélkülözhetetlenek. Jelölésük a bázis neve után tett ** -gal vagy * -gal jelöljük, attól függően, hogy a figyelembe vesszük-e, a hidrogén atomokat és kiegészítjük e további polarizációs függvényekkel vagy nem.

3.1.5. Korreláció-konzisztens bázisok

Ezek a bázisok már napjaink legpontosabb szerkezet meghatározásaira alkalmasak. Egyre növekvő mellékkvantumszámú pályákat használ fel a korrelációs függvények héjszerű kiépítésre a vegyértékhéj elektronjaihoz, így létrehozva az úgy nevezett korreláció-konzisztens bázisokat. Magukban tartalmazzák a diffúz függvényeket és polarizációs függvények sorozatát. Általános jelölésük,

$$\text{aug-cc-pVnZ} ,$$

amely diffúz („aug”), korreláció-konzisztens („cc”), polarizált („p”) vegyérték („V”) n zéta függvényeket tartalmazó készletet jelent. A vegyértékhasadás mértéke alapján a báziskészlet n tagja lehet kétszeres (double, D), háromszoros (triple, T) stb. Dunning nevéhez fűződik.¹⁶

3.2 Hartree–Fock módszer ismertetése

Kvantumkémiai számításoknál alkalmazott legalapvetőbb *ab initio* elektronszerkezet-számító módszer. Eszerint a módszer szerint a többielektromos rendszer leírásához szükséges φ egyelektronos függvényeket Hartree–Fock egyenletekkel kaphatjuk meg,

$$\hat{F}(i)\varphi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad n: \text{ az elektronok száma} \quad (6)$$

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_{j=1}^n \langle \varphi_j(j) | \hat{h}_2(ij) | (1 - \hat{P}_{ij}) \varphi_j(j) \rangle , \quad (7)$$

ahol $F(i)$ a Fock-operátor, $\hat{h}_1$ az egyelektron-operátor:

$$\hat{h}_1(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_j \frac{e^2 Z_j}{r_{ij}}, \quad (8)$$

melyben m az elektron tömegét jelöli, ∇ a nabla operátor, Z a magtöltést, r_{ij} pedig a mag-elektron távolságot jelzi.

A $\hat{h}_2$ kételektron operátor,

$$\hat{h}_2(ij) = \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (9)$$

ahol r_{ij} az elektron-elektron távolságot jelöli.

$\hat{P}_{ij}$ pedig az i -edik és j -edik elektront felcserélő operátor. Ahhoz, hogy megkapjuk a rendszer energiáját, meg kell határoznunk a Fock-operátort, ami függ a korábban említett φ_i egyelektron függvényektől, melyeket nem ismerünk. Ezt kiküszöbölendő kezdeti $\varphi(0)$ függvényeket feltételezünk, amelyekkel meg tudjuk szerkeszteni a Fock-operátort, aminek segítségével új, pontosabb φ_i függvénysorozat jutunk. Ebből új Fock-operátort szerkesztünk és addig folytatjuk az eljárást amíg a két eredmény közötti különbség nem minimalizálódik. A φ_i egyelektronos függvényeket pályáknak, az ε_i mennyiségeket pályae energiának nevezzük. Ez a módszer egy rendkívül gyors, de pontatlan megoldást eredményez, a többi módszer alapja ként szolgál.

3.3 Korrelációs módszerek

A Hartree–Fock módszer legnagyobb hiányossága, hogy nem veszi figyelembe az elektronkorrelációt. Ezt a problémát kiküszöbölve sokkal pontosabb eredményeket kaphatunk számításaink során. Erre kínálnak fel a perturbációs illetve variációs módszerek megoldást.

Perturbációs módszer esetén azt feltételezzük, hogy a vizsgálni kívánt rendszerünk nagyon hasonló egy előre definiált rendszerhez és a két rendszer közötti különbség kicsi. Alapja, hogy a rendszer Hamilton-operátorát úgy keressük, hogy az egyenlő a kiindulási rendszert jellemző $\hat{H}_0$ operátor és a keresett és kiindulási szerkezetek különbségét (perturbációját) leíró $\hat{V}$ ún. perturbáló operátor λ szorosának összegével, ahol λ az úgynevezett perturbációs paraméter. Ezek után mind ψ -re, mind E -re felírható λ hatványsora a következő képpen,

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \dots \quad (10)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (11)$$

Attól függően, hogy λ hányadik hatványát vesszük figyelembe, beszélhetünk első-, másod-, harmad- ... stb. -rendű permutációról.

A Møller–Plesset (MP) perturbációs módszer esetén a nulladrendű Hamilton-operátort a következőnek választjuk,

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{F}_i, \quad (12)$$

ahol $\hat{F}_i$ a Fock-operátor, n pedig az elektronok száma. Ebből az következik, hogy a korábban tárgyalt $\hat{V}$ perturbáló operátor értéke egyenlő lesz az egzakt és a nulladrendű Hamilton-operátor közötti különbséggel.

Attól függően, hogy az MP szétválasztással a λ perturbációs paraméter hányadik hatványáig számolunk, különböztethetünk meg MP2, MP3, ... módszereket. A leggyakrabban használt MP2 módszer esetén a másodrendű energiakorrekción a

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{V} | \Phi^{(0)} \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (13)$$

képlettel kapjuk, ahol ε_i és ε_j a betöltött, ε_a és ε_b pedig a virtuális pályák energiáit jelölik. A számlálóban található kétszeresen gerjesztett Φ_{ij}^{ab} determináns úgy áll elő, hogy két betöltött pályát (i és j) lecserélünk két virtuális pályára (a és b), ezzel reprezentálva az elektronok kölcsönhatása során állapotuk változását.

Variációs módszerek esetén olyan módszerekről beszélünk, amelyek a variációs elven alapulnak, azaz egy közelítő hullámfüggvénnyel kapott érték a rendszer energiájára minden esetben nagyobb, mint az egzakt hullámfüggvénnyel számolt energia. Hasonlóan a perturbációs módszerekhez, ezek a módszerek is a HF-hullámfüggvényen alapulnak.

A gyakorlatban talán legtöbbet használt és legpontosabb eredményhez vezető eljárás az úgynevezett csatolt klaszter módszer (coupled-cluster, CC módszer). Ebben az esetben is a kiindulás a HF módszer. A HF-hullámfüggvényre hat egy $e^{\hat{T}}$ operátor majd ezzel az új függvénnyel közelítjük az egzakt hullámfüggvényt. $e^{\hat{T}}$ operátornak Taylor sorfejtése után, a sorból véges tagot figyelembe véve tudunk számolni,

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_{\text{HF}} = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 \dots) \Phi_{\text{HF}} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \dots) \Phi_{\text{HF}}. \quad (14)$$

Ez alapján az egyenlet alapján megérthető a CCSD(T) módszer jelölése. CC jelentése a fentebb említett csatolt klaszter (coupled cluster), az S és D betűk az egyszeres (Single) és kétszeres (Double) $\hat{T}_1$ és $\hat{T}_2$ gerjesztéseket veszi figyelembe, valamint perturbációsan közelíti a háromszoros (Triple) gerjesztéseket. Erre utal a (T) jelölés T helyett. Ezt a módszert kiegészítve az F12 explicit korreált módszerrel, amely egy olyan függvénnyel számol, amely figyelembe veszi az elektronok egymáshoz viszonyított távolságát, kapjuk a modern számítási kémia egyik legkorszerűbb módszerét.¹⁸⁻¹⁹ A számítási idő attól függően, hogy a gerjesztésekből hány szintet veszünk figyelembe, drasztikusan nőhet. Egy közepes méretű rendszerre a CCSD(T)-F12b csatolt klaszter módszer kombinálva egy aug-cc-pVTZ bázissal a processzor idő egy korszerű gépen napokat, pontatlan kiindulási geometria esetén heteket is igénybe vehet. Viszont az eredményünk rendkívül pontos lesz.¹³

4. Számításos módszerek leírása

A dolgozatomban bemutatott kvantumkémiai számításokat CCSD(T) és CCSD(T)-F12b elméleti szintig a MOLPRO, CCSDT és CCSDT(Q) elméleti szintig pedig már a MOLPRO-ban kezelt MRCC²⁰⁻²¹ elektronszerkezet számító programcsomagok segítségével végeztük.¹⁷ A $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók stacionárius pontjainak feltérképezése során kiindulásként kutatócsoportunk által korábban vizsgált $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók stacionárius pontjainak szerkezetét és belső koordinátáit használtuk fel az input fileokhoz szükséges Z-mátrix kezdeti paramétereinek – kötéstávolság, kötésszög, diéderes szög – megadásához.

A feltérképezés kezdeti szakaszában MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szintet használtunk a reakciók minden átmeneti és minimum állapotainak felderítésére, beleértve a kiindulási és végtermékek szerkezeteit is. A Br és I atomok esetén feltételeztük, hogy a belső lezárt elektronhéjak nem befolyásolják számottevően a reakció végbemenetelét. Ekkor a relativisztikus effektus leírása energia-konzisztens effektív törzspotenciál (I esetén ECP28MDF; Br esetén ECP10MDF) használatával történt ezzel I esetén figyelembe véve az $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, Br esetén pedig $1s^2 2s^2 2p^6$ elektronokat. Ezekben az esetekben az effektív törzspotenciáloknak megfelelő aug-cc-pVDZ-PP, aug-cc-pVTZ-PP, aug-cc-pVQZ-PP báziskészleteket használtuk.

Némely termék nyílt héjú rendszert képez, így másodrendű Møller–Plesset perturbációs módszer helyett (MP2), annak szigorított (*restricted*) változatát (RMP2) használtuk, valamint magasabb elméleti szinten a szigorított nyílt héjú Hartree–Fock (RHF) módszert alapjául vevő megszorítás nélküli explicit korreált csatolt klaszter módszert (UCCSD(T)-F12b) alkalmaztuk.

Az így feltérképezett szerkezeteket megvizsgálva eldöntöttük, hogy az adott szerkezet melyik pontcsoportba osztható, majd annak megfelelően szimmetriaelemekkel újból felépítettük a Z-mátrixokat és a már szimmetria nélkül meghatározott belső koordinátákat használtuk fel. Amennyiben nem voltunk biztosak a szimmetria létezésében, a rendszer energiáját megvizsgálva az adott szerkezet esetében, azt a geometriát vittük tovább, amellyel alacsonyabb energiát kaptunk.

A minimumok és átmeneti állapotok megkülönböztetéséhez minden szerkezetre MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten frekvenciaszámítást is végeztünk. Amennyiben a frekvencia számítás végeredményeként találtunk egy nagyobb ($>50 \text{ cm}^{-1}$) energiájú

imaginárius frekvenciát, könnyen megállapíthattuk, hogy átmeneti állapot az adott szerkezet.

A számításokat a szerkezetek részletes feltérképezés után az MP2/aug-cc-pVDZ szinten optimált szerkezetekből kiindulva nagyobb pontosságú és gépigényű csatolt klaszter CCSD(T)-F12b módszerrel és kétszeres, illetve háromszoros felhasadásokat tartalmazó aug-cc-pVDZ, illetve aug-cc-pVTZ bázisokkal is elvégeztük. Először meghatároztuk CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten a geometriát, majd ezt a geometriát tovább vittük CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szintre. Az így kapott eredmények a mi rendszerünkre ugyan azon az elméleti szinten voltak, mint a már korábban vizsgált $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók, így a legjobb összehasonlíthatóság érdekében mind a két rendszerre további *single-point* korrekciós számításokat végeztünk a stacionárius pontok legpontosabb geometriáit használva.

CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten kapott eredményekkel a báziskészlet hatását vesszük figyelembe. Az aug-cc-pVDZ bázissal a $[\text{CCSDT}]^{22}$ illetve $[\text{CCSDT}(\text{Q})]^{23}$ módszerekkel kapott eredményeket post-CCSD(T) korrekcióknak nevezzük és az alábbi módon számoljuk,

$$\delta[\text{CCSDT}] = \Delta E(\text{CCSDT}/\text{aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{CCSD}(\text{T})/\text{aug-cc-pVDZ}) \quad (15)$$

$$\delta[\text{CCSDT}(\text{Q})] = \Delta E(\text{CCSDT}(\text{Q})/\text{aug-cc-pVDZ}) - \Delta E(\text{CCSD}(\text{T})/\text{aug-cc-pVDZ}). \quad (16)$$

Fagyasztott törzs elektron (*frozen-core*, FC), illetve össz-elektron (*all electron*, AE) számításokat CCSD(T) módszerrel, aug-cc-pwCVTZ báziskészlet²⁴ mellett végeztük, mely eredményeket a törzselektron-korreláció (Δ_{core}) számításához használtuk az alábbi módon,

$$\Delta_{\text{core}} = \Delta E(\text{AE-CCSD}(\text{T})/\text{aug-cc-pwCVTZ}) - \Delta E(\text{FC-CCSD}(\text{T})/\text{aug-cc-pwCVTZ}), \quad (17)$$

mivel a *frozen-core* közelítés csak a vegyértékelektronok korrelációját veszi figyelembe, az *all-electron* számítás pedig mind a vegyérték, mind a vegyértékhéj alatt héjon található elektronok korrelált mozgását is számításba veszi.

Y = F és Cl esetén Douglas-Kroll (DK)²⁵ AE-CCSD(T) számításokat is végeztünk DK-optimált aug-cc-pwCVTZ-DK báziskészlettel²⁶ annak érdekében, hogy

meghatározzuk skaláris relativisztikus hatásokat. Az ebből számolt relativisztikus korrekciót az alábbi módon számoltuk ki,

$$\Delta_{\text{rel}} = \Delta E(\text{DK-AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK}) - \Delta E(\text{AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ}). \quad (18)$$

Y = Br és I esetén a relativisztikus korrekciót nem tudjuk meghatározni, mivel a nem DK számítások e két atom esetén ECP-vel és PP báziskészletekkel már figyelembe veszik az említett skaláris relativisztikus hatást. Azért, hogy ECP számítások bizonytalanságát megbecsüljük, Y = Br és I esetén esetén összehasonlítjuk a DK-AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK (ECP nélkül) és AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-PP (ECP-vel) elméleti szinteken kapott eredményeket, de ahogy ezt később írjuk, ezek az értékek nem kerülnek bele a végső benchmark energiákba.

Ezek után a benchmark klasszikus relatív energiákat a következőképpen kaptuk meg az Y = F és Cl rendszerekre,

$$\Delta E_{\text{klasszikus}}(\text{F, Cl}) = \Delta E(\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ}) + \delta[\text{CCSDT}] + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{core}} + \Delta_{\text{rel}}, \quad (19)$$

valamint Y = Br és I rendszerekre,

$$\Delta E_{\text{klasszikus}}(\text{Br, I}) = \Delta E(\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ}) + \delta[\text{CCSDT}] + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{core}}, \quad (20)$$

ahol a klasszikus szó zérusponti energiával (ZPE) nem rendelkező, statikus magokra utal. Ugyanezekre a rendszerekre az adiabatikus benchmark energiákat is ki tudjuk számolni a következő egyenletekkel,

$$\Delta E_{\text{adiabatikus}}(\text{F, Cl}) = \Delta E(\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ}) + \delta[\text{CCSDT}] + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{core}} + \Delta_{\text{rel}} + \Delta_{\text{ZPE}} \quad (21)$$

és

$$\Delta E_{\text{adiabatikus}}(\text{Br, I}) = \Delta E(\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ}) + \delta[\text{CCSDT}] + \delta[\text{CCSDT(Q)}] + \Delta_{\text{core}} + \Delta_{\text{ZPE}}, \quad (22)$$

ahol Δ_{ZPE} a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten kapott harmonikus zérus ponti energia.

A teljes feltérképezés és a jobb összehasonlíthatóság érdekében az MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten talált összes szerkezetekből kiindulva vizsgáltuk explicit korrelált-módszerek (F12), a *Density Fitting* (DF) közelítés, valamint aug-cc-pVTZ bázis hatásait a másodrendű MP2 módszer által megadott eredményekre. Így határoztuk meg MP2/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVTZ, DF-MP2/aug-cc-pVDZ, DF-MP2/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ, MP2-F12/aug-cc-pVDZ, DF-MP2-F12/aug-cc-pVDZ, valamint DF-MP2-F12/aug-cc-pVTZ elméleti szinteken a reakciókban található minden stacionárius pont energiáját, optimált geometriáját, valamint rezgési frekvenciáit mind a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] valamint a $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] rendszerekre egyaránt.

Az egyes stacionárius pontok relatív energiaértékeit a reaktánsokhoz viszonyítva, az adott stacionárius pontokra kapott eredmények és a kiindulási anyagokra kapott eredmények különbségeként definiáltam.

5. Eredmények bemutatása

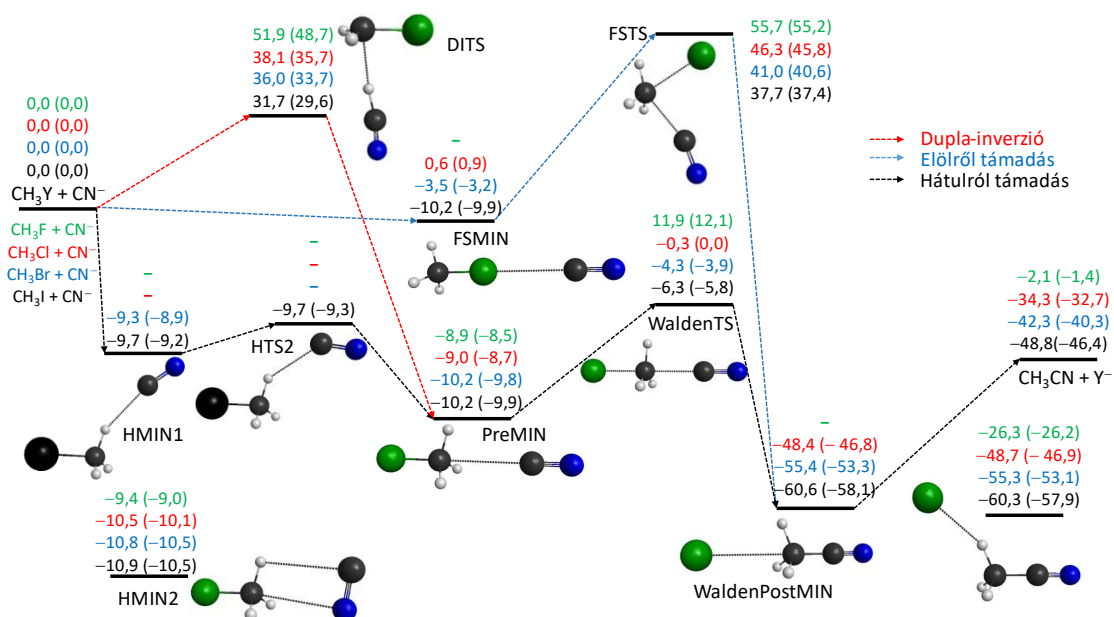
Az $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók stacionárius pontjainak MP2 perturbációs módszerrel való feltérképezése a fluorid és jodidion esetén három minimum és három átmeneti, a klorid és bromidionok esetén pedig négy minimum és három átmeneti állapotot eredményezett, melyek feltérképezése után a pontosabb eredmények érdekében a geometriaoptimalásokat és rezgési frekvenciaszámításokat magasabb elméleti szinten is elvégeztük, majd adott geometriákon korrekciós számításokat is végeztünk.

5.1. $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] és $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók összehasonlítása

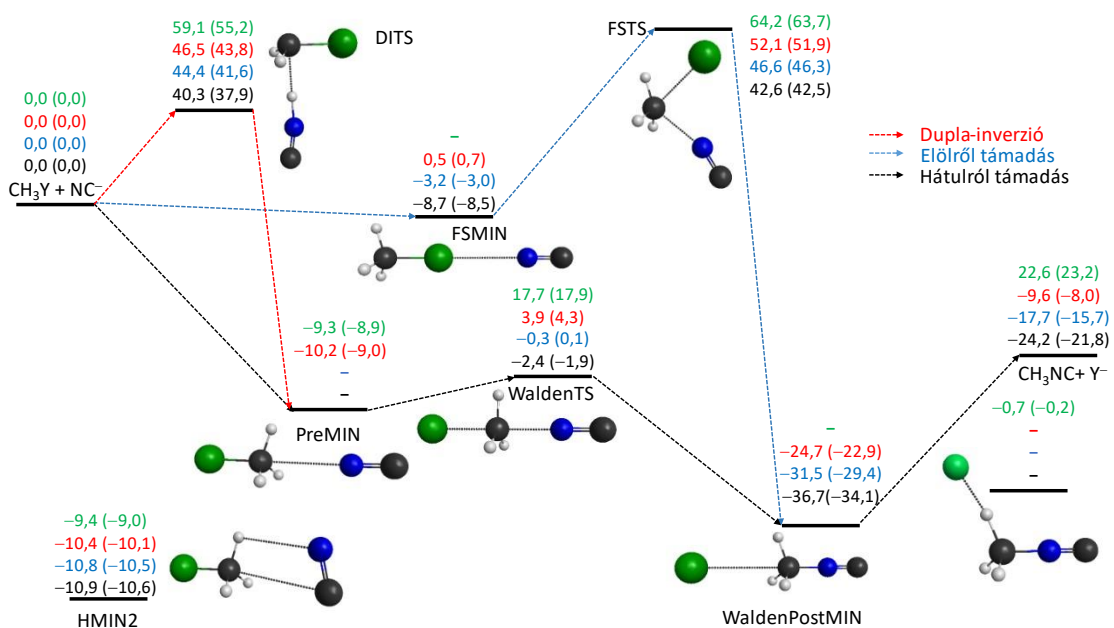
Az $\text{NC}^-/\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók C–C/N–C kötések kialakító variánsainak sematikus potenciális energiafelületei a 4. és 5. ábrán láthatók, melyek tartalmazzák a hátulról támadásos (*Back-side attack*, Walden-inverzió), előlről támadásos (*Front-side attack*) és dupla-inverziós (Double inversion) mechanizmusok stacionárius pontjait, illetve azok benchmark relatív energiáit. A stacionárius pontok szerkezetei, valamint a legfontosabb benchmark paraméterei a C–C és C–N kötést kialakító reakciók esetén a 6. illetve 7. ábrán figyelhetők meg, ilyen sorrendben.

5.1.1. A C–N és C–C kötést kialakító reakciók mechanizmusainak összevetése

Esetünkben a C–C és C–N kötések kialakító $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók nagyon hasonló reakcióúton keresztül mennek végbe, viszont enyhe különbségek adódnak. A hátulról támadásos Walden-inverzió egy C_{3v} központi szimmetriával rendelkező átmeneti állapotban (WaldenTS) halad keresztül, majd egy mély, lineáris N/C–C–Y elrendezésű minimumot (WaldenPostMIN, C_{3v}) követve alakítja ki a termékeket. Ez alól kivételt képez az $\text{Y} = \text{F}$ eset, mivel ott csak egy hidrogén-kötéses minimum (PostHMIN2, C_s) alakul ki a kimeneti csatornán. C–C kötés kialakulása esetén ez a PostHMIN2 stacionárius pont $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ és I esetén is megfigyelhető és azok energiája nagyon hasonló a megfelelő WaldenPostMIN energiákhoz. Ezzel ellentétben, C–N kötés kialakulása esetén az előbb említett PostHMIN2 hidrogénkötéses komplexet, csak az $\text{Y} = \text{F}$ esetén sikerült felfedezni.



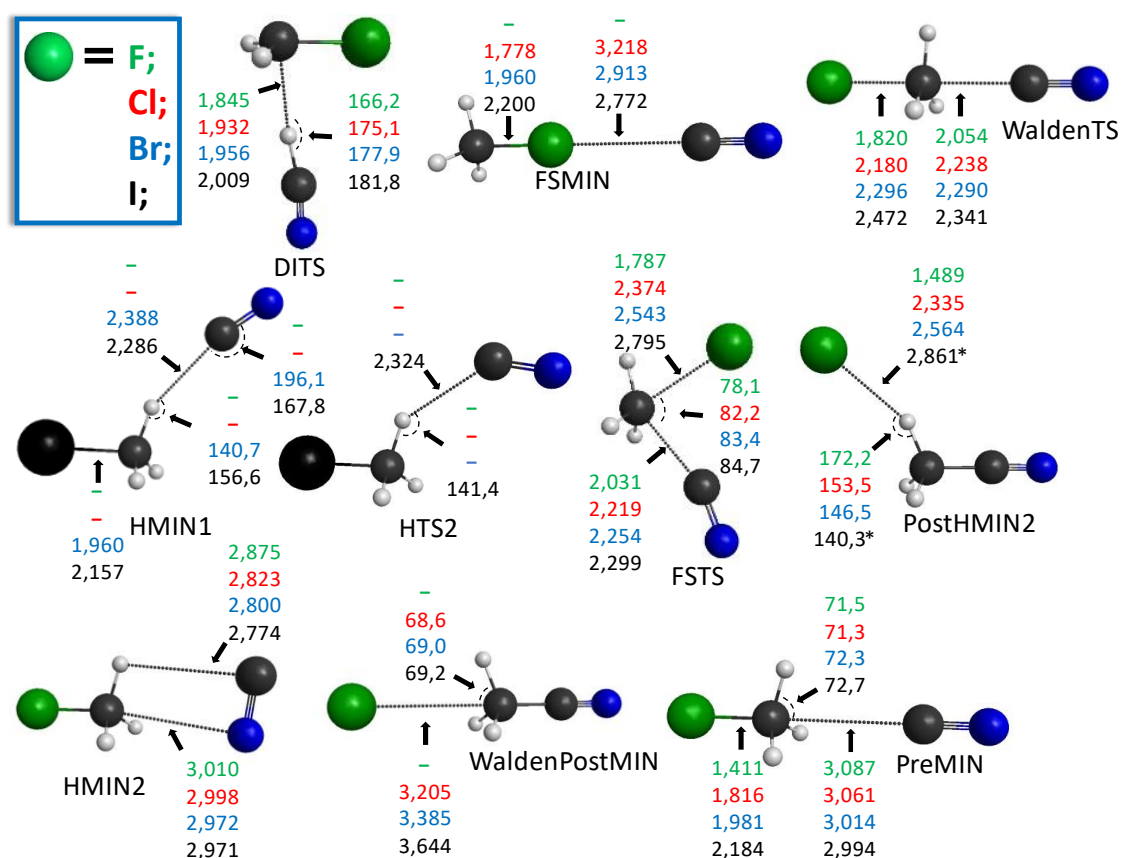
4. ábra: A $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ (C–N kötést kialakító) reakciók stacionárius pontjainak CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ módszerrel meghatározott szerkezetei, illetve ezen szerkezeteken CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (PP $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$ esetén) + $\delta[\text{T}] + \delta[\text{Q}] + \Delta_{\text{core}}$ (+ Δ_{rel} $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ esetén) (+ Δ_{ZPE} adabatikus esetén) egyenlet szerint meghatározott benchmark klasszikus (adiabatikus) relatív energiái (kcal mol⁻¹-ban).²⁷



5. ábra: Az $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] (C–N kötést kialakító) $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók stacionárius pontjainak CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ módszerrel meghatározott szerkezetei, illetve ezen szerkezeteken CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (PP $\text{Y} = \text{Br}, \text{I}$ esetén) + $\delta[\text{T}] + \delta[\text{Q}] + \Delta_{\text{core}}$ (+ Δ_{rel} $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$ esetén) (+ Δ_{ZPE} adabatikus esetén) egyenlet szerint meghatározott benchmark klasszikus (adiabatikus) relatív energiái (kcal mol⁻¹-ban).²⁷

A bemeneti csatornán több különbséget is fel lehet fedezni az ambidens nuklofil reakcióközpontjától függően. C_{3v} szimmetriájú ion-dipól komplex (PreMIN) alakul ki

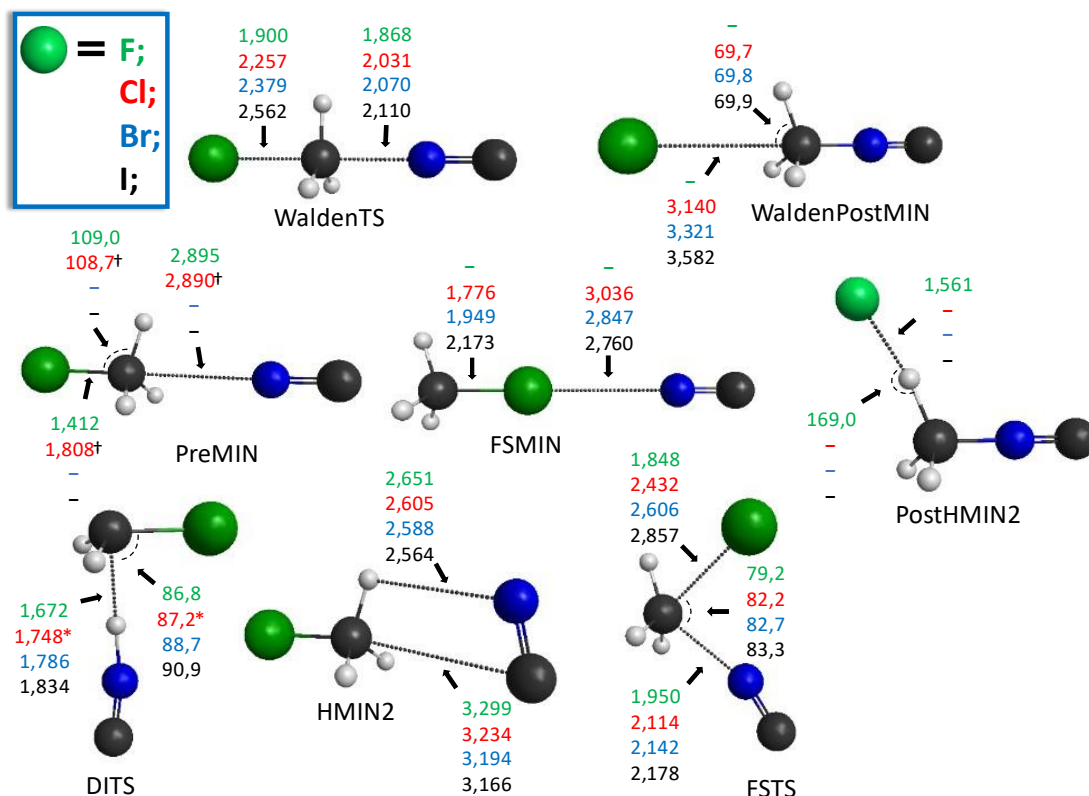
bármilyen halogenid esetében, abban az esetben, ha a NC^- a C-irányából támad. Ellenben ha a nukleofilünk a N-felől alakít ki kötést, az előbb említett komplexet csak $\text{Y} = \text{F}$ és Cl esetén lehet megfigyelni. Majdnem lineáris $\text{H}\cdots\text{C}-\text{N}$ elrendezésű hidrogén-kötéses komplexet (HMIN1) csak $\text{H}\cdots\text{C}$ kötés alakulása esetén figyelhető meg $\text{Y} = \text{Br}$ és I esetén, de ez a komplex kevésbé stabil, mint a szomszédos PreMIN. $\text{Y} = \text{I}$ esetén a HMIN1 és PreMIN stacionárius pontokat összekötő átmeneti állapotot (HTS2) is megfigyelhetjük. Az összes reakció esetében létezik egy rendhagyó komplex (HMIN2) a bemeneti csatornán, amely megegyezik a PES ezen völgyében található legmélyebb pontjával. $\text{Y} = \text{Br}$, Cl , I esetén mind C–N mind C–C kötés létrejöttkor létezik egy halogén-kötéses minimum (FSMIN, C_{3v}), mely $\text{Y} = \text{Cl}$ esetén rendelkezik a legmagasabb relatív energiával, $\text{Y} = \text{I}$ esetén pedig a legmélyebbel.



6. ábra: A $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók C–C kötést kialakító stacionárius pontjainak benchmark szerkezetei feltüntetve a legfontosabb kötéshosszakkal (Å) és kötésszögekkel (fok). Az értékeket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten kaptuk, ahol * az MP2/aug-cc-pVDZ szinten kapott eredményeket jelöli.²⁷

Az előlőről-támadásos retenciós reakcióút egy magas energiájú átmeneti állapotot (FSTS) mennek át, mely során a $\text{Y}-\text{C}-\text{C}/\text{N}$ kötésszög 80° körül alakul. A dupla-inverziós

mechanizmus egy enyhén alacsonyabb energiájú útra ad lehetőséget, mely során az első inverzióra egy úgynevezett dupla-inverziós átmeneti állapoton (DITS) kerül sor, közel lineáris $C\cdots H-C-N$ vagy $C\cdots H-N-C$ elrendeződésben. Az első protonabsztrakció által indukált inverziót egy WaldenTS-en keresztül bekövetkező szubsztitúció követ, mely az eredeti konfiguráció retenciójához vezet.



7. ábra: A $NC^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, Br, I$] reakciók C–N kötést kialakító stacionárius pontjainak benchmark szerkezetei feltüntetve a legfontosabb kötéshosszakkal (Å) és kötésszögekkel (fok). Az értékeket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten kaptuk, ahol * és † az MP2/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten kapott eredményeket jelöli, ilyen sorrendben.²⁷

5.1.2. A C–N és C–C kötést kialakító reakciók energetikájának összevetése:

Energetikailag a $NC^-/CN^- + CH_3Y$ reakciók között a legfőbb különbség az, hogy a $Y^- + CH_3CN$ termékcsatorna termodinamikailag sokkal kedvezőbb, mint a $Y^- + CH_3NC$, mivel az utóbbi 24,6 kcal/mol-lal magasabb energiával rendelkezik, mint az előbbi. A C–C kötést kialakító reakciók 0 K-en számolt reakcióentalpiái –1,4 ($Y = F$) és –46,4 ($Y = I$) kcal/mol körül alakulnak, míg a C–N kötést kialakító reakciók estén ez az érték $Y = F$ esetén endoterm ($\Delta H_0 = 23,2$ kcal/mol), $Y = Cl, Br, I$ esetén pedig exoterm, $\Delta H_0 = -8,0, -15,7, -21,8$ kcal/mol, sorrendben. A WaldenPostMIN stacionárius pont disszociációs energiái mind a $Y^- \cdots H_3CCN$ és $Y^- \cdots H_3CNC$ esetekben hasonlóak, olyan

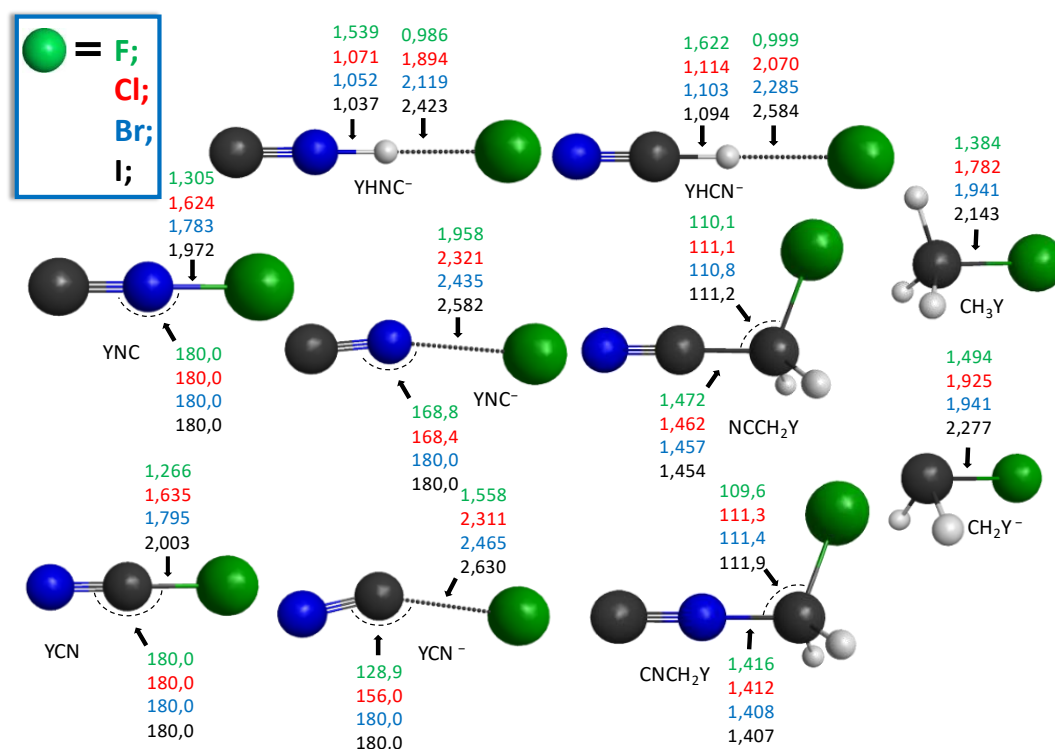
12–15 kcal/mol, enyhe Y függéssel. Ezen stacionárius pont relatív energiái előbbi esetben a reakcióentalpiákhoz hasonlóan olyan 24 kcal/mol-lal mélyebbek.

A bemeneti csatornán ambidens jellegtől függetlenül nincs jelentős eltérés az energiák között. Az átmeneti állapotok esetében (WaldenTS, FSTS, DITS) a C–C kötés kialakulása energetikailag kedvezőbb olyan 4–9 kcal/mol-lal a C–N változathoz képest. Előbbi esetben a Walden-inverzió klasszikus gátmagassága Y = F, Cl, Br és I esetén 11,9; –0,3; –4,3; és –6,3 kcal/mol, sorrendben, míg utóbbi esetben ezek az értékek 17,7; 3,9; –0,3; –2,4 kcal/mol körül alakulnak. A FSTS átmeneti állapot energiái 55,7–37,7 (C–C) és 64,2–42,6 (N–C) kcal/mol, míg a DITS átmeneti állapot első esetben 51,9–31,7, míg utóbbi esetben 59,1 – 40,3 kcal/mol körül helyezkednek el. Ezekből az adatokból levonható a következtetés, hogy a C–C kötés kialakulásával járó S_N2 reakciók energetikailag sokkal jobban, kinetikailag viszont csak kevésbé kedvező.

5.1.3. Hagyományos csatornáktól eltérő termékcsatornák energetikai és szerkezeti vizsgálata

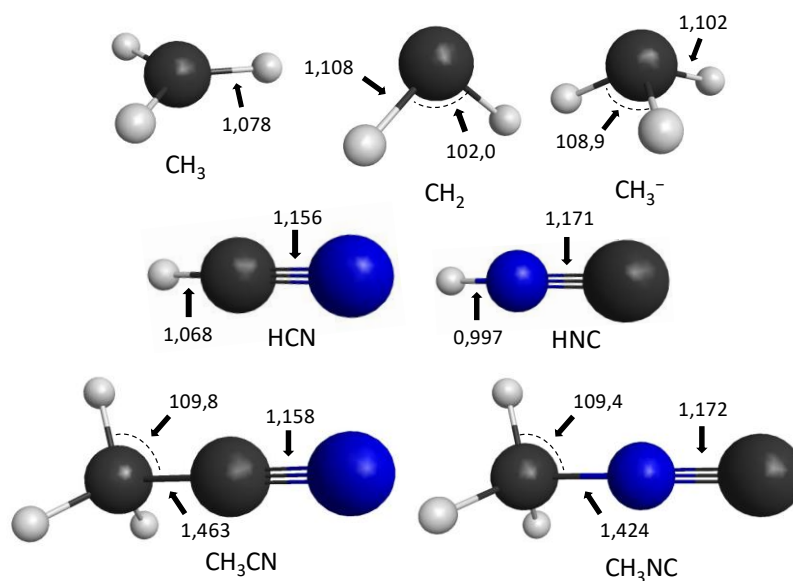
Dolgozatunkban a $Y^- + CH_3CN/CH_3NC$ termékekhez vezető termékcsatornákon kívül, más, magasabb energiájú termékcsatornákra is kitért vizsgálódásunk. Ilyen például a protonabsztrakció ($HCN/HNC + CH_2Y^-$), hidrid-ion szubsztitúció ($H^- + YH_2CCN/YH_2CNC$), halogén absztrakció ($YCN^-/YNC^- + CH_3$ és $YCN/YNC + CH_3^-$) és $YHCN^-/YHNC^-$ komplex kialakulása ($YHCN^-/YHNC^- + {}^1CH_2$). A különféle termékek szerkezetei és reakcióentalpiái a 8. és 9. ábrán, valamint az 1. és 2. táblázatban láthatók. Azok a csatornák, amelyek nem az S_N2 ágba tartoznak, minden esetben endotermek, és az endoterm jelleg az Y rendszámának növekedésével csökken. Ezekben az esetekben is a C–C kötés kialakulása a kedvezőbb. Általában a protonabsztrakció a legalacsonyabb energiával rendelkező út, 58,91–37,70 kcal/mol ($HCN + CH_2Y^-$) és 74,39–52,15 kcal/mol ($HNC + CH_2Y^-$) körül alakuló reakcióentalpiákkal. Jól látszik, hogy a ZPE korrigált értékek a HCN esetében a HNC alatt helyezkedik el olyan 15,5 kcal/mol-lal. Y = F kivételével a halogén absztrakció, mely során két dublett termék ($YCN^-/YNC^- + CH_3$) képződik, gyakran verseng a protonabsztrakcióval. Y = Cl, Br, I esetén a $YCN^-/YNC^- + CH_3$ reakciók csak nagyon enyhe, néhány kcal/mol-os, eltérést mutatnak a megfelelő $HCN/HNC + CH_2Y^-$ termékek entalpiáitól. Annyira, hogy Y = Br és I esetén a két termékcsatorna közül már a halogén absztrakció a kevésbé endoterm. A kétszeresen dublett termék, mint például a

$\text{YCN}^-/\text{YNC}^- + \text{CH}_3$, szinglett potenciális energia felületen is kialakulhat, de a szinglett termékek ($\text{YCN}/\text{YNC} + \text{CH}_3^\cdot$) sokkal magasabb energiákkal rendelkeznek (1. és 2. táblázat), így gerjesztett állapotra utalnak. Megfigyelve a 8. ábrán látható szerkezeteket, jól látható, hogy az YCN molekulák lineárisak, míg a YCN^- anionok Y = F és Cl esetén meghajlanak, és csak Y = Br és I esetén lineárisak. A CH_3 és CH_3^- ionoknak sík, illetve háromszög alapú piramis alakja van D_{3h} és C_{3v} szimmetriákkal (9. ábra).



8. ábra: A $\text{NC}^-/\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] reakciók halogént tartalmazó termékeinek benchmark szerkezetei feltüntetve a legfontosabb kötőhosszakkal (Å) és kötésszögekkel (fok). Az értékeket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten kaptuk.²⁷

A 0 K-en számolt reakcióentalpia értékei a hidrid anion szubsztitúciónak 57,08–58,10 és 75,96–80,67 kcal/mol között alakulnak C–C és C–N kötések esetén, sorrendben. Ezek az értékek Y = F esetén hasonló endotermicitást mutatnak, mint a protonabsztrakció, míg Y = Cl, Br, I esetén már jóval endotermebbek lesznek. A tény, hogy a hidrid-ion szubsztitúció reakcióentalpiái csekély Y függést mutatnak, azzal magyarázható, hogy ezekben az esetekben az Y–C kötés „megfigyelő”, nem vesz részt a reakcióban, és minden alkalommal egy heterolitikus C–H kötés hasadás történik, melyet egy C–C/C–N kötés kialakulása követ. Emiatt a reakcióentalpia, csak a nukleofil molekulánk reakció központjától függ jelentősen.



9. ábra: A $\text{NC}^-/\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók halogént nem tartalmazó termékeinek benchmark szerkezetei feltüntetve a legfontosabb kötéshosszakkal (Å) és kötésszögekkel (fok). Az értékeket CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ elméleti szinten kaptuk.²⁷

Y rendszámának növekedésével az $\text{YHCN}^- + {}^1\text{CH}_2$ termékcsatornák reakcióentalpiái 66,40 kcal/mol-ról 51,65 kcal/mol-ra csökkennek, míg a $\text{YHNC}^- + {}^1\text{CH}_2$ termékcsatornán az eltérés lecsökken, 62–67 kcal/mol tartományra. Ezek az adatok jó átfedést mutatnak a YHCN^- termékkel járó hidrid szubsztitúciós termékcsatorna reakcióentalpiáival, viszont jelentősen a YHNC^- termékkel járó termékcsatorna alatt helyezkednek el. A fent említett eredmények a szinglett metilénre vonatkoznak (${}^1\text{CH}_2$), pedig a metilén alapállapota triplett. Azért a szingulett állapotot vesszük figyelembe mert egy szinglett potenciális energia felületen $\text{YHCN}^-/\text{YHNC}^- + {}^1\text{CH}_2$ képződése lehetséges, míg a triplett CH_2 képződése nem adiabatikus dinamikával lenne várható. Ezen kívül megemlítendő, hogy a $\text{YHCN}^-/\text{YHNC}^-$ komplexek $\text{Y} = \text{F}$ esetén egy YH és CN^-/NC^- fragmensből álló lineáris komplexet képeznek, míg $\text{Y} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$ esetén a két fragmens megváltozik Y^- -ra és HCN/HNC -re. Ez a jelenség a 8. ábrán feltüntetett kötéshosszokból jól látható. Ez az eredmény a Y^- és CN^-/NC^- ionok protoaffinitásait összehasonlítva jól értelmezhető ($\text{F}^- > \text{NC}^- > \text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$).

1. táblázat Benchmark klasszikus és adiabatikus energiák post-CCSD(T), core, relativisztikus és ZPE korrekciókkal kiegészítve kcal mol⁻¹ egységekben a NC⁻ + CH₃Y [Y = F, Cl, Br, I] reakció stacionárius pontjaira és különféle termékcsatornáira.²⁷

Stacionárius pontok	MP2	CCSD(T)-F12b				$\delta[T]^e$	$\delta[(Q)]^f$	Δ_{core}^g	Δ_{rel}^h	Klassz. ⁱ	Δ_{ZPE}^j	Adiabat. ^k
	aVDZ ^a	aVDZ ^b	aVTZ ^c	aVQZ ^d								
NC ⁻ + CH ₃ F												
HMIN2	-10,12	-9,50	-9,45	-9,39	0,00	-0,03	0,01	0,00	-9,42	0,45	-8,97	
PreMIN	-9,51	-8,99	-8,97	-8,88	-0,02	-0,03	0,00	0,00	-8,93	0,43	-8,51	
WaldenTS	9,12	12,71	12,20	12,18	-0,12	-0,27	0,19	-0,04	11,94	0,17	12,11	
PostHMIN2	-31,01	-25,12	-25,66	-25,72	0,00	-0,13	-0,54	0,05	-26,34	0,11	-26,24	
FSTS	53,43	56,56	56,08	56,19	-0,15	-0,51	0,20	-0,04	55,69	-0,52	55,18	
DITS	51,12	52,43	52,26	52,38	-0,08	-0,23	-0,25	0,03	51,85	-3,17	48,68	
F ⁻ + CH ₃ CN	-7,28	-0,32	-1,12	-1,44	0,02	-0,15	-0,54	0,06	-2,06	0,63	-1,43	
HCN + CH ₂ F ⁻	61,77	63,10	62,53	62,44	-0,14	-0,11	0,00	-0,01	62,18	-3,27	58,91	
H ⁻ + FH ₂ CCN	62,14	60,30	60,96	61,20	0,14	-0,08	-0,37	0,00	60,89	-3,59	57,31	
FCN ⁻ + CH ₃	69,66	75,77	75,26	75,23	-0,28	-0,25	0,08	-0,05	74,74	-5,19	69,55	
FCN + CH ₃ ⁻	80,44	79,70	79,47	79,45	0,01	-0,28	-0,22	0,00	78,96	-3,64	75,32	
FHCN ⁻ + CH ₂	73,88	72,89	72,83	72,99	-0,29	-0,04	0,42	-0,07	73,01	-6,61	66,40	
NC ⁻ + CH ₃ Cl												
HMIN2	-11,18	-10,34	-10,47	-10,46	0,00	-0,04	0,02	0,02	-10,45	0,34	-10,11	
PreMIN	-10,34	-9,64	-9,80	-9,75	0,76	-0,05	0,02	0,02	-9,01	0,32	-8,69	
WaldenTS	-1,42	0,66	-0,05	-0,18	-0,11	-0,26	0,28	-0,04	-0,31	0,35	0,04	
WaldenPostMIN	-51,94	-47,06	-47,85	-48,25	0,05	0,01	-0,36	0,11	-48,44	1,67	-46,77	
PostHMIN2	-52,20	-47,26	-48,09	-48,44	0,05	-0,01	-0,38	0,11	-48,68	1,80	-46,89	
FSMIN	1,01	0,54	0,72	0,80	0,01	-0,05	-0,02	-0,11	0,63	0,28	0,91	
FSTS	47,12	47,76	47,11	47,04	-0,26	-0,65	0,28	-0,09	46,32	-0,56	45,76	
DITS	37,84	38,72	38,47	38,45	0,00	-0,22	-0,26	0,12	38,09	-2,39	35,71	
Cl ⁻ + CH ₃ CN	-37,83	-32,65	-33,67	-34,15	0,07	0,00	-0,32	0,11	-34,29	1,61	-32,68	
HCN + CH ₂ Cl ⁻	49,25	50,05	49,11	48,92	-0,12	-0,11	0,11	0,02	48,82	-2,76	46,07	
H ⁻ + ClH ₂ CCN	62,03	60,98	61,79	62,02	0,19	-0,11	-0,40	-0,03	61,68	-3,58	58,10	
ClCN ⁻ + CH ₃	49,90	54,49	54,02	53,90	-0,52	-0,15	0,17	-0,15	53,25	-4,47	48,78	
CICN + CH ₃ ⁻	72,22	72,69	72,96	72,94	0,04	-0,31	-0,20	0,00	72,48	-3,52	68,96	
ClHCN ⁻ + CH ₂	65,47	66,11	65,47	65,23	-0,33	0,07	0,44	-0,02	65,39	-6,03	59,36	
NC ⁻ + CH ₃ Br												
HMIN1	-9,59	-9,38	-9,28	-9,22	-0,01	-0,04	-0,01	-0,05	-9,29	0,36	-8,93	
HMIN2	-11,30	-10,86	-10,79	-10,77	0,00	-0,05	0,02	-0,08	-10,80	0,34	-10,46	
PreMIN	-10,48	-10,21	-10,14	-10,09	-0,02	-0,06	0,01	-0,07	-10,16	0,32	-9,83	
WaldenTS	-4,16	-3,73	-4,04	-4,17	-0,11	-0,25	0,25	-0,13	-4,28	0,43	-3,86	
WaldenPostMIN	-57,05	-54,30	-54,72	-55,22	0,06	0,03	-0,21	0,04	-55,35	2,07	-53,28	
PostHMIN2	-57,03	-54,22	-54,64	-55,10	0,05	0,02	-0,24	0,00	-55,27	2,15	-53,12	
FSMIN	-3,44	-3,50	-3,48	-3,39	0,03	-0,13	-0,01	0,03	-3,51	0,34	-3,17	
FSTS	43,29	42,23	41,79	41,67	-0,28	-0,67	0,29	-0,03	41,01	-0,39	40,62	
DITS	35,34	36,45	36,30	36,30	0,01	-0,22	-0,13	-0,05	35,96	-2,30	33,66	
Br ⁻ + CH ₃ CN	-43,95	-41,14	-41,71	-42,30	0,07	0,03	-0,07	0,15	-42,28	2,02	-40,26	
HCN + CH ₂ Br ⁻	45,56	45,16	44,46	44,26	-0,14	-0,10	0,27	-0,04	44,29	-2,59	41,70	
H ⁻ + BrH ₂ CCN	61,10	60,58	61,38	61,59	0,21	-0,12	-0,45	0,00	61,23	-3,59	57,64	
BrCN ⁻ + CH ₃	42,03	44,51	44,39	44,19	-0,45	-0,09	0,33	0,12	43,97	-4,31	39,67	
BrCN + CH ₃ ⁻	70,95	73,08	73,06	73,00	0,06	-0,32	-0,05	0,05	72,70	-3,46	69,24	
BrHCN ⁻ + CH ₂	61,82	60,51	60,31	59,99	-0,32	0,09	0,53	-0,18	60,29	-5,36	54,93	
NC ⁻ + CH ₃ I												
HMIN1	-10,06	-9,82	-9,65	-9,57	-0,01	-0,05	-0,06	-0,03	-9,70	0,51	-9,18	
HMIN2	-11,34	-10,90	-10,82	-10,80	0,01	-0,05	-0,03	-0,03	-10,88	0,37	-10,52	
HTS2	-9,99	-9,66	-9,58	-9,54	-0,01	-0,05	-0,05	-0,03	-9,65	0,39	-9,25	
PreMIN	-10,50	-10,23	-10,13	-10,09	-0,03	-0,07	-0,04	-0,03	-10,23	0,29	-9,94	
WaldenTS	-6,21	-5,77	-5,91	-6,07	-0,10	-0,26	0,18	-0,06	-6,25	0,46	-5,79	
WaldenPostMIN	-62,10	-59,53	-59,99	-60,72	0,07	0,05	0,02	-0,04	-60,57	2,47	-58,09	
PostHMIN2	-61,86	-59,20 ^l	-59,65 ^l	-60,31 ^l	0,08 ^l	0,03 ^l	-0,06 ^l	-0,05 ^l	-60,25 ^l	2,40 ^l	-57,86 ^l	
FSMIN	-10,35	-10,15	-10,15	-10,13	0,06	-0,23	0,12	0,08	-10,19	0,30	-9,88	
FSTS	40,43	38,95	38,55	38,35	-0,30	-0,74	0,35	-0,01	37,67	-0,31	37,35	
DITS	31,51	32,26	31,97	31,92	0,03	-0,22	-0,07	-0,03	31,66	-2,04	29,62	
I ⁻ + CH ₃ CN	-50,32	-47,72	-48,38	-49,21	0,09	0,06	0,28	-0,06	-48,79	2,42	-46,37	
HCN + CH ₂ I ⁻	40,72	40,06	39,23	38,95	-0,13	-0,11	0,36	-0,09	39,07	-2,37	36,70	
H ⁻ + IH ₂ CCN	60,18	59,91	60,76	60,99	0,22	-0,13	-0,50	0,04	60,58	-3,49	57,08	
ICN ⁻ + CH ₃	33,18	35,56	35,45	35,19	-0,32	-0,05	0,63	0,02	35,45	-3,77	31,67	
ICN + CH ₃ ⁻	68,59	70,31	70,23	70,16	0,08	-0,33	0,19	-0,01	70,09	-3,31	66,78	
IHCN ⁻ + CH ₂	58,32	56,90	56,80	56,29	-0,31	0,12	0,73	-0,17	56,83	-5,18	51,65	

^a MP2/aug-cc-pVDZ. ^b CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ. ^c CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. ^d CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiák CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^e [CCSDT - CCSD(T)]/aug-cc-pVDZ CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^f [CCSDT(Q) - CCSDT]/aug-cc-pVDZ CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^g Core korrekciók, melyet az AE és FC CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ energiák különbségeként kaptunk CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^h Kláris relativisztikus hatás, melyet a DK-AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK - AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-(PP) [Y = F, Cl, (Br, I)] egyenletből kaptunk CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ⁱ Benchmark klasszikus relatív energiák, melyeket a aVQZ + $\delta[T]$ + $\delta[(Q)]$ + Δ_{core} (+ Δ_{rel} for Y = F, Cl) egyenlettel kaptunk. ^j ZPE korrekció melyet CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten kaptunk. ^k Benchmark adiabatikus energiák melyeket a Classical + Δ_{ZPE} egyenlettel kaptunk. ^l MP2/aug-cc-pVDZ szinten számolt geometria és frekvencia.

2. táblázat Benchmark klasszikus és adiabatikus energiák post-CCSD(T), core, relativisztikus és ZPE korrekciókkal kiegészítve kcal mol⁻¹ egységekben a CN⁻ + CH₃Y [Y = F, Cl, Br, I] reakció stacionárius pontjaira és különféle termékcsatornáira.²⁷

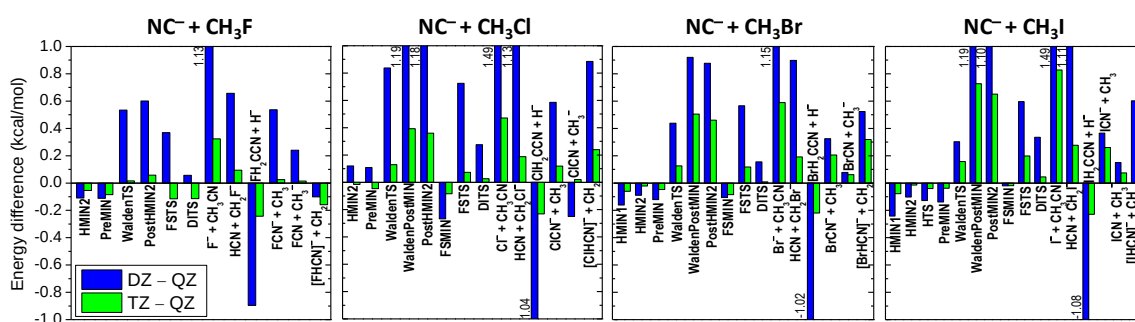
Stacionárius pontok CN ⁻ + CH ₃ F	MP2	CCSD(T)-F12b			$\delta[T]^e$	$\delta[(Q)]^f$	Δ_{core}^g	Δ_{rel}^h	Classical ⁱ	Δ_{ZPE}^j	Adiabatic ^k
	aVDZ ^a	aVDZ ^b	aVTZ ^c	aVQZ ^d							
HMIN2	-10,12	-9,48	-9,42	-9,37	0,00	-0,03	0,01	0,00	-9,39	0,40	-8,99
PreMIN	-10,00	-9,40	-9,40	-9,33	-0,01	-0,01	0,01	0,00	-9,34	0,39	-8,94
WaldenTS	14,67	18,36	17,85	17,81	-0,12	-0,21	0,23	-0,02	17,69	0,23	17,92
PostHMIN2	-4,08	-0,04	-0,36	-0,40	-0,09	-0,01	-0,31	0,08	-0,73	0,56	-0,18
FSTS	61,55	64,94	64,39	64,61	-0,20	-0,48	0,26	-0,03	64,16	-0,44	63,72
DITS	58,80	59,29	59,18	59,35	-0,10	-0,12	-0,08	0,04	59,09	-3,89	55,20
F ⁻ + CH ₃ NC	19,45	23,63	23,07	22,79	-0,11	0,08	-0,27	0,09	22,58	0,63	23,21
HNC + CH ₂ F ⁻	79,72	77,90	77,39	77,88	-0,30	0,18	0,19	0,02	77,98	-3,59	74,39
H ⁻ + FH ₂ CNC	83,59	78,30	79,17	79,44	0,03	0,21	-0,09	0,03	79,62	-3,66	75,96
FNC ⁻ + CH ₃	99,84	97,24	97,59	97,73	-0,59	-0,47	0,17	-0,15	96,70	-5,38	91,31
FNC + CH ₃ ⁻	155,34	150,98	150,62	150,62	-0,20	-0,26	0,17	-0,05	150,28	-4,85	145,43
FHNC ⁻ + CH ₂	74,77	73,18	73,11	73,21	-0,28	0,01	0,46	-0,06	73,34	-6,32	67,02
CN ⁻ + CH ₃ Cl											
HMIN2	-11,18	-10,32	-10,46	-10,45	0,00	-0,04	0,02	0,02	-10,44	0,33	-10,11
PreMIN	-10,80	-10,05	-10,18 ^l	-10,15 ^l	-0,01 ^l	-0,02 ^l	0,03 ^l	0,02 ^l	-10,15 ^l	1,12 ^l	-9,03 ^l
WaldenTS	2,52	4,78	4,04	3,88	-0,11	-0,19	0,35	-0,03	3,90	0,40	4,29
WaldenPostMIN	-26,72	-23,91	-24,48	-24,85	-0,04	0,15	-0,11	0,14	-24,72	1,83	-22,89
FSMIN	0,56	0,18	0,52	0,62	0,00	-0,04	-0,02	-0,10	0,46	0,23	0,69
FSTS	52,41	53,47	52,75	52,72	-0,27	-0,60	0,37	-0,08	52,14	-0,28	51,87
DITS	47,06	46,78 ^m	46,56 ^m	46,60 ^m	-0,04 ^m	-0,07 ^m	-0,08 ^m	0,10 ^m	46,51 ^m	-2,74 ^m	43,77 ^m
Cl ⁻ + CH ₃ NC	-11,10	-8,71	-9,48	-9,91	-0,06	0,23	-0,04	0,15	-9,64	1,61	-8,03
HNC + CH ₂ Cl ⁻	67,20	64,85	63,96	64,37	-0,27	0,18	0,30	0,05	64,63	-3,08	61,55
H ⁻ + ClH ₂ CNC	86,54	82,02	83,22	83,51	0,07	0,17	-0,12	0,00	83,63	-3,70	79,93
CINC ⁻ + CH ₃	65,84	67,17	66,84	66,95	-0,36	-0,17	0,25	-0,21	66,46	-4,51	61,95
CINC + CH ₃ ⁻	121,71	116,04	116,31	116,38	-0,13	-0,12	0,13	-0,03	116,23	-4,16	112,07
ClHNC ⁻ + CH ₂	75,39	74,52	73,87	73,67	-0,38	0,19	0,54	0,01	74,03	-6,36	67,67
CN ⁻ + CH ₃ Br											
HMIN2	-11,32	-10,84	-10,78	-10,76	0,00	-0,05	0,02	-0,07	-10,78	0,34	-10,45
WaldenTS	-0,26	0,19	-0,15	-0,33	-0,10	-0,19	0,34	-0,12	-0,28	0,41	0,14
WaldenPostMIN	-31,67	-31,06	-31,25	-31,72	-0,04	0,18	0,03	0,06	-31,54	2,19	-29,35
FSMIN	-3,55	-3,18	-3,18	-3,08	0,01	-0,08	-0,01	0,03	-3,16	0,15	-3,01
FSTS	48,51	47,62	47,10	47,02	-0,27	-0,63	0,43	-0,04	46,55	-0,21	46,34
DITS	44,62	44,49	44,39	44,45	-0,02	-0,08	0,02	-0,03	44,36	-2,72	41,65
Br ⁻ + CH ₃ NC	-17,22	-17,20	-17,52	-18,07	-0,06	0,25	0,20	0,19	-17,67	2,02	-15,65
HNC + CH ₂ Br ⁻	63,51	59,96	59,31	59,71	-0,30	0,19	0,46	-0,01	60,06	-2,91	57,14
H ⁻ + BrH ₂ CNC	86,40	82,53	83,57	83,86	0,09	0,15	-0,19	0,05	83,91	-3,70	80,20
BrNC ⁻ + CH ₃	54,17	55,37	55,31	55,21	-0,28	-0,10	0,46	0,16	55,29	-4,36	50,93
BrNC + CH ₃ ⁻	113,47	109,75	109,90	109,90	-0,11	-0,14	0,48	0,09	110,13	-4,03	106,10
BrHNC ⁻ + CH ₂	73,23	70,12	69,83	69,57	-0,38	0,23	0,61	-0,16	70,03	-5,87	64,15
CN ⁻ + CH ₃ I											
HMIN2	-11,38	-10,89	-10,81	-10,80	0,01	-0,06	-0,04	-0,03	-10,91	0,33	-10,58
WaldenTS	-2,31	-1,94	-2,14	-2,35	-0,09	-0,21	0,31	-0,08	-2,41	0,51	-1,89
WaldenPostMIN	-36,54	-36,15	-36,40	-37,09	-0,02	0,21	0,26	-0,01	-36,65	2,59	-34,06
FSMIN	-9,45	-8,79	-8,79	-8,74	0,02	-0,13	0,05	0,08	-8,72	0,21	-8,51
FSTS	45,30	43,72	43,24	43,09	-0,24	-0,74	0,54	-0,03	42,62	-0,16	42,46
DITS	41,00	40,49	40,26	40,28	-0,01	-0,07	0,07	-0,01	40,26	-2,38	37,88
I ⁻ + CH ₃ NC	-23,60	-23,77	-24,19	-24,98	-0,04	0,28	0,55	-0,03	-24,18	2,42	-21,76
HNC + CH ₂ I ⁻	58,68	54,86	54,08	54,40	-0,29	0,18	0,55	-0,05	54,84	-2,69	52,15
H ⁻ + IH ₂ CNC	86,51	82,90	84,03	84,33	0,10	0,13	-0,25	0,08	84,32	-3,65	80,67
INC ⁻ + CH ₃	42,06	44,20	43,96	43,84	-0,20	-0,02	0,81	0,05	44,43	-3,99	40,44
INC + CH ₃ ⁻	101,89	98,43	98,40	98,38	-0,11	-0,11	0,82	0,05	98,99	-3,81	95,17
IHNC ⁻ + CH ₂	70,99	67,57	67,37	66,96	-0,38	0,28	0,78	-0,16	67,64	-5,39	62,25

^a MP2/aug-cc-pVDZ. ^b CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ. ^c CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. ^d CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiák CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^e [CCSDT - CCSD(T)]/aug-cc-pVDZ CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^f [CCSDT(Q) - CCSDT]/aug-cc-pVDZ CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^g Core korrekciók, melyet az AE és FC CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ energiák különbségeként kaptunk CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ^h Kláris relativisztikus hatás, melyet a DK-AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ-DK - AE-CCSD(T)/aug-cc-pwCVTZ(-PP) [Y = F, Cl, (Br, I)] egyenletből kaptunk CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon. ⁱ Benchmark klasszikus relatív energiák, melyeket a aVQZ + $\delta[T]$ + $\delta[(Q)]$ + Δ_{core} (+ Δ_{rel} for Y = F, Cl) egyenlettel kaptunk. ^j ZPE korrekció melyet CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten kaptunk. ^k Benchmark adiabatikus energiák melyeket a Classical + Δ_{ZPE} egyenlettel kaptuk. ^l CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ elméleti szinten kapott geometriák és frekvenciák. ^m MP2/aug-cc-pVDZ elméleti szinten kapott geometriák és frekvenciák.

5.1.4. A benchmark eredmények pontosságának és bizonytalanságának vizsgálata

A továbbiakban vizsgáljuk a kapott eredményeink pontosságát, figyelembe véve a báziskészlet konvergenciáját, valamint a különféle kiegészítő korrekciók nagyságát.

A különböző *ab initio* elméleti szinten kapott relatív energiák, valamint a kiegészítő post-CCSD(T), core, relativisztikus és ZPE korrekciók az 1. és 2. táblázatokban láthatók C és N reaktív központtal, sorrendben. A CCSD(T)-F12b relatív energiák báziskészlet konvergenciáit a 10. (C–C kötés) és 11. (C–N kötés) ábrákon láthatjuk. A különféle korrekciók egymáshoz viszonyított hozzájárulásait pedig a 12. és 13. ábrán láthatjuk, ugyanebben a sorrendben.

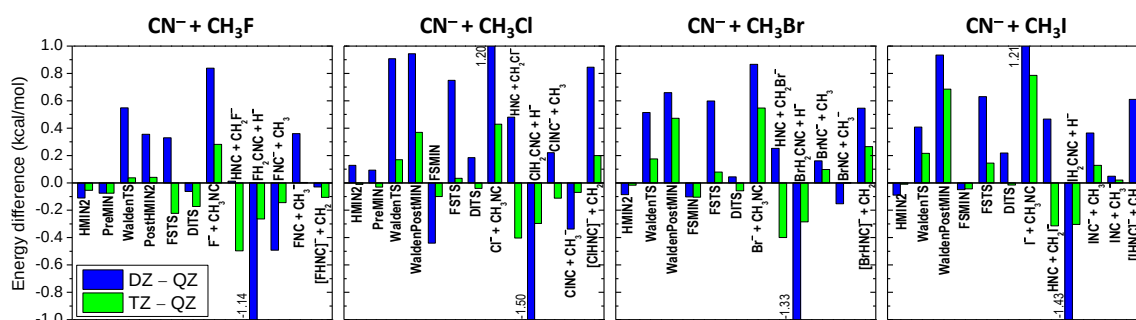


10. ábra: A $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók stacionárius pontjainak és termécsatornáinak CCSD(T)-F12b relatív energia konvergenciái aug-cc-pVDZ (DZ), aug-cc-pVTZ (TZ), és aug-cc-pVQZ (QZ) báziskészletekkel.²⁷

Az 1. és 2. táblázatból jól látható, hogy az MP2 módszer a bemeneti csatornán található komplexekre jól teljesít, mivel az MP2 és a CCSD(T)-F12b módszerekkel kapott energiák között nagyjából 0,5–1 kcal/mol. Ez a tendencia már nem mondható el az átmeneti állapotokra számolt értékekről, mivel itt az MP2 módszer súlyosan alul teljesít, két módszer közötti abszolút különbség a legtöbb esetben 1-5 kcal/mol-nak adódik, de néhol még ennél is nagyobb eltérést mutat. Ezek az eredmények jól mutatják, hogy a CCSD(T)-F12b módszer szükséges ahhoz, hogy pontosan figyelembe vegyük a dinamikus elektron korrelációt ezekben a rendszerekben. Az explicit-korreált CCSD(T)-F12b módszer a korreláció-konzisztens báziskészlet növelésével kiválóan konvergál. Ezt a 10. és 11. ábra jól szemlélteti.

A kapott eredmények a legtöbb esetben 1 kcal/mol-on belüli egyezést mutatnak, még aug-cc-pVDZ (DZ) báziskészlettel is. A reaktánszerű HMIN1, HMIN2, PreMIN, HTS és FSMIN stacionárius pontok esetén az egyezés az aug-cc-pVQZ (QZ) báziskészleten számolt energiákkal 0,1 kcal/mol-on belül adódik. Ez a DZ–QZ különbség

WaldenTS és FSTS stacionárius pontok esetén már 0,5 kcal/mol, DITS esetén viszont csak 0,2 kcal/mol. Tovább haladva a reakcióutakon, a termékcsatornán ez a különbség néhol már meghaladja az 1 kcal/mol értéket, de szerencsére a báziskészlet növelésével aug-cc-pVTZ (TZ)-re, ezek a nagyobb különbségek jelentősen 1 kcal/mol érték alá süllyednek és a legtöbb TZ relatív energia 0,1 – 0,2 kcal/mol-os egyezést mutat a megfelelő QZ energiákkal. A legnagyobb eltérés 0,5 kcal/mol. Ezen eredmények alapján elmondható, hogy a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ elméleti szinten számolt relatív energiák általában 0,1 kcal/mol-on belül konvergálnak.



11. ábra: A $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók stacionárius pontjainak és termékcsatornáinak CCSD(T)-F12b relatív energia konvergenciái aug-cc-pVDZ (DZ), aug-cc-pVTZ (TZ), és aug-cc-pVQZ (QZ) báziskészletekkel.²⁷

Ami az elektronkorrelációt illeti a „golden standard” CCSD(T) szinten túl, azt találjuk, hogy a $\delta[\text{CCSDT}]$ és $\delta[\text{CCSDT}(\text{Q})]$ korrekciók legtöbbször $\pm(0,1-0,3)$ kcal/mol között adódnak és általában azonos előjelűek, így összességében olyan $\pm(0,2-0,6)$ kcal/mol körül adódik a post-CCSD(T) korrekciós hozzájárulásuk, de nem minden esetben negatív előjellel (12. és 13. ábra).

A legjelentősebb post-CCSD(T) korrekciót az FSTS átmeneti állapotokra ($\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ esetén akár -1 kcal/mol), valamint a $\text{FNC}^- + \text{CH}_3$ reakcióútra ($-1,06$ kcal/mol) kaptuk. A törzselektron (core) korrelációs korrekció általában elhanyagolható a bemeneti csatornán található komplexekre, de jelentős lehet, $\pm(0,2-0,5)$ kcal/mol, az átmeneti állapotokra, valamint a termékcsatornán található stacionárius pontokra. A legnagyobb core korrekciót várhatóan a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reakcióra kaptuk, mely értéke 0,8 kcal/mol. Ennek ellenére fontos megemlíteni, hogy a core korrekciós értékek nem mutatnak jelentős Y függést, ahogy ezt a 12. és 13. ábrán láthatjuk.

Figyelembe véve a 12. és 13. ábrán látható összes kiegészítő korrekciós számítást elmondhatjuk, hogy sokszor ezek az értékek részben kioltják egymást, de néhány esetben előfordulhat jelentősebb, $>0,5$ kcal/mol-os, együttes hatás.

A fenti báziskészlet konvergencia és a kiegészítő korrekciós számítások nagyságának vizsgálata alapján úgy ítéljük, hogy a végső benchmark klasszikus relatív energiák bizonytalansága 0,1–0,2 kcal/mol lett. Ahhoz, hogy megkapjuk az adiabatikus értékeket, figyelembe kell veyük a ZPE korrekciókat, melyeket összefoglalva az 1. és 2. táblázatban láthatnak. A Δ_{ZPE} értékek a bemeneti csatornán található stacionárius pontokra, WaldenTS-ra és FSTS-re általában kicsi, 0,3–0,5 kcal/mol körüli, míg a DITS átmeneti állapotokra és a termékcsatornákra már jelentősen magasabb, 2–7 kcal/mol értéket mutatnak. Előjelüket tekintve a ZPE korrekciók pozitívak a bementi csatornára, a WaldenTS átmeneti állapotokra és az $\text{S}_{\text{N}}2$ termékekre, míg negatívak a többi reakciócsatornára, illetve az FSTS és DITS átmeneti állapotokra. Néhány esetben, főként néhány termékcsatornánál, az elhanyagolt anharmonikuság (mely a Δ_{ZPE} kb. 5%-a) megnövelheti az adiabatikus energiák bizonytalanságát. Ebből kifolyólag elmondható, hogy jelen feltüntetett benchmark adiabatikus relatív energiák pontossága 0,1–0,4 kcal/mol-on belül adódik.

5.2. A Møller–Plesset perturbációs módszer pontosságának vizsgálata

Kutatásunk során a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszerre feltérképezett stacionárius pontokon, kiegészítve azokat a már korábban vizsgált $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszerre feltérképezett stacionáriuspontokkal, különféle MP2 módszerek segítségével további geometriaoptimalásokat és relatív energia számításokat hajtottunk végre, mely eredményeket összevetettük a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimált szerkezeten számított CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energiaértékekkel.

A $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszer esetében a *density fitting* (DF) értékek mind aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázison nagy pontossággal, 0,01 kcal/mol maximális eltéréssel, megegyeznek a DF nélküli értékekkel. Ez figyelembe véve a processzor idő rövidülését, meglehetősen jó eredményt jelent, hisz ekkora rendszerre kevesebb idő alatt, közel ugyanolyan pontosságot lehet elérni (3. táblázat).

3. táblázat: Többféle másodrendű MP2 módszerekkel számított relatív energiaértékek a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_\text{N}2$ rendszerre kcal/mol egységekben CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten számolt relatív energiaértékek tükrében.

Stacionárius pontok	aug-cc-pVDZ				aug-cc-pVTZ				QZ ^d
	DF ^a	DF-F12 ^b	MP2	F12 ^c	DF ^a	DF-F12 ^b	MP2	F12 ^c	
$\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$									
HMIN2	-11,39	-10,95	-11,38	-10,95	-10,90	-10,87	-10,90	-10,87	-10,80
WaldenTS	-2,31	-0,40	-2,31	-0,39	-0,26	-0,29	-0,26	-0,28	-2,35
WaldenPostMIN	-36,54	-36,27	-36,54	-36,28	-34,54	-35,81	-34,53	-35,80	-37,09
FSMIN	-9,45	-9,46	-9,45	-9,45	-9,47	-9,37	-9,47	-	-8,74
FSTS	45,30	47,28	45,30	47,25	47,43	47,25	47,43	47,26	43,09
DITS	41,00	39,92	41,00	39,92	40,16	39,88	40,16	39,89	40,28
$\text{I}^- + \text{CH}_3\text{NC}$	-23,59	-23,45	-23,60	-23,45	-21,70	-23,06	-21,70	-23,05	-24,98

^a DF-MP2. ^b DF-MP2-F12. ^c MP2-F12. ^d CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimált szerkezetre számított CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ számítás. Kihúzás esetén a számítás nem konvergált be az adott szinten.

Az FSMIN előlről támadásos lokális minimum stacionárius pont nem konvergált be 100 iteráción belül MP2-F12/aug-cc-pVTZ elméleti szinten, így annak relatív energiaértékét nem tudtuk meghatározni. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinthez viszonyított legnagyobb eltérést mind a két bázis esetén (FSTS és DITS-t leszámítva) az MP2, illetve DF-MP2 módszerek produkálták. Az explicit-korrelált F12 módszerek esetén ez a különbség lecsökken, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinthez hasonlítva pontosabb energiát kapunk, de ez esetben a processzor időben jelentős növekedést tapasztalunk. Báziskészlettől függetlenül a DF-MP2-F12 és MP2-F12 módszerek ebben az esetben is szinte azonos, $\pm 0,03$ kcal/mol relatív energiaértéket produkáltak. A legkisebb eltéréseket a dupla-inverziós mechanizmus DITS átmeneti komplexénél, illetve a HMIN2 bementi csatorna lokális minimumánál tapasztalhatjuk MP-F12/aug-cc-pVTZ, illetve DF-MP2-F12/aug-cc-pVTZ módszerek alkalmazása esetén. Az előlről támadásos mechanizmus energiagátjának (ion-dipól FSTS átmeneti komplex) relatív energiaértékei módszer és bázistól függetlenül maximum 1 kcal/mol eltérést produkálnak, konvergenciát viszont a báziskészlet növelésével nem mutatnak a referencia értékhez. Hasonló a helyzet a dupla-inverziós hidrogénkötéses DITS átmeneti komplex esetében is.

A $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_\text{N}2$ rendszert vizsgálva a DF és DF nélküli módszerekkel számolt relatív energiák között hasonlóan 0,01 kcal/mol maximális eltérést tapasztaltunk. A Walden-inverziós mechanizmus stacionárius pontjai a bemeneti csatornán báziskészlet növelésével és a módszerek pontosításával szép tendenciát mutatnak a referencia értékhez. A HMIN1 lokális minimum esetében aug-cc-pVDZ bázisról aug-cc-pVTZ váltva a referencia értékhez viszonyított különbség MP2-F12 és DF-MP2-F12 módszerek esetén 0,2 kcal/mol, MP2 és DF-MP2 módszerek esetén 0,3 kcal/mol-al csökken. Ez a

tendencia a kimeneti csatornán megszűnik, a pontosabb módszer pontatlanabb relatív energiákat eredményezett báziskészlettől függetlenül (4. táblázat).

Hasonló mondható el az előlről támadásos mechanizmus FSMIN és FSTS, valamint a dupla-inverziós mechanizmus DITS stacionárius pontjairól is. CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinthez viszonyítva az energiákat, a pontosabb módszerek báziskészlettől függetlenül pontatlanabb eredményeket adtak. Ezenfelül a báziskészlet növelése az eredményt vagy nem változtatta nagy mértékben, vagy csak kb. 0,1 kcal/mol különbség csökkenést figyelhettünk meg. A legnagyobb eltérést a referencia értéktől az FSTS átmeneti komplex MP2/aug-cc-pVDZ szinten számított energiája mutatt, mely értéke 2,08 kcal/mol, a legkisebb eltérést pedig a Walden inverziós reakcióút bemeneti csatornáján található HMIN1 lokális minimum adta, mely értéke 0,05 kcal/mol lett.

4. táblázat: Többféle másodrendű MP2 módszerekkel számított relatív energiaértékek a $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszerre kcal/mol egységekben CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten számolt relatív energiaértékek tükrében.

Stacionárius pontok $\text{CN}^- + \text{CH}_3\text{I}$	aug-cc-pVDZ				aug-cc-pVTZ				QZ ^d
	DF ^a	DF-F12 ^b	MP2	F12 ^c	DF ^a	DF-F12 ^b	MP2	F12 ^c	
HMIN1	-10,06	-9,81	-10,06	-9,81	-9,76	-9,62	-9,76	-9,62	-9,57
HMIN2	-	-10,95	-11,34	-10,95	-10,89	-10,88	-10,89	-10,87	-10,80
HTS2	-9,99	-9,68	-9,99	-9,68	-9,67	-9,56	-9,66	-	-9,54
PreMIN	-10,50	-10,11	-10,50	-10,11	-10,04	-9,98	-10,04	-9,97	-10,09
WaldenTS	-6,22	-4,77	-6,21	-4,76	-4,62	-	-4,61	-	-6,07
WaldenPostMIN	-62,10	-62,16	-62,09	-62,15	-60,45	-61,8	-60,44	-61,79	-60,72
PostHMIN2	-61,87	-	-61,86	-62,15	-	-	-	-61,79	-61,12
FSMIN	-10,36	-10,87	-10,35	-10,86	-10,68	-10,76	-10,67	-10,75	-10,13
FSTS	40,42	42,08	40,43	42,09	42,29	42,03	42,29	-	38,35
DITS	31,50	29,74	31,51	-	30,21	-	30,22	-	31,97
$\Gamma^- + \text{CH}_3\text{CN}$	-50,33	-50,37	-50,32	-50,37	-48,71	-50,10	-48,71	-50,09	-49,20

^a DF-MP2. ^b DF-MP2-F12. ^c MP2-F12. ^d CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimált szerkezetre számított CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ számítás. Kihúzás esetén a számítás nem konvergált be az adott szinten.

Összesítve elmondható tehát, hogy az alkalmazott MP2 módszerek nem minden esetben adnak pontosabb relatív energiát a módszer pontossága és a báziskészlet méretének függvényében. Ha szeretnénk „egy kis időt spórolni”, hasonló rendszerekre érdemes az MP2 módszereket DF közelítéssel alkalmazni, mivel minimális eltérés árán sok processzoridőt takaríthatunk meg.

6. Összefoglalás

Kutatócsoportunk korábbi munkája alapján¹² a C–C kötést kialakító $\text{NC}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ rendszereken, jelen dolgozatban a támadó nukleofil ambidens jellegére helyeztük a hangsúlyt és meghatároztuk az N–C kötés kialakulásával járó reakcióutak stacionárius pontjait. Az $\text{S}_{\text{N}}2$ csatornákon felül további, endoterm jelleget mutató termékcsatorna reakcióentalpiáját is meghatároztuk. Ilyen például a protonabsztrakció, hidrid-ion szubsztitúció, halogén absztrakció, valamint a $\text{YHCN}^-/\text{YHNC}^-$ komplex képződés. Annak érdekében, hogy a technikailag kivitelezhető lehető legpontosabb *ab initio* tulajdonságait kapjuk a stacionárius pontoknak, explicit-korreált CCSD(T)-F12b módszert alkalmaztunk aug-cc-pVTZ báziskészlettel, hogy pontos szerkezeteket és rezgési frekvenciákat kapjunk. Az energiaszámításokhoz a báziskészletet aug-cc-pVQZ szintre emeltük, valamint kiegészítő korrekciós számításokat hajtottunk végre, melyek például a post-CCSD(T), törzselektron korrelációs és relativisztikus korrekciók. A számítások felfedik, hogy:

- Termodinamikailag a C–C kötés kialakulása jóval kedvezőbb, mint a C–N kötés kialakulása, míg kinetikailag nem kedvezőbb az egyik, mint a másik.
- Az adiabatikus gátmagasságai a Walden-invezióknak 12,1/17,9, 0,0/4,3, –3,9/0,1 és –5,8/–1,9 kcal/mol C–C/C–N változatokra $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ esetén, sorrendben.
- A dupla-invezió és előlről támadásos mechanizmus is nagyon magas, 30–64 kcal/mol-os gáton halad keresztül, de ez a gát a Y rendszámának növelésével csökken. A dupla-inverziós mechnizmus mindig kedvezőbb, mint az előlről támadásos.
- Számos ion-dipól, hidrogén-kötéses és halogén-kötéses komplexet fedeztünk fel a bemeneti és/vagy kimeneti csatornán, melyek később nagy jelentőségű szerepet tölthetnek be a címreakciók dinamikájában.
- Az összes nem $\text{S}_{\text{N}}2$ termékcsatorna, melyeket adiabatikus dinamikával leírhatunk, endotermek, 31–92 kcal/mol-os energiatartományba eső reakcióentalpiával.
- Az MP2 módszernek bizonyos esetekben előfordulhat néhány kcal/mol-os bizonytalansága. A CCSD(T)/aug-cc-pVQZ módszer 0,1 kcal/mol-on belül konvergált. Post-CCSD(T) és core korrekciók 0,5 kcal/mol körül alakulhatnak, a relativisztikus hatás a legtöbb esetben elhanyagolható és a ZPE korrekciók is

nagyjából néhány kcal/mol értéket érhetik el. Az új benchmark klasszikus (adiabatikus) relatív energiák becsült pontatlansága 0,1–0,2 (0,1–0,4) kcal/mol.

További számításokat végeztünk el MP2/aug-cc-pVDZ szinten kapott szerkezetekből kiindulva az explicit-korrelált F12 eljárások, a DF közelítés és az aug-cc-pVTZ bázis hatását vizsgálva az MP2 módszerrel meghatározott relatív energiákra. Megfigyeltük, hogy a DF közelítés alkalmazásával jelentős processzor időt spórolhatunk úgy, hogy a kapott energiák értéke az eredeti módszerhez képest elhanyagolhatóan változnak. A módszerek között tendenciát csak néhány esetben tapasztaltunk, a legtöbb esetben az MP2 módszerek túlbecsülik a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ relatív energiákat, valamint sokszor a bázis méretétől függetlenül pontatlanabb eredményhez jutottunk.

A TDK munka során tanulmányozott reakciók átfogó *ab initio* stacionárius pont karakterizációja jó alapot nyújt a jövőbeli globális potenciálisenergia-felület fejlesztéseknek és reakciódinamikai szimulációknak. Ezek a szimulációk felfedhetik az amidens nukleofil különböző reakcióútjai közti versengést. Ezenfelül, későbbi, kísérleti kutatás segítségével lehetnek a jelen dolgozatban megismert különböző endoterm termékcsatornákon kapott termék ionok.

A kutatómunkánk eredményei egy nemzetközi tudományos publikáció formájában jelentek meg.²⁷

7. Irodalomjegyzék

- ¹ I. Szabó and G. Czakó, *Nat. Commun.* 2015, **6**, 5972.
- ² J. M. Gonzales, R. S. Cox, S. T. Brown, W. D. Allen and H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* 2001, **105**, 11327.
- ³ J. M. Gonzales, C. Pak, R. S. Cox, W. D. Allen, H. F. Schaefer, A. G. Császár and G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* 2003, **9**, 2173.
- ⁴ L. Sun et al, *Science* 2002, **296**, 875.
- ⁵ H. Tachikawa, M. Igarashi and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. A* 2002, **106**, 10977.
- ⁶ Y. G. Proenza, M. A. F. de Souza and R. L. Longo, *Chem. Eur. J.* 2016, **22**, 16220.
- ⁷ J. Xie, S. C. Kohale, W. L. Hase, S. G. Ard, J. J. Melko, N. S. Shuman and A. A. Viggiano, *J. Phys. Chem. A* 2013, **117**, 14019.
- ⁸ J. Xie, J. Zhang and W. L. Hase, *Int. J. Mass Spect.* 2015, **378**, 14.
- ⁹ E. Carrascosa, J. Meyer, T. Michaelsen, M. Stei and R. Wester, *Chem. Sci.* 2018, **9**, 693.
- ¹⁰ R. Otto, J. Brox, S. Trippel, M. Stei, T. Best and R. Wester, *Nat. Chem.* 2012, **4**, 534.
- ¹¹ E. Carrascosa, M. Bawart, M. Stei, F. Linden, F. Carelli, J. Meyer, W. D. Geppert, F. A. Gianturco and R. Wester, *J. Chem. Phys.* 2015, **143**, 184309.
- ¹² D. A. Tasi, Z. Fábíán and G. Czakó, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, **21**, 7924.
- ¹³ T. Veszprémi, M. Fehér, *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó 2002.
- ¹⁴ G. Tasi and I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 2007, **449**, 221.
- ¹⁵ S. F. Boys, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1950, **200**, 532.
- ¹⁶ T. H. Jr. Dunning, *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 1007.
- ¹⁷ H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby and M. Schütz, et al. Molpro, version 2015.1, a package of *ab initio* programs, see <http://www.molpro.net>.
- ¹⁸ T. B. Adler, G. Knizia and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2007, **127**, 221106.
- ¹⁹ G. Knizia, T. B. Adler and H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* 2009, **130**, 054104.
- ²⁰ M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, B. P. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégyel, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei and Á. Ganyecz, MRCC, a quantum chemical program suite. See www.mrcc.hu.

- ²¹ M. Kállay, P. R. Nagy, D. Mester, Z. Rolik, G. Samu, J. Csontos, J. Csóka, B. P. Szabó, L. Gyevi-Nagy, B. Hégyel, I. Ladjánszki, L. Szegedy, B. Ladóczki, K. Petrov, M. Farkas, P. D. Mezei and Á. Ganyecz, *J. Chem. Phys.* 2020, **152**, 074107.
- ²² J. Noga and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 1987, **86**, 7041.
- ²³ M. Kállay and J. Gauss, *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 214105.
- ²⁴ K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* 2002, **117**, 10548.
- ²⁵ M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys.* 1974, **82**, 89.
- ²⁶ W. A. de Jong, R. J. Harrison and D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* 2001, **114**, 48.
- ²⁷ Z. Kerekes, D. A. Tasi and G. Czakó, *J. Phys. Chem. A* 2022, **126**, 889.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Tasi Domonkos Attilának és Dr. Czakó Gábornak a kutatómunkám során nyújtott magas színvonalú szakmai vezetését, felém mutatott bizalmukat, támogatásukat, tanácsaikat és főként türelmüket, amelyek nélkül ez a dolgozat nem valósulhatott volna meg.