



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

MTA-SZTE Lendület Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

TDK DOLGOZAT

A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók potenciálisenergia-
felületeinek nagy pontosságú kvantumkémiai vizsgálata

Készítette:

Tokaji Csenge

Vegyész MSc szak

Témavezető:

Tasi Domonkos Attila

Tudományos segédmunkatárs

Dr. Czakó Gábor

Egyetemi docens

2022

Tartalmi összefoglaló

Kutatásunkat a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók potenciálisenergia-felületének nagy pontosságú *ab initio* feltérképezése képezte. Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció során képződő $\text{Y}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ vagy az E2 reakció során képződő $\text{Y}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ termékek reakcióútját vizsgáltuk átfogóan. Továbbá termékekre is entalpiát számítottunk: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHY}^-$, $\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHYOH}$, $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$, $\text{OHY}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$ és $\text{HOY} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$.

A legjelentősebb stacionárius pontok, azaz a reakciókhoz tartozó minimumok és nyeregponatok megkeresése képezte a munkánk első lépését. Azonosításuk során harmonikus frekvenciaszámítást és szerkezetoptimalást végeztünk MP2/aug-cc-pVDZ szinten. Ezt követően magasabb szinteken is elvégeztük a számításokat CCSD(T)-F12b módszerrel aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ báziskészleteken, illetve pontosítás céljából a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten számított geometriák felhasználásával CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten energiákat számítottunk. A kapott értékekből meghatároztuk a stacionárius pontok és termékek relatív energiáit, a reaktánsokhoz viszonyítva, továbbá ezekből a zérusponti energiával korrigálva kiszámítottuk a relatív adiabatikus energiákat.

A Walden-inverziós, előlről támadásos, dupla-inverziós, anti-E2 és syn-E2 mechanizmusok vizsgálata 7 minimumot és 5 átmeneti állapotot eredményezett. Minden esetben exotermebb az $\text{S}_{\text{N}}2$ volt és a Walden-inverzió energiagát nélkül megy végbe eredményeink szerint. A dupla-inverziós mechanizmusnál a klasszikus (adiabatikus) gátmagasság 22,4 (21,1), 7,4 (6,7), 4,8 (4,3), -0,3 (-0,6) kcal/mol-nak adódott, rendre $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ és I esetén. Az előlről támadásos mechanizmusnál ennél nagyobb értékeket kaptunk: 43,4 (43,4), 28,9 (28,8), 22,4 (22,9) és 16,5 (17,0) kcal/mol, ha $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ és I . A syn-E2 mechanizmusnál a gátmagasságok -12,4 (-15,0), -15,1 (-17,4), -16,9 (-18,7) kcal/mol Cl -ra, Br -ra és I -ra. Ugyanezen értékek anti-E2 esetén: -3,2 (-6,3), -4,8 (-7,7), -6,6 (-9,4) kcal/mol. Számításaink alapján a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ E2 reakció átmeneti állapotainak létezése kérdéses. Általánosan megállapítható, hogy a halogénatom rendszámának növekedésével az exotermicitása is nő a reakcióknak.

A munkánk eredményeként meghatározott szerkezetek, valamint a klasszikus és az adiabatikus relatív energiák, ezen reakciókra, a legpontosabb elérhető adatok az irodalomban.

Tartalomjegyzék

Tartalmi összefoglaló	2
Tartalomjegyzék	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés.....	5
3. Célkitűzés.....	10
4. Számítások elméleti háttere	11
4.1. Hartree-Fock módszer.....	12
4.2. Korrelációs módszerek.....	14
4.2.1. Møller-Plesett perturbációs módszer.....	15
4.2.2. Csatolt klaszter módszer.....	16
4.3. Bázisok.....	17
4.3.1. STO- n G bázisok.....	18
4.3.2. Felhasított vegyérték bázisok	18
4.3.3. Polarizációs függvények.....	19
4.3.4. Diffúz függvények.....	19
4.3.5. Korreláció-konzisztens bázisok.....	19
5. Számítások leírása.....	20
6. Eredmények ismertetése.....	21
6.1. Sematikus potenciálisenergia-felület és a szerkezeti paraméterek értelmezése	21
6.2. A csatolt-klaszter relatív energiák összehasonlítása	31
7. Összefoglalás.....	33
Irodalomjegyzék.....	35
Köszönetnyilvánítás	38

1. Bevezetés

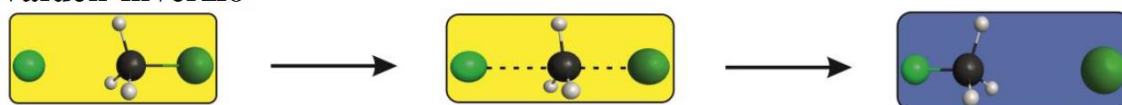
Gyorsan fejlődő területe a kémiának az elméleti reakciódinamika, melyen belül a szubsztitúciós és eliminációs reakciók kitüntetett szerepet kapnak a kutatásokban. A TDK dolgozatom témája az etil-halogenidek és hidroxidion reakciója, amelyek nagyobb rendszereknek számítanak. A reakció dinamikájának vizsgálatához szükséges lehet a potenciálisenergia-felület (*potential energy surface*, PES) elkészítése, melynek első lépését a stacionáriuspontok felderítése képezi. A vizsgált reakcióra tudomásunk szerint nem született még hasonló pontosságú kutatás.

Az egyik leggyakrabban előforduló reakciótípus a szerves kémiában a szubsztitúció. A folyamat során az elektrofil szénatom egyik csoportját a nukleofil reagens helyettesíti, amely úgy jöhet létre, hogy a reagens általában tartalmaz heteroatomot, mely elektronegativitása az esetek többségében meghaladja a szénatomét. A szubsztitúció során egy poláris kovalens kötés felbomlik és egy új létrejön. Az első fontos felfedezést Paul Walden tette, 1896-ban a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2) mechanizmust illetően.¹ Az unimolekuláris S_N1 és a bimolekuláris S_N2 reakciók közötti legfőbb különbség az, hogy az unimolekuláris reakció mechanizmusa két lépésben, míg a bimolekuláris reakcióé egy lépésben megy végbe. Ezt a felfedezést, illetve ennek atomi szintű vizsgálatát Ingold tette meg az 1900-as években.² A bimolekuláris nukleofil szubsztitúció során egy átmeneti állapoton keresztül, egyszerre történik meg az elektrofil szénatom és a nukleofil ligandum közötti kötés felbomlása, valamint a nukleofil reagenssel való kötés létrejötte. Ez különböző mechanizmusokon keresztül mehet végbe, melyek közül legismertebb a Walden-inverzió, amelynél a nukleofil ligandummal ellentétes oldalról (hátról) támad a nukleofil reagens (*back-side attack*), ezzel inverziót eredményezve. Egy másik kevésbé ismert mechanizmus az előlről támadás (*front-side attack*), amely a konfiguráció megtartásával jár. Ez is tárgyalásra került Ingold munkája során.² Továbbá a TDK dolgozat célját képezi a dupla-inverziós mechanizmus felderítése, melyet Szabó és Czakó fedezett fel.³ Legalább két szénatomot tartalmazó rendszerben bimolekuláris nukleofil szubsztitúció mellett az elimináció is megjelenik. Az eliminációs reakciók során egy vegyület, kisebb molekula kilépése közben, átalakul egy másik vegyületté. A bimolekuláris eliminációnál szomszédos szénatomokról egy nukleofil és egy elektrofil csoport távozik. Ennek tárgyalására is Ingold által került sor.² A szomszédos szénatomok kötése képes az elfordulásra, ezzel két mechanizmust eredményezve (*syn* és *anti*) attól függően, hogy a távozó csoportok hogyan helyezkednek el egymáshoz képest.

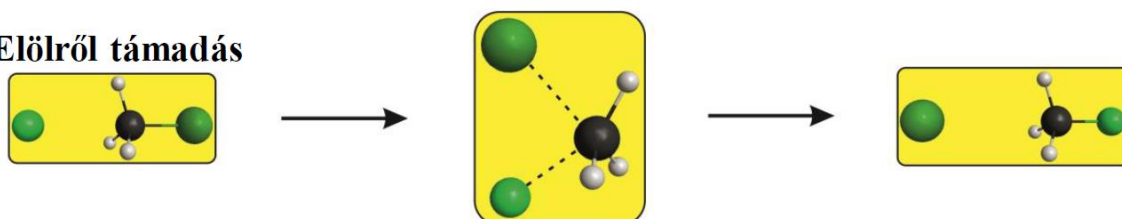
2. Irodalmi áttekintés

2015-ben Szabó István és Czakó Gábor a $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{F}^-$ reakció vizsgálata során egy új $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióutat fedeztek fel, amelynek a dupla-inverziós mechanizmus nevet adták (1. ábra).³ Első lépésként egy protonabsztrakció által indukált inverzió megy végbe, majd a Walden-inverziós mechanizmushoz hasonló átmeneti állapoton keresztül egy második inverzió is lejátszódik.

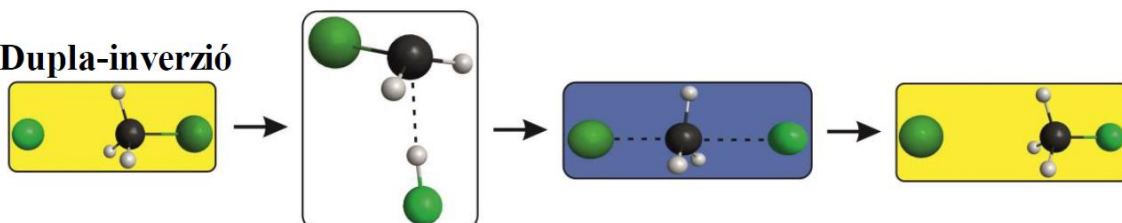
Walden-inverzió



Elölről támadás



Dupla-inverzió



1. ábra: $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmus típusai egy általános $\text{Y}^- + \text{CH}_3\text{X}$ reakcióra. Az inverzió fellépését kék háttér jelöli.³

Az E2 reakciók természetének jobb megértése és az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókkal szembeni kompetíciójának megismerése érdekében 1993-ban Baerends és munkatársai sűrűség-funkcionál (density functional theory, DFT) számítások alkalmazásával a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ reakcióra $\text{S}_{\text{N}}2$ és E2 reakcióutakhoz stacionárius pontokat tártak fel.⁴ A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció esetében Cardini és munkatársai *ab initio* molekuladinamikai szimuláció segítségével vizsgálták a $\text{S}_{\text{N}}2$ és E2 versengését és arra jutottak, hogy a fluoridion kezdeti sebessége különböző módon befolyásolja a két reakció mechanizmus lejátszódását.⁵ Bickelhaupt és munkatársai a $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) reakciók stacionárius pontjainak geometriáját DFT módszerrel tanulmányozták, majd energiaszámításokat végeztek CCSD(T)-F12b/aug-cc-pV(D+d)Z szinten, mellyel feltérképezték a potenciálisenergia-felületet, illetve megállapították, hogy az anti-E2, sym-E2 és $\text{S}_{\text{N}}2$ reakcióutak melyike

dominál adott reaktánsok esetén.⁶ Másodrendű Møller–Plesset perturbációs (MP2) módszerrel 6-31+G(d) Pople-féle bázissal, Wong és munkatársai 2009-ben a $F^- + CH_3CH_2Cl$ reakció Walden-inverziós, előlről támadásos, anti-E2, illetve syn-E2 mechanizmusainak átmeneti állapotait vizsgálták.⁷

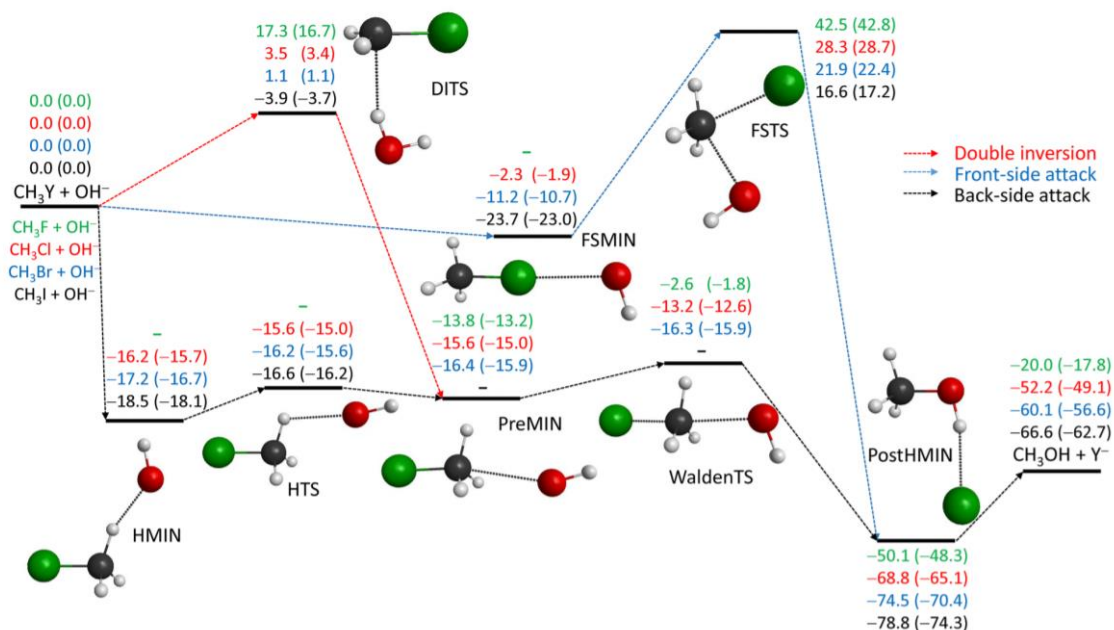
Az elmúlt évek során az S_N2 reakciókról készült kutatások szélesebb körű megismerését tették lehetővé: 1994-ben Branchadell és munkatársai az $X^- + CH_3X = XCH_3 + X^-$ ($X = F, Cl, Br, I$) reakciók stacionárius pontjainak geometriáját, frekvenciáit és energiáját különböző DFT és *ab initio* módszerek segítségével vizsgálták.⁸ 2008-ban Brauman a *Science*-ben megjelent cikkében a $Cl^- + CH_3I = ClCH_3 + I^-$ S_N2 reakció energiáját és mechanizmusát vizsgálta gáz állapotban.⁹ Kutatócsoportunkban, Olasz és munkatársai, 2017-ben a $F^- + CH_3I$ reakciónak elkészítették az *ab initio* potenciálisenergia-felületét, illetve tanulmányozták a reakció dinamikáját. A Walden-inverziós, az előlről támadásos, a dupla-inverziós, illetve a protonabsztrakciós csatornákat vizsgálva, összesen 15 stacionárius pontot sikerült feltérképezniük nagy pontosságú explicit-korrelált CCSD(T)-F12b módszer segítségével.¹⁰ Az elmúlt években a $F^- + CH_3Cl$, $F^- + CH_3F$ és $Cl^- + CH_3I$ reakciók tanulmányozására is sor került, hogy lehetővé váljon dinamikájuk és mechanizmusuk atomi szintű megértése.

2001-ben Gonzales és munkatársai a $F^- + CH_3Y$ [$Y = F, Cl, OH, SH, CN, PH_2, NH_2$] S_N2 reakciók esetén a Walden-inverziós reakcióutat elemezték, mely során a stacionárius pontok geometriáját CCSD(T)/TZ2P+dif szinten határozták meg, majd CCSD(T)/aug-cc-pVTZ szinten is kiszámították az energiáikat és összemérték a kapott értékeket.¹¹ Az elmúlt évek során az S_N2 reakciók vizsgálatában Hase és munkatársai jelentős eredményeket értek el: például a $OH^- + CH_3F$ reakció elemzése során megállapították, hogy a kilépési csatornánál a $HOCH_3 \cdots F^-$ konfiguráció következik be a $CH_3OH \cdots F^-$ hidrogénkötéses globális minimum helyett.¹² Az $X^- + CH_3Y$ ($X, Y = F, Cl, Br, I$) típusú rendszerekről 2012-ben összefoglaló tanulmányt is készítettek.¹³

Az elméleti és kísérleti eredmények összehasonlítására lehetőség nyílt Wester és munkatársai által, 2008 óta, a keresztezett molekula/ion technika segítségével. A technika, együttközéses körülmények között, a reakció termékeinek belső energiaeloszlásáról és a szórási szögéről szolgáltat információt.¹⁴ Többek között foglalkoztak a $OH^-(H_2O)_n + CH_3I \rightarrow CH_3OH + I^- + nH_2O$ [$n = 0, 1, 2$] reakcióval. A *Nature Chemistry*-ben megjelent tanulmányukban az oldószer hatását vizsgálták a $OH^- + CH_3I$ reakció dinamikájára. Az S_N2 és E2 versengését számos faktor befolyásolja, azonban az atomi szintű dinamikájáról az információk hiányosak voltak, ezért a $X^- + RY$ ($X, Y = F, Cl, I$) reakció

feltérképezésével foglalkoztak. Az R alkil csoport növelésével a dinamikában megfigyelték, hogy drasztikus változás következik be, hátulról támadásos mechanizmus helyett az előről támadásos lesz a domináns.¹⁵

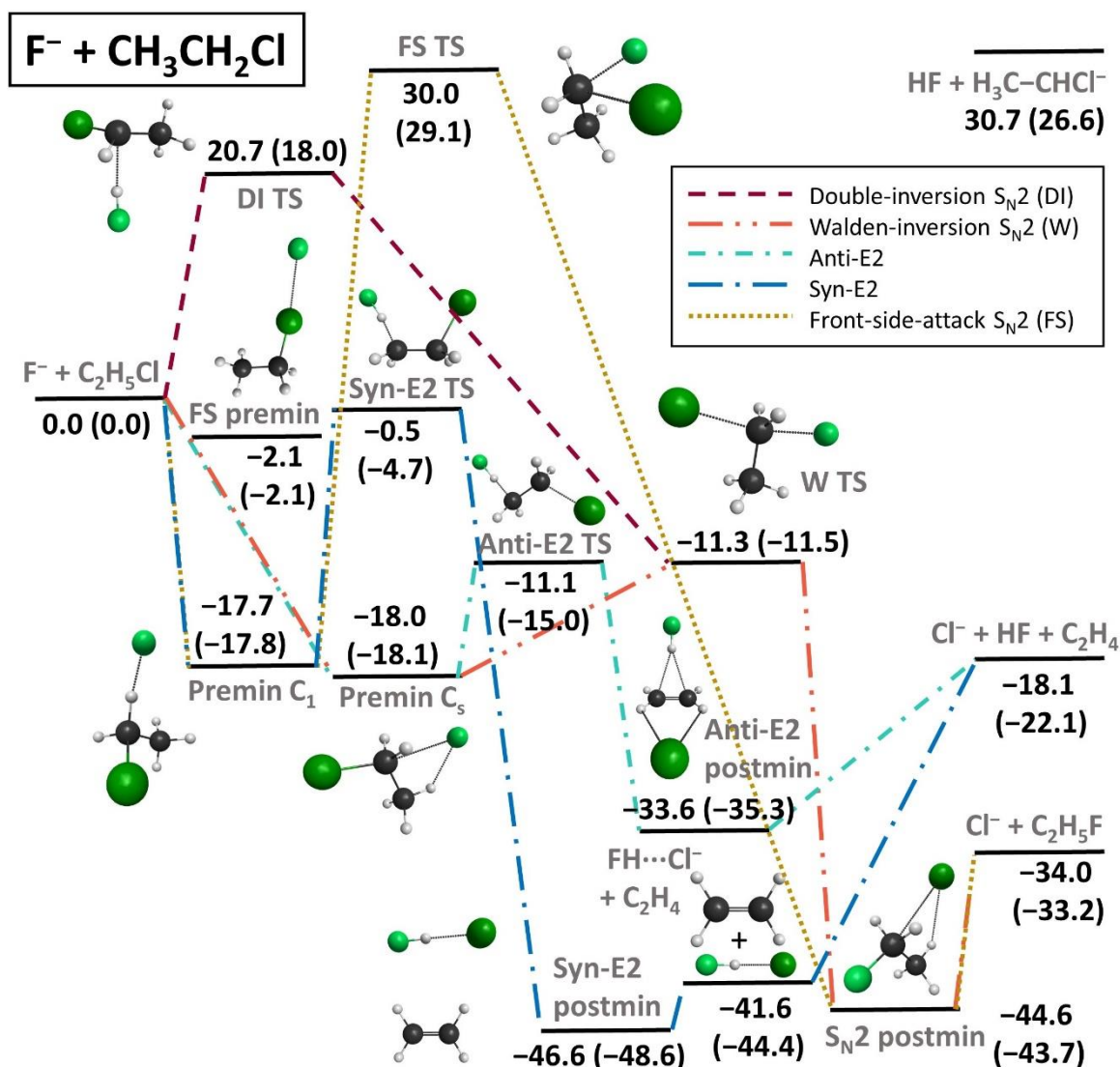
Xie és munkatársai a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reakció protontranszfer és hátulról támadásos mechanizmusait DFT módszerrel tanulmányozták és összesen 12 stacionárius pontot sikerült meghatározniuk.¹⁶ Nemrégiben kutatócsoportunkban, Tasi és munkatársai, az $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{SH}, \text{CN}, \text{NH}_2, \text{PH}_2$ és $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókat vették górcső alá, feltérképezve a stacionárius pontok energiáját, geometriáját és harmonikus rezgési frekvenciáit MP2/aug-cc-pVDZ, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ módszerek segítségével. A CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ módszerrel meghatározott geometriákon további energiaszámítást hajtottak végre pontosítás céljából a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ módszerrel.¹⁷ A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reakció esetében figyelembe vették még a poszt-CCSD(T) korrelációs effektusokat és a törzselektronok korrelációjának hatását is.¹⁸ A Walden-inverzió mellett vizsgálták az előről támadásos, illetve a dupla-inverziós mechanizmust is, és arra jutottak, hogy a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ és a $\text{NH}_2^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók esetében a dupla inverzió energiagát nélkül mehet végbe. Összesen nyolc minimumot és átmeneti állapotot sikerült azonosítaniuk (2. ábra).



2. ábra: A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció mechanizmusának potenciálisenergia-felülete, feltüntetve a termékekhez viszonyított klasszikus (adiabatikus) relatív energiaértékeket kcal/mol-ban. Az adiabatikus relatív energiák harmonikus zérusponthi energia (ZPE) korrekcióval kaphatóak meg.¹⁸

Más reakciókhoz hasonlóan a Walden-inverziós útvonal mentén nem a hagyományos stacionárius pontok találhatóak: hidrogénkötéses $\text{CH}_3\text{OH}\cdots\text{Y}^-$ komplexek (PostHMIN) jönnek létre ion-dipólus komplexek helyett, Cl és Br esetén hidrogénkötéses $\text{HO}^-\cdots\text{HCH}_2\text{Y}$ komplexek (HMIN) is találhatóak a bemeneti csatornában, amelyek energiája kisebb, mint az ion-dipól $\text{HO}^-\cdots\text{H}_3\text{CY}$ komplexeké és egy hidrogénkötéses átmeneti állapot (HTS) köti össze a $\text{HO}^-\cdots\text{HCH}_2\text{Y}$ (HMIN) és $\text{HO}^-\cdots\text{H}_3\text{CY}$ (PreMIN) minimumokat.¹⁸

2017-ben, Tajti és Czako a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ és E2 reakciókat vizsgálták. A potenciálisenergia-felület feltérképezése során összesen 12 stacionárius pontot találtak, amelyek szerkezetét és frekvenciáját több *ab initio* szinten is meghatározták. A stacionárius pontok legpontosabb szerkezeteit a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten optimálták, a legpontosabb energiáit pedig ezen szerkezeteken egy CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten végrehajtott energiaszámítással kapták a törzselektronok korrelációjának figyelembevételével. Több egyéb módszerrel, különböző bázisokkal is meghatározták a kérdéses energiaértékeket, melyek összehasonlításával lehetőség adódott azok bizonytalanságának tesztelésére. Megállapították, hogy az MP2 perturbációs módszereknél a bizonytalanság a stacionárius pontok energiaértékében 1,5–2,5 kcal/mol, míg magasabb energiájú termékcsatornáknál 4,0–4,5 kcal/mol. Jelentős harmonikus zérusponthi energia (ZPE) hatás is megfigyelhető: a klasszikus energiája az anti-E2 és Walden-inverziós reakcióútnak közel azonos, míg adiabatikus esetben megfigyelhető, hogy mélyül az anti-E2 reakcióúthoz tartozó stacionárius pontok energiája, így kinetikailag kedvezőbbé válik. (3. ábra)



3. ábra A $F^- + CH_3CH_2Cl$ reakció sematikus potenciálisenergia-felülete, feltüntetve a klasszikus (adiabatikus) energiaértékeket kcal/mol-ban.^{19,20}

Más magasabb energiájú termék csatornákat is tanulmányoztak ($HF + H_3C-CHCl^-$, $H^- + H_3C-CHClF$, $H^- + FH_2C-CH_2Cl$ és $FCl^- + CH_3CH_2$), mivel a globális PES fejlesztéséhez szükség van arra, hogy ismerjük a rendszer különböző termékeinek energiáját. Az anti-E2 mechanizmus kinetikailag kedvező, míg az exotermebb S_N2 csatorna termodinamikai kontroll alatt dominál. A dupla-inverziós reakcióútnál a legmagasabb energiaérték 18,0 kcal/mol-nak adódik, mely kisebb, mint az előről-támadásos reakcióúté, ami 29,1 kcal/mol. Az elméleti vizsgálatok és a kísérleti eredmények alátámasztásához az említett mechanizmusokat illetően, szükség van a reakció dinamikai szimulációjára, amely a globális analitikai PES fejlesztésével válik lehetővé.^{19,20}

3. Célkitűzés

A TDK dolgozat célja a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reakció *ab initio* vizsgálata. Az eddigi kutatások szerint a reakciónak a legpontosabb kvantumkémiai vizsgálata általunk készül el. Az E2 és az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók vizsgálata során az anti- és a syn-E2, illetve a Walden-inverziós, az előlről támadásos és a dupla-inverziós mechanizmusok tárgyalását tűztük ki célul. A két reakció versengésének vizsgálatára is sor kerül. Az E2 és $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók mellett számos termékcsatorna felderítése és azok valószínűségének megállapítása is a munka célját képezi.

A stacionárius pontok feltérképezéséhez, a másodrendű Møller-Plesset perturbációs módszert az aug-cc-pVDZ bázis mellett alkalmazva, lehetőség nyílik a magasabb szintű explicit-korrelált csatolt klaszter módszerrel, korreláció-konzisztens báziskészletek mellett (esetünkben ez a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szintek) a szerkezetek, az energiák és a rezgési frekvenciák kiszámítására. További pontosabb energiák számítása is céljaink közé sorolható a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten. A szintek közötti különbségekkel a pontosságukról is átfogó képet kaphatunk.

A munka első lépését képezik a reaktánsok, az átmeneti állapotok és a termékek geometriájának megismerése, amely a potenciálisenergia-felület (PES) fejlesztéséhez szükséges. Ezt követően a csatornák exo/endotermicitásának vizsgálata, a halogénatomok változásával megfigyelhető trendek, a globális minimumok és maximumok megállapítása, illetve a vártnak nem megfelelő értékek esetleges okának magyarázata következik. A kutatás a jövőben kísérleti és elméleti tanulmányok alapját képezheti.

4. Számítások elméleti háttere

A kvantumkémia alkalmazható molekulák szerkezetének megállapítására, fizikai-kémiai tulajdonságok megállapítására, kémia reakciók termékeinek jellemzésére vagy dinamikájának megértésére. Alapegyenletének a Schrödinger-egyenletet tekintjük, amely relativisztikusan nem helyes, azonban korrekciót alkalmazhatunk a számítások során. Relativisztikusan helyes a Dirac-egyenlet, azonban ezt csak nehézfémek vizsgálata során indokolt alkalmazni. Alapvetően a kvantumkémia közelítéseket tartalmaz, de ennek ellenére megfelelő információt ad, főleg a könnyű elemek esetén. Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlettel a rendszer energiáját kaphatjuk meg, melynek a teljes energia operátor sajátérték-egyenlete a következő:

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

ahol $\hat{H}$ a Hamilton-operátor, Ψ az egzakt hullámfüggvény, E_{tot} a rendszer teljes energiája. Megoldása analitikusan korlátozott, csak a hidrogénatomra és néhány modellrendszerre van, ezért numerikus módszerek alkalmazása és közelítések bevezetése szükséges.

A kvantummechanika megszületése után szinte egyből megszületett a Born-Oppenheimer közelítés, amely alapja a hagyományos kvantumkémiai módszereknek. Az atommagok tömege nagyságrendekkel nagyobb az elektronokénál, ezért sokkal lassabban is mozognak az atommagok. Mozgásukat egymástól elválasztjuk, mivel az elektronok szinte pillanatszerűen követik az atommagokat, ezért a magokat rögzítjük és csak az elektronok mozgását vizsgáljuk. Ennek alkalmazásakor az elektronok Schrödinger-egyenletét megoldva megkapjuk a potenciális energiát, ami az elektronok energiájából és a mag-mag taszítás konstansból áll. A különböző mag elrendeződésekre kiszámított potenciális energiákat ábrázolva, a mag koordináták függvényében, megkaphatjuk az adott molekula potenciálisenergia-felületét (PES). A PES változóinak száma attól függ, hogy hány rezgési szabadsági foka van a rendszernek, ezért ábrázolásakor a geometriai koordináták függvényében ábrázolja a potenciális energiát. Ezen elméleti konstrukcióval speciális pontokat, azaz stacionárius pontokat kaphatunk meg. Ezek olyan pontok, ahol az első deriváltak értéke nullának adódik. Ez lehet minimum, maximum, illetve nyeregpon, azonban a maximum a kémiában nem tölt be szerepet. A minimumhoz tartozó szerkezetet egyensúlyi szerkezetnek vagy egyensúlyi geometriának nevezzük és több minimum is lehetséges, mivel a lokális és a globális minimum is számításba veendő. Ez előfordulhat, ha léteznek konformerei és izomerei a vizsgált molekulának. A nyeregpon akkor áll fenn, ha

némelyik koordináta szerint az adott pont minimum, míg más szerint maximum. Rendűség alapján is megkülönböztetjük a nyeregpontokat pl. elsőrendű az, amely egy változó szerint maximum, a többi szerint minimum, másodrendű az, amely két változó szerint maximum, a többi szerint minimum stb. Általában az elsőrendű nyeregpont a fontos számunkra és ennek szerkezetét átmeneti állapotnak nevezzük, ezek nem stabil szerkezetek. A speciális pontok segítségével reakciók dinamikájának megismerése válik lehetővé, ahol a PES az atomok (pontosabban atommagok) mozgását mutatja meg a kémiai reakciókban és molekulákban, azonban megjegyzendő, hogy az említett speciális pontokat csak megközelítik, de nulla valószínűséggel mennek át rajtuk.²¹

4.1. Hartree-Fock módszer

A Schrödinger-egyenlet csak hidrogénatom esetén volt eddig megoldható, azonban mivel legtöbb esetben többelektronos rendszerrel állunk szemben, ezért közelítő megoldások alkalmazása szükséges. Az *ab initio* módszerek közül a legegyszerűbb és egyben alapja más módszereknek a Hartree-Fock közelítés, mely szerint a sok elektronból álló rendszert fel tudjuk építeni egy-egy elektron mozgását leíró függvényekből, azaz pályákból és az elektronok közötti taszítást átlagolva vesszük figyelembe.^{21,22} Az elektronok térbeli mozgásának vizsgálata során figyelembe kell vennünk az elektronok spinjét. Ezt a spinfüggvények bevezetésével tehetjük meg:

$$\varphi_{i(r_i, s_i)} = \psi_{i(r_i)} \sigma_{i(s_i)} , \quad (6)$$

ahol $\psi_{i(r_i)}$ az i -edik helyvektorától függő elektron térbeli pályafüggvénye és $\sigma_{i(s_i)}$ az i -edik formális spinkoordinátától függő elektron spinfüggvénye.

Ha az elektronok közötti kölcsönhatást nem vesszük figyelembe, akkor a Hamilton operátor N -elektron rendszerre felírva:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) , \quad (7)$$

ahol $\hat{h}(i)$ adott elektron effektív egyelektron operátora, mely tartalmazza a kinetikus és potenciális energiák összegét. A hullámfüggvény előállítható a $\hat{h}(i)$ operátor sajátfüggvényeinek szorzatával:

$$\Psi_{(1,2,\dots,N)} = \varphi_{i(r_1, s_1)} \varphi_{j(r_2, s_2)} \dots \varphi_{k(r_N, s_N)} . \quad (8)$$

A Pauli-elv következményeként bármely két elektron koordinátájának felcserélésével a hullámfüggvénynek előjelet kell váltania, azonban ebben az alakban nem következik be. Ennek a problémának megoldására vezették be a Slater-determinánst:

$$\Psi_{(1,2,\dots,N)} \approx (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_i(r_{1,s_1}) & \varphi_j(r_{1,s_2}) & \dots & \varphi_k(r_{1,s_3}) \\ \varphi_i(r_{2,s_1}) & \varphi_j(r_{2,s_2}) & \dots & \varphi_k(r_{2,s_3}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(r_{N,s_1}) & \varphi_j(r_{N,s_2}) & \dots & \varphi_k(r_{N,s_N}) \end{vmatrix}, \quad (9)$$

ahol $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ a normálási tényezőt jelöli.

A rendszer energiájának kiszámításának módja:

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (10)$$

A variációs elv szerint bármely közelítő hullámfüggvénnyel számított energiának nagyobbak kell lennie a rendszer egzakt energiájánál. Egyenlőség áll fenn, ha megegyezik a variációs próbafüggvény az egzakt hullámfüggvénnyel. Annak érdekében, hogy elérjük az optimális spinpályákat a pályák függvényében minimalizáljuk az energiafunkcionált, melyből megkapjuk a következő egyenletrendszert:

$$[\hat{h}(i) - \sum_{b \neq a} \hat{K}_b(i) + \sum_{b \neq a} \hat{J}_b(i)] \varphi_a(i) = \varepsilon_a \varphi_a(i), \quad (11)$$

ahol $\hat{J}_b$ a Coulomb-operátor, $\hat{K}_b$ a kicserélődési-operátor. Be lehet bizonyítani, hogy:

$$[\hat{J}_a(i) - \hat{K}_a(i)] \varphi_a(i) = 0. \quad (12)$$

A kanonikus Hartree-Fock egyenlet a minimalizációs probléma megoldását adja meg:

$$\hat{F}(i) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (13)$$

ahol ε_i a pályaeenergia, φ_i a pályafüggvény és $\hat{F}$ az i -edik elektronra a Fock-operátor, mely definiálható az előbbi két egyenlet figyelembevételével:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}_1(i) + \sum_b (\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)). \quad (14)$$

Az egyenletek megoldásával kapott egyrészecske állapotok között a pályák növekvő sorrendben kerülnek betöltésre és a Slater-determinánsban csak a betöltött pályák vannak. A be nem töltött pályákat virtuális pályáknak nevezzük.

A Fock-operátor sajátértékegyenletének megoldásával kapjuk a pályaeenergiaértékeket és a pályákat (koefficienseket). A Fock-operátor függ a pályáktól, ezért a Fock-operátor sajátértékegyenletét iteratív módon, az önkonzisztens tér (*Self-Consistent-Field*, SCF) módszer alkalmazásával oldjuk meg. Addig ismételjük a folyamatot, amíg az előző iteráció

során kapott sajátérték-állapotoktól alig különböznek a Fock-operátor sajátértékei és sajátfüggvényei.²³

További elhanyagolásokat alkalmazhatunk zárthéjú rendszerek esetén Restricted Hartree-Fock (RHF) eljárással, mely szerint a térbeli pályák elektronjai párosával töltik fel azt. Nyílthéjú rendszereknél két eljárás mód ismert, a Restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF) és az Unrestricted Hartree-Fock (UHF). Mind a kettő az α és β spinű elektronok elhelyezkedésére vonatkozik, az egyik szerint azonos, a másik szerint eltérő térbeli pályákon vannak. A Hartree-Fock limit az a határérték ameddig az Hartree-Fock energia csökken a bázisfüggvények növelésével. Ez nem az egzakt energiát adja meg, mivel az elektronok tasztításának folytonos változásának figyelembevétele elmarad, azonban az elektronkorreláció számításával korrigálható.

4.2. Korrelációs módszerek

A Hartree-Fock módszer hibái az egyetlen Slater-determinánsal való számításból és az elektronok közötti kölcsönhatás átlagos értéként való figyelembevételéből adódnak. Ennek következménye, hogy az egzakt energiánál magasabb a kapott eredmény. Az elektronkorrelációs energiának kiszámításának módja a nem-relativisztikus energia és a Hartree-Fock-limithez kapott energia különbsége:

$$E_{\text{kor}} = E_{\text{egzakt}} - E_{\text{HF}} . \quad (15)$$

A hiba minimalizálása érdekében gerjesztett determinánsok használatát vezették be, mely a betöltött pályák virtuálisra cserélésén alapszik:

$$\Phi_i^a = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \Psi_{1(1)} & \cdots & \Psi_{1(N)} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \Psi_{a(1)} & \cdots & \Psi_{a(N)} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \Psi_{N(1)} & \cdots & \Psi_{N(N)} \end{vmatrix} , \quad (16)$$

ahol $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ normálási tényező és Φ_i^a az i -edik betöltött pályákat a -edik virtuális pályára cserélve kapott egyszeresen gerjesztett Slater-determináns esetén. A lecserélt pályák száma maximálisan ugyanannyi lehet, mint az eredetileg betöltött pályáké. Az egzakt energiának csupán kis részét, kb. egy százalékát, teszi ki a korrelációs energia, azonban a relatív energiák szempontjából jelentős a különbség. Az elektronok közötti korreláció figyelembevétele során lehetőség van csak a vegyértékhéjon („frozen core”) vagy a vegyértékhéjon és az alatta lévő héjon („all electron”) lévő elektronok számításba vételére.

A konfigurációs kölcsönhatás (CI), a csatolt klaszter (CC) és a Møller-Plesset perturbációs (MP) módszerek mind a Hartree-Fock eljárásra épülnek.

4.2.1. Møller-Plesset perturbációs módszer

A Møller-Plesset perturbációs módszer lényege, hogy a Hamilton-operátor felbontható a referencia operátor és a perturbációs operátor tagok összegére:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda V, \quad (17)$$

ahol $\hat{H}_0$ referencia operátor, λ a perturbációs paraméter és V a rendszerek potenciálkülönbsége. A Fock-operátorok összege egyenlő lehet a referencia operátorral, amikor speciális esete áll fent a Rayleigh-Schrödinger perturbációs elméletének:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i), \quad (18)$$

A $\hat{W}$ perturbációs operátor értékét a $\hat{H}$ Hamilton-operátor és a $\hat{H}_0$ referencia operátor különbsége adja meg:

$$\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}_0. \quad (19)$$

Különbséget teszünk a perturbációk rendje szerint a módszerek között. A nulladrendű korrekció esetén a pályae energiák összeadására kerül csak sor, ezért ez rosszabb eredményt biztosít, mint a Hartree-Fock módszerrel kapott:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (20)$$

ahol Φ_0 az alapállapotú Slater-determinánsa és ε_i az i -edik pálya energiája. A elsőrendű korrekciónál a Hartree-Fock eljárással kapott értékkel megegyező az energia:

$$E_0 + E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = E_{HF}, \quad (21)$$

A másodrendű korrekció az elsőrendűtől abban különbözik, hogy a perturbációs operátor korrekciójával egészül ki:

$$E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{HF} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} \frac{|\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{W} | \Phi_0 \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (22)$$

ahol Φ_{ij}^{ab} kétszeresen gerjesztett determináns és Φ_0 az alapállapotú determináns.²⁴ Harmadrendű korrekciót nem alkalmazunk, mivel az energia oszcillál, így nem biztos, hogy javít az energiaértéken. A többi eljárással összevetve a számítások időigénye csekély, tekintve, hogy eredménye nagy pontosságú, azonban a módszerrel az egzakt energia alá is

lehet menni, mert nem variációs módszer. A módszerrel kapott részrendszerek energiáinak összegével a teljes rendszer energiáját mutatja meg, ezért a módszer méretkonzisztens.

Az elektron-elektron távolságokat tartalmazó koordináta-rendszer használatával (explicit-korrelált F12 módszer) a számított energiák pontossága jobb lesz, növekvő gépigény mellett.²⁵

4.2.2. Csatolt klaszter módszer

A hullámfüggvény felvétele a csatolt klaszter módszer esetén gerjesztett determinánsokat előállító operátor segítségével történik meg:

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (23)$$

ahol Φ_0 referencia hullámfüggvényt, $\hat{T}$ gerjesztő operátort jelöli, ami a részoperátorok összege. A részoperátorok iteratív módon kiszámíthatóak. A $\hat{T}_1$ és $\hat{T}_2$ tagok a Φ_0 hullámfüggvényre gyakorolt hatása:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i \sum_a t_i^a \Phi_i^a, \quad (24)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_i \sum_{j>i} \sum_a \sum_{b>a} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (25)$$

A (23) egyenlet Taylor-sorfejtésével a többelektronos hullámfüggvény felírható:

$$\Psi = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_4 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots) \Phi_0. \quad (26)$$

A csatolt klaszter eljárás magasabb rendű gerjesztett determinánsokkal járul hozzá a pontosabb értékhez a Hartree-Fock eljárással szemben.²⁶ A gerjesztés rendje szerint csoportosítjuk az eljárásán belül a módszereket pl. az egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánst előállító operátort tartalmazó módszert CCSD módszernek nevezzük.

Az elektronok korrelációjából származó hiba részbeni kijavítását a háromszoros gerjesztést alkalmazó eljárás teszi lehetővé. A magasabb gerjesztések alkalmazásával a gépidő jelentősen megnő, azonban az említett eljárások közül ez szolgál a legpontosabb eredményekkel, azonban a variációs elvnek a Møller-Plesset perturbációs elmélethez hasonlóan nem felel meg. A leggyakrabban alkalmazott a kétszeres gerjesztéssel számított csatolt klaszter módszer a perturbatív figyelembevétellel a háromszoros gerjesztésnél (CCSD(T)). Az elektronok közötti távolságot explicite tartalmazó koordinátákat az F12 módszerrel lehet figyelembe venni.^{27,28}

4.3. Bázisok

A Fock-operátor sajátérték-egyenletének megoldásához analitikus módszer nincsen, ezért numerikus módszerhez kell fordulni, amely során a pályákat, azaz a sajátfüggvényeket sorba fejtük úgy nevezett bázisfüggvényeken. A bázis valójában a bázisfüggvények halmaza. A sorbafejtés során különböző együtthatókkal megszorozva összeadjuk a bázisfüggvényeket:

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

ahol χ_m bázisfüggvényt, C az adott koefficiens jelöli. A kapott eredményt, ha behelyettesítjük a Fock-operátor sajátérték-egyenletébe, akkor egy mátrix sajátérték-egyenlethez juthatunk, amely numerikus eljárásokkal megoldható. A mátrix sajátvektorai adják meg a koefficienseket, amelyek a pálya sorfejtésében benne vannak. Ez is egy közelítés, hogy bázisfüggvényeken keresztül a pályák sorba vannak fejtve, ezért egzakt eredményt csak végtelen számú bázisfüggvénnyel kapnánk, azonban a bázis növelésével az elvégzendő integrálások száma meghatározott hatvány szerint nő és ezzel a számítások bonyolultsága is nő.²⁹

A bázisfüggvényeket megkaphatjuk több módszerrel is, az egyik lehetőség a hidrogénatom pályáinak megfigyelése, amely analitikusan kiszámítható, majd feltételezzük, hogy hasonlóak a nagyobb atomokéval. Integrálás megoldásakor azonban probléma adódik, ezért egyszerűsített radiális tagokat alkalmazunk. Slater-típusú egyenletnek felírása a következő:

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

ahol N normálási tényező, r az elektron magtól való távolsága, n , l és m kvantum számok, illetve $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ gömbfüggvény, ζ variációs paraméter. Ezek használatakor optimálás szükséges és sok időt igényel a velük való számolás.

Egyszerűsítés érhető el az exponenciális tag r kitevőjének négyzetre emelésével, amellyel a függvények analitikusan integrálhatóvá válnak, így jelentősen csökken a számítások ideje. Ezt nevezzük a Gauss-függvények Descartes-alakjának, amelyek nem pontosabbak, viszont egyszerűbb velük számolni:

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

ahol $\lambda = (i, j, k)$ az impulzusmomentum-kvantumszám, N a normálási tényező. Hibát jelent az, hogy a Slater-függvénnyel ellentétben az atommag helyén ($r = 0$) éles csúcs helyett ellaposodik a függvény.³⁰

4.3.1. STO-nG bázisok

A pontatlanságot javítani tudjuk azzal, hogy több Gauss-függvény kombinációjával közelítjük az STO-t. Egyetlen Gauss-függvény önmagában primitív függvény, több Gauss-függvény kombinációját pedig kontrahált bázisfüggvényeknek nevezzük. A legkisebb pontosságú, de ma is használt STO-nG (ahol n az egész számok halmazának eleme) bázis számításának módja:

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

ahol c az expanziós koefficiens jelöli. A számítási idő szempontjából a bázisfüggvények száma a meghatározó, mivel azok adják meg a Fock-mátrix dimenzióját, azaz a térbeli molekulapályák számát molekulák esetén. A használata ennek a bázisnak lecsökkent mára, azonban még most is előfordulhat az STO-3G, STO-4G és az STO-6G alkalmazása.

4.3.2. Felhasított vegyérték bázisok

A felhasított vegyérték bázis a törzselektronok mindegyik pályájához egy kontrahált bázisfüggvényt rendel úgy, mint az STO-nG bázis, azonban a vegyértékpályákhoz több kontrahált bázisfüggvény tartozik. A vegyértékhéjak pontosabb vizsgálatát az teszi szükségessé, hogy ezek az elektronok játszanak szerepet a kötések kialakításában. A vegyértékhéjakhoz tartozó kontrahált bázisfüggvények száma szabja meg, hogy hány részre szakítjuk azt pl. két bázisfüggvénynél kétszeres zéta (Double Zeta, DZ), három esetén háromszoros zéta (Triple Zeta, TZ) stb. A kétszeres zéta bázis általános felírása:

$$X\text{-}YZG,$$

ahol X megadja, hogy a törzselektronok pályája esetén egy bázisfüggvény hány primitív függvényből van összerakva, Y és Z pedig jelöli, hogy a két bázisfüggvény, amelyeket a vegyértékelektron pályákhoz rendeltünk, milyen lineáris kombinációval állt elő a Gauss-függvényekből. Számítási idejük nem növekedik jelentősen és pontosabbak az STO-nG készletekkel összemérve, ezért gyakran alkalmazott a 3-21G (DZ), 6-31 (DZ) és a 6-311G (TZ) bázis.

4.3.3. Polarizációs függvények

A polarizációs függvények, olyan bázisfüggvények, amelyeknek nagyobb a $l = i + j + k$ „kvantumszámának” értéke, mint a legkülső betöltött pálya mellékkvantumszáma. A bázisméret növelésével flexibilisebb lesz a hosszútávú kölcsönhatások leírása és az elektronsűrűség polarizációja leírható, amelyre a kötések leírásánál van szükség. Jelölésénél különbséget teszünk a nehéz atomok (mindegyik kivéve a hidrogén atom) „*” és minden atom között „**”.

4.3.4. Diffúz függvények

A diffúz függvények speciális függvények, amelyek kis exponensű Gauss-függvények kisebb l mellékkvantumszámmal, amik hosszútávú kölcsönhatásoknál használatosak. Jelölése hasonló a polarizációs függvényekhez, így minden atomra alkalmazva „+”-al, míg a nehéz atomokat (hidrogént kivéve minden atomot) „+”-al jelezzük. Kötési energiák meghatározására (pl. hidrogénkötés) és kiterjedt elektron felhőkkel rendelkező atomokkal/ionokkal való számításra (pl. anionok) alkalmas.

4.3.5. Korreláció-konzisztens bázisok

Dunning és munkatársai felismerték, hogy a korrelációs számítások terén a báziskészleteken kell még javítani. Az elkészített korreláció-konzisztens bázisok napjaink leggyakrabban használt és legpontosabb eszköze, amely a geometria megadására és spektroszkópiai tulajdonságok meghatározására alkalmas. Szisztematikusan konvergál a korreláció számítása a több és több polarizációs függvény alkalmazása, a bázisok szisztematikus felépítése és az egyre növekvő mellékkvantumszámú pályák használata miatt. Általános jelölése a következő:

aug-cc-pVnZ,

amely diffúz függvényt „aug” előtaggal, „cc”-vel a korreláció-konzisztenciát, polarizációs függvényt „p”-vel, (ami alapvetően be van építve), vegyértéket „V”-vel és n -el a zéta paramétereket tartalmazó készletet jelöljük.³¹

5. Számítások leírása

A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakció reaktánsainak, termékeinek és stacionárius pontjainak közelítő geometriái MP2 perturbációs módszerrel, aug-cc-pVDZ báziskészleten határoztuk meg, melyek tartalmazzák a diffúz függvényeket. A harmonikus rezgési frekvencia megállapítására is sor került, amely a zérusponthi energia (ΔZPE) kiszámítására és a vizsgált stacionárius pont visszaellenőrzésére használható. Utóbbi esetben az összefüggést a második derivált mátrix sajátértékének gyöke és a frekvencia között fennálló kapcsolat adja. N atomra $3N$ frekvenciát kapunk, mivel a szabadsági fokok száma ennyi, melyek közül, ha 6 (lineáris molekula esetén 5) nullának adódik, akkor indikálja, hogy stacionárius pont a vizsgált állapot. Az átmeneti állapotokat a rezgési frekvenciák segítségével tudjuk megkülönböztetni a minimumoktól, mivel a Hesse-mátrix egyik sajátértéke negatív, ami miatt imaginárius frekvencia jelenik meg. Ennek segítségével meg tudjuk különböztetni az átmeneti állapotokat a minimumoktól.

Az MP2 perturbációs módszerrel meghatározott energiákból és optimált szerkezetekből kiindulva pontosabb geometriákat és energiákat explicit-korrelált csatolt klaszter (CCSD(T)-F12b) módszerrel az aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázisokon számítottuk. Az F12b módszer preferálásának oka, az F12a módszerrel szemben, a monotonabb konvergálás, illetve nagyobb bázisokon pontosabb eredményt ad. További pontosabb energiák a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten számítottuk.

A nyílthéjú rendszerekben a számítás a Restricted MP2 (RMP2) és az Unrestricted UCCSD(T)-F12b eljárásmodokkal történt, amelyek a Restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF) pályákra épülnek. A bróm és jód esetén a relativisztikus effektus figyelembevétele miatt szükség volt az energia-konzisztens effektív törzspotenciál alkalmazására és a megfelelő aug-cc-pVnZ-PP [$n = 2-4$] bázisokra.

A stacionárius pontok számítása során kapott energiaérték és a reaktánsok különbsége adja meg a relatív energiaértéket. A klasszikus energiaértéknek a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten kapott energia felel meg. A adiabatikus energiák a ΔZPE figyelembevételével számíthatóak:

$$\Delta E[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ}] + \Delta\text{ZPE}[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ}]. \quad (27)$$

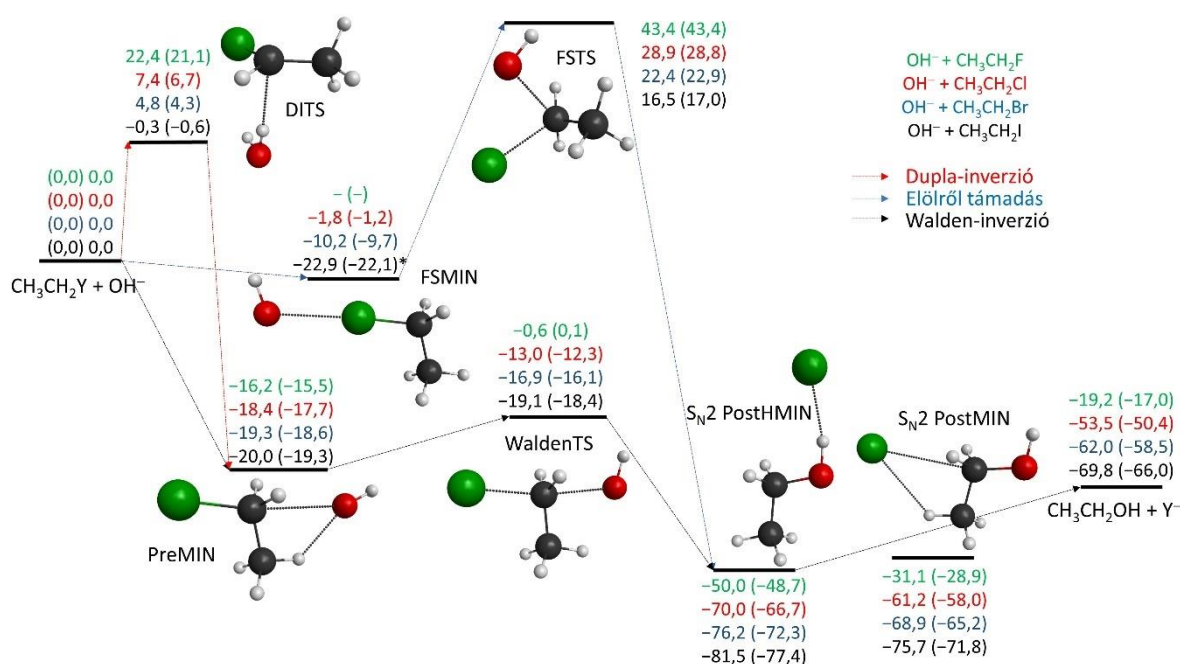
Az összes *ab initio* számítás a MOLPRO programcsomag használatával valósult meg.³²

6. Eredmények ismertetése

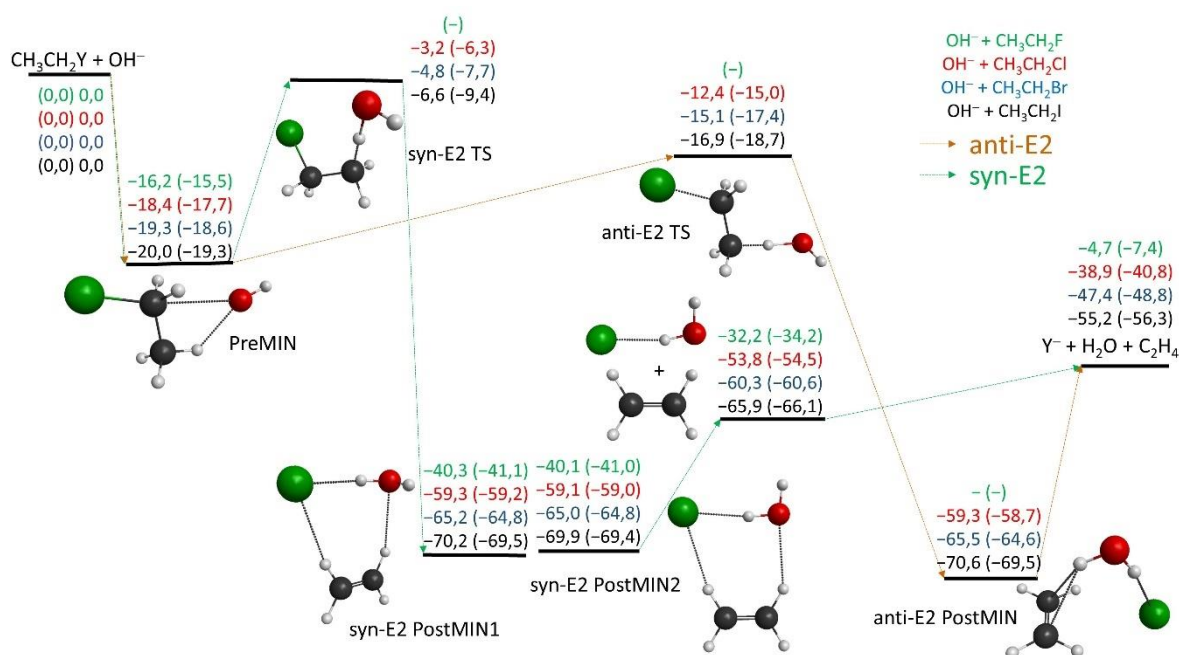
A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] E2 és $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók MP2 perturbációs módszerrel való feltérképezése során 12 stacionárius pontot sikerült beazonosítanunk a $\text{Y}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ és $\text{Y}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$ termékek reakciócsatornáihoz, majd magasabb szinteken is energiaszámításokat végeztünk, illetve más reakciócsatornák energiáit is vizsgáltuk. A kutatócsoport korábbi eredményei segítették a stacionárius pontok közelítő geometriai paramétereinek megbecslését a z-mátrix elkészítéséhez.

6.1. Sematikus potenciálisenergia-felület és a szerkezeti paraméterek értelmezése

Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók minden esetben exotermebbek az E2 reakcióknál: 0 K-en a klasszikus energiák esetén 14,6 kcal/mol, az adiabatikus energiáknál 9,6 kcal/mol különbség tapasztalható (3. és 4. ábra).



3. ábra: $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók sematikus potenciálisenergia-felülete bemutatva a stacionárius pontok klasszikus (adiabatikus) CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (+ $\Delta\text{ZPE}[\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ}]$) relatív energiáit a reakcióutak mentén. A * jelöli a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szint alkalmazását a szerkezet meghatározásánál.



4. ábra: OH⁻ + CH₃CH₂Y [Y = F, Cl, Br, I] E2 reakciók sematikus potenciálisenergiafelülete bemutatva a stacionárius pontok klasszikus (adiabatikus) CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (+ ΔZPE[CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ]) relatív energiáit a reakcióutak mentén.

Az S_N2 reakciónál három, míg az E2 reakciónál kettő reakcióút feltérképezésére került sor. Jellemzésükre az energiaértékek, a kötéshosszak és a kötésszögek változásával; az energiagátak és az energiaminimumok nagyságának vizsgálatával van lehetőségünk. A ΔZPE effektus hatásának a figyelembevétele általánosan kisebb energiákat eredményezett.

A hátulról támadásos szubsztitúció esetén a PreMIN minimumot követi a hagyományos WaldenTS átmeneti állapot, utána pedig előállhat a PostMIN. Továbbá, a kimeneti csatornában a PostHMIN is megtalálható. Mint ahogy a vizsgálataink tárgyát képező reakciók esetében, a OH⁻ + CH₃Y S_N2 reakciónál is a potenciálisenergia-felület globális minimuma a PostHMIN, amelynél egy hidrogénkötéssel kapcsolódik a halogén atom a hidroxid csoporthoz.^{16,18} A PostHMIN és PostMIN komplexek energiáinak különbsége, Y = F, Cl, Br, I esetén rendre, 18,9 (19,8), 8,8 (8,6), 7,4 (7,0) és 5,8 (5,7) kcal/mol (1. táblázat). Fontos megemlíteni, hogy az E2 reakciócsatornák esetén is a PostHMIN minimum tölti be a globális minimum szerepét. A bemeneti csatornánál csak a PreMIN minimum van, szemben a F⁻ + CH₃CH₂Cl reakcióval, ahol egy hidrogénkötéses minimum is megtalálható (3. ábra).^{19,20} A Walden-inverziós mechanizmus energiagátja jelentősen kisebb a többi mechanizmushoz képest, kisebb ütközési energiáknál is végbemehet. Kivételt képez ez alól a fluor esete, amikor a klasszikus energia az energiagátnál -0,6 kcal/mol, az adiabatikus energiánál pedig 0,1 kcal/mol. A F⁻ + CH₃CH₂I reakció hátulról támadásos szubsztitúciójánál az átmeneti állapot klasszikus energiája

-16,9 kcal/mol, amíg az általam vizsgált $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakciónál ugyanez az érték -19,1 kcal/mol.³³ A különbségük 2,2 kcal/mol, amely hasonló más reakció esetén is: $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ és $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakcióknál 1,4 kcal/mol.^{19,20} A ΔZPE effektusok figyelembevétele a PostHMIN és a PostMIN stacionárius pontoknál volt a legjelentősebb.

A WaldenTS átmeneti állapot és a PreMIN minimum Y-C kötését összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a WaldenTS esetében megnyúlik a kötés, 0,362, 0,285, 0,218, 0,164 Å-el, rendre Y = F, Cl, Br és I esetén (5. ábra).

Hasonlóan a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ reakciókhoz, megfigyelhető, hogy a PostHMIN szerkezetek $\text{H}\cdots\text{Y}^-$ hidrogénkötésének hossza fordított arányban változik a Y^- disszociációs energiájához képest.¹⁸ A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció vizsgálatakor PreMIN és PostMIN minimumoknak megfelelő stacionárius pontokat összehasonlítva az általunk kapott megfelelő klasszikus energiákkal, 0,3 és 16,4 kcal/mol relatív energiakülönbség figyelhető meg.^{19,20}

Az O-C kötéshosszakat nyomon követve folyamatos csökkenést figyelhetünk meg abban az esetben, ha a PostMIN állapot vagy a PostHMIN állapot jön létre. A PreMIN WaldenTS nyeregponttá alakulása során a Y-C kötés változása 0,848, 0,556, 0,439 és 0,323 Å, rendre Y = F, Cl, Br és I esetén. Ugyanezek a különbségek WaldenTS és PostHMIN esetén 0,629, 0,818, 0,885 és 0,955 Å, míg WaldenTS és PostMIN állapotoknál 0,562, 0,778, 0,850 és 0,923 Å.

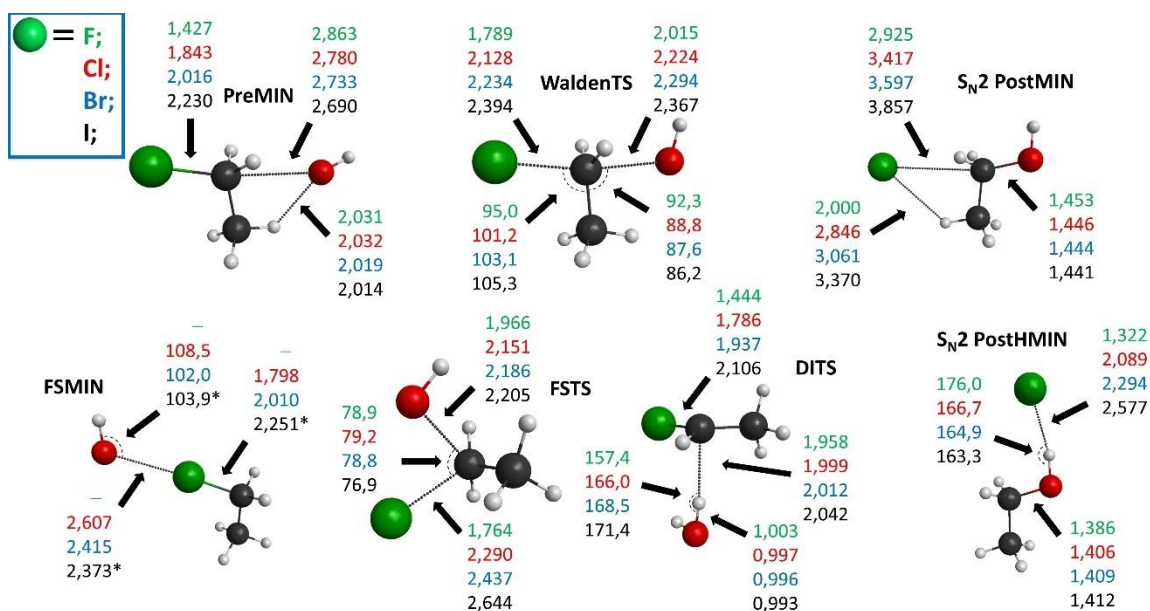
A PreMIN, a WaldenTS, a PostHMIN és a PostMIN stacionárius pontoknál C_s szimmetria áll fenn, amelynek jelentősége van a számításoknál, mivel a szimmetria megjelenése a z-mátrixban olcsóbbá teszi azokat.

A hátulról támadásos mechanizmussal szemben az előlről támadásos mechanizmus magas energiagáttal rendelkezik, 43,4 (43,4), 28,9 (28,8), 22,4 (22,9) és 16,5 (17,0) kcal/mol Y = F, Cl, Br és I esetén (3. ábra). A mechanizmus négy megtalált stacionárius ponton mehet át, melyek a FSMIN, a FSTS és az $\text{S}_{\text{N}}2$ PostHMIN vagy $\text{S}_{\text{N}}2$ PostMIN. Az általunk tanulmányozott mechanizmusok közül a legmagasabb energia az FSTS energiagátnál figyelhető meg. A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ reakció előlről támadásos mechanizmusának vizsgálatánál az energiagát és az általunk számított FSTS közötti különbség a klasszikus energiáknál, F, Cl, Br és I esetén, 0,9, 0,6, 0,5, 0,1 kcal/mol, míg adiabatikus energiáknál 0,6, 0,1, 0,5, 0,2 kcal/mol.¹⁸

1. táblázat: A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ és E2 reakciók stacionárius pontjainak klasszikus és adiabatikus energiái (kcal/mol).

$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	MP2	CCSD(T)-F12b			ΔZPE^e	Adiab. ^f
	DZ ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d		
PreMIN	-16,63	-16,54	-16,41	-16,21	0,73	-15,48
syn-E2 PostMIN1	-40,86	-40,60	-40,40	-40,29	-0,79	-41,09
syn-E2 PostMIN2	-40,75	-40,29	-40,14	-40,08	-0,96	-41,04
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostMIN	-32,19	-31,39	-31,21	-31,09	2,24	-28,86
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostHMIN	-50,56	-50,31	-50,19	-50,02	1,34	-48,68
WaldenTS	-2,52	-0,66	-0,83	-0,59	0,64	0,05
FSTS	40,73	43,05	42,93	43,41	-0,05	43,36
DITS	24,19	21,93	22,18	22,43	-1,30	21,13
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	MP2 ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d	ΔZPE^e	Adiab. ^f
PreMIN	-18,74	-18,59	-18,54	-18,38	0,68	-17,69
anti-E2 PostMIN	-57,97	-59,16	-59,14	-59,31	0,57	-58,74
syn-E2 PostMIN1	-57,81	-59,10	-59,13	-59,32	0,14	-59,17
syn-E2 PostMIN2	-57,66	-58,79	-58,84	-59,06	0,03	-59,02
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostMIN	-60,00	-60,93	-61,01	-61,18	3,14	-58,04
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostHMIN	-68,39	-69,73	-69,94	-70,02	3,35	-66,68
FSMIN	-0,79	-2,58	-1,96	-1,79	0,56	-1,23
anti-E2 TS	-13,20	-12,58	-12,55	-12,36	-2,68	-15,04
syn-E2 TS	-3,32	-3,71	-3,45	-3,17	-3,08	-6,25
WaldenTS	-13,13	-12,84	-13,11	-12,98	0,71	-12,28
FSTS	29,17	28,64	28,61	28,87	-0,08	28,79
DITS	10,13	6,96	7,24	7,40	-0,68	6,71
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	MP2 ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d	ΔZPE^e	Adiab. ^f
PreMIN	-19,29	-19,61	-19,49	-19,31	0,68	-18,64
anti-E2 PostMIN	-62,15	-65,45	-65,24	-65,50	0,88	-64,62
syn-E2 PostMIN1	-61,73	-65,10	-64,96	-65,23	0,47	-64,76
syn-E2 PostMIN2	-61,58	-64,78	-64,66	-64,95	0,19	-64,77
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostMIN	-65,51	-68,75	-68,59	-68,89	3,66	-65,22
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostHMIN	-72,61	-76,15	-76,07	-76,24	3,98	-72,27
FSMIN	-9,42	-10,47	-10,38	-10,23	0,55	-9,68
anti-E2 TS	-15,31	-15,54	-15,32	-15,14	-2,22	-17,36
syn-E2 TS	-4,75	-5,45	-5,09	-4,83	-2,90	-7,73
WaldenTS	-15,78	-16,89	-17,00	-16,86	0,80	-16,05
FSTS	24,20	22,35	22,18	22,40	0,55	22,94
DITS	7,39	4,30	4,60	4,79	-0,52	4,27
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	MP2 ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d	ΔZPE^e	Adiab. ^f
PreMIN	-19,93	-20,33	-20,21	-20,04	0,78	-19,26
anti-E2 PostMIN	-66,74	-70,33	-70,19	-70,65	1,10	-69,55
syn-E2 PostMIN1	-66,07	-69,79	-69,71	-70,18	0,69	-69,49
syn-E2 PostMIN2	-65,89	-69,45	-69,40	-69,88	0,45	-69,43
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostMIN	-71,58	-75,19	-75,20	-75,74	3,97	-71,77
$\text{S}_{\text{N}}2$ PostHMIN	-77,35	-81,20	-81,19	-81,54	4,11	-77,43
FSMIN	-21,75	-22,99	- ^g	-22,87 ^g	0,81	-22,06
anti-E2 TS	-17,09	-17,25	-17,01	-16,88	-1,82	-18,69
syn-E2 TS	-6,62	-7,11	-6,78	-6,57	-2,81	-9,38
WaldenTS	-18,05	-19,19	-19,21	-19,09	0,67	-18,41
FSTS	18,57	16,57	16,38	16,52	0,45	16,97
DITS	2,97	-0,54	-0,41	-0,28	-0,32	-0,60

^aMP2/aug-cc-pVDZ. ^bCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ. ^cCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ. ^dCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometrián. ^e $\Delta\text{ZPE}(\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ})$. ^f $\text{QZ} + \Delta\text{ZPE}$. ^gCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ optimalás nem konvergált 100 lépésben, a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia számítása az CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ geometrián történt.



5. ábra: A minimumok és átmeneti állapotok szerkezetei a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók esetén. A kötéshosszaik (Å) és kötésszögeik (fok) a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten számítottuk. A * jelöli a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten kiszámított szerkezeteket.

A bemeneti csatorna FSMIN komplexénél, a fluor esetében, a geometriaoptimalás nem konvergált. A I esetében az FSMIN a PreMIN energiaértéke alatt van és mint ahogy a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reakció dinamikájában jelentős szereppel bír az FSMIN komplex, ez esetünkben is fennállhat.³⁴ A ΔZPE effektusok figyelembevétele itt is a PostHMIN stacionárius pontoknál volt a legnagyobb.

Az FSMIN $\text{O}\cdots\text{Y}-\text{C}$ elrendeződése közel egyenes, ha Y = Br vagy I. A OH csoport megtöri a C_s szimmetriát, azzal, hogy kifelé fordul, ezért C_1 szimmetriával rendelkezik, mint az FSTS átmeneti állapot. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció előlről támadásos mechanizmus átmeneti állapotának klasszikus energiája 0,7 kcal/mol-al nagyobb, mint a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakcióé.^{19,20} Összehasonlítva a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció megfelelő állapotával az FSTS átmeneti állapotot, megállapíthatjuk, hogy azonos energiaszinten számított (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ) Cl–C kötés esetünkben rövidebb és 0,057 Å a különbség. A megfelelő minimumnál ($\text{S}_{\text{N}}2$ postmin), azonban a PostMIN minimumhoz képest hosszabb lesz, 0,048 Å különbséggel.^{19,20} A C–O kötések változása az FSTS energiagátat követően a PostHMIN esetében 0,42, 0,745, 0,777, 0,790 Å, ha Y = F, Cl, Br, I. Az FSTS és a PostMIN vonatkozásában ugyanebben a sorrendben az értékek: 0,513, 0,705, 0,742, 0,764 Å.

Magasabb energiákon dupla-inverziós mechanizmus is végbemehet, ami a DITS, a PreMIN, a WaldenTS és a PostHMIN stacionárius pontokon keresztül valósulhat meg. Protonabsztrakcióval kezdődik a dupla-inverziós mechanizmus, a DITS által, majd a

WaldenTS állapottal még egy inverzió megy végbe, ezzel retenciót eredményezve összességében. Amennyiben $Y = I$, a dupla-inverzió energiagátja eltűnik, mivel a DITS energiája $-0,3$ ($-0,6$) kcal/mol. Az energiagát F-t, Cl-t és Br-ot illetően, klasszikus energiában, 22,4, 7,4 és 4,8 kcal/mol, adiabatikus energiában 21,1, 6,7, 4,3 kcal/mol. A I-nál észlelhető jelenség hasonló a $OH^- + CH_3I$ reakciónál megfigyeltekhez. A $OH^- + CH_3Y$ reakciók klasszikus (adiabatikus) energiái a dupla-inverziós energiagátnál kisebbek, összemérve a $OH^- + CH_3CH_2Y$ reakcióéval, 5,1 (4,4), 3,9 (3,3), 3,7 (3,2), 3,6 (3,1) kcal/mol különbségekkel.¹⁸ Észlelhető, hogy a ΔZPE effektus jelentősebb az esetünkben.

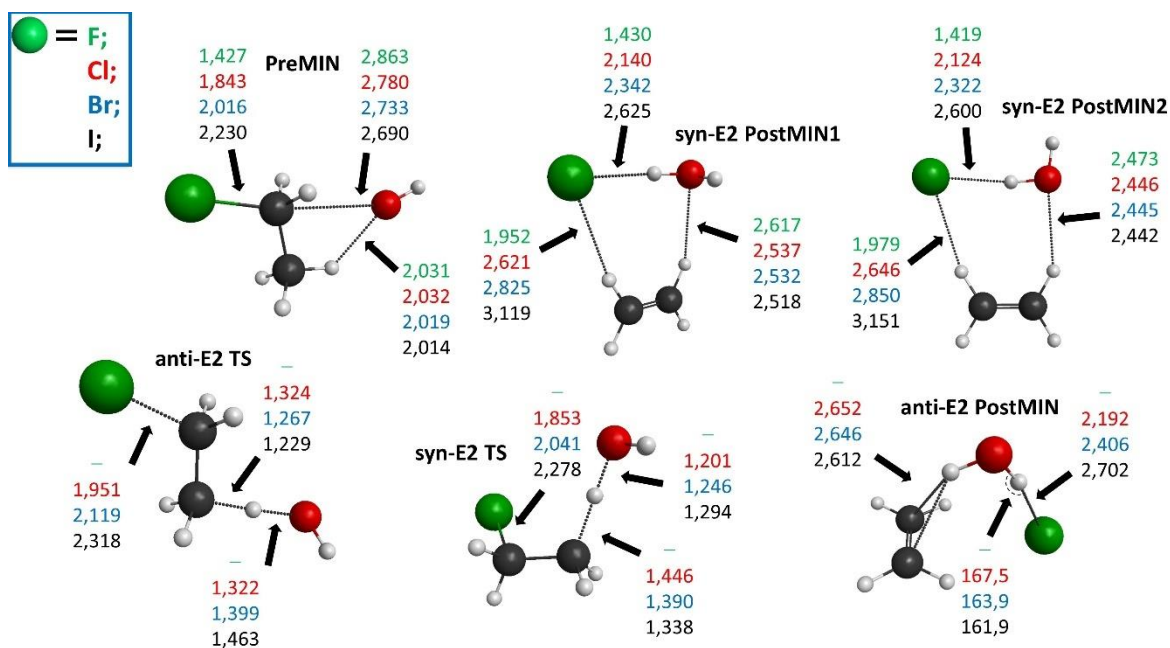
A C–Y kötés változása a reaktánsból a DITS állapotba való átalakulás során 0,052, 0,007, 0,018, 0,053 Å, ha $Y = F, Cl, Br$ és I , azonban a F-nál történik csak nyúlás. A DITS stacionárius pont után létrejövő PreMIN-nél ugyan ez a kötés a F esetén csökken 0,017 Å-el, míg a Cl-nál, Br-nál és I-nál a növekedés mértéke 0,057, 0,079 és 0,124 Å. A Cl esetén a DITS szerkezeti paramétereit összemérve a $F^- + CH_3CH_2Cl$ reakció megfelelő állapotának (DI TS) paramétereivel, észlelhetjük, hogy esetünkben a C–Cl 0,01 Å-el kisebb, viszont a kötés, amivel a H_2O kapcsolódik jelentősebben meg van nyúlva, mint a megfelelő $FH \cdots C$ kötés.^{19,20}

Az elimináció is több reakcióúton keresztül mehet végbe, jelen munkánkban az anti-E2 és a syn-E2 mechanizmusokat vizsgáltuk. Az anti-E2 mechanizmusnál egymást követik a PreMIN, az anti-E2 TS és az anti-E2 PostMIN stacionárius pontok. A syn-E2 mechanizmusnál pedig a sorrend: PreMIN, syn-E2 TS, syn-E2 PostMIN1, syn-E2 PostMIN2. Mind a kettő folyamatnál a C–Y és a C–H kötések szimultán felbomlanak. A bemeneti csatornánál a PreMIN minimumon keresztül kezdődik meg a reakció, mint ahogy az a hátulról támadásos szubsztitúciónál megfigyelhető (4. ábra). A globális minimuma az anti-E2 reakcióútnak az anti-E2 PostMIN, míg a syn-E2 reakcióútnak a syn-E2 PostMIN1. Az átmeneti állapotokat összehasonlítva megállapítható, hogy az anti-E2 TS a syn-E2 TS alatt helyezkedik el, méghozzá 9,2 (8,8), 10,3 (9,6) 10,3 (9,3) kcal/mol különbséggel, $Y = Cl, Br, I$ esetén rendre. Ezek a különbségek a vártak megfelelőek, mivel a $F^- + CH_3CH_2Cl$ reakciónál 10,6 (10,3) kcal/mol ugyanez az érték.^{19,20} Abban az esetben, ha $Y = F$, az anti-E2 TS és a syn-E2 TS nem találhatóak meg. A ΔZPE effektus hatása a syn-E2 esetében a syn-E2 TS átmeneti állapotnál volt a legnagyobb és az anti-E2-nél az anti-E2 TS mutatta a legnagyobb változást.

A 4. ábra és az 5. ábra összehasonlításánál feltűnhet, hogy a hátulról támadásos szubsztitúciónál a WaldenTS az anti-E2 TS-hez képest kisebb energiájú, 0,6 (Cl), 1,7 (Br) és 2,2 (I) kcal/mol különbséggel. A ZPE korreláció figyelembevétele ezt megváltoztatja,

mivel az anti-E2 TS energiája kisebb lesz, így a WaldenTS energiagátjánál kisebb lesz. A különbségeik így 2,8, 1,3 és 0,3 kcal/mol feltéve, ha $Y = \text{Cl}$, Br és I . Ugyanez a jelenség figyelhető meg a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció megfelelő stacionárius pontjainak energiáinak tanulmányozásánál.^{19,20}

C_1 szimmetria áll fenn az anti-E2 TS és a syn-E2 TS esetében is. A két átmeneti állapot kötéshosszait összehasonlítva a C–H kötésnél nyúlás figyelhető meg (0,122 (Cl), 0,123 (Br) és 0,109 (I) Å), míg a H_2O része, az O–H kötés rövidebb lett (0,121 (Cl), 0,153 (Br) és 0,169 (I)) (6. ábra).

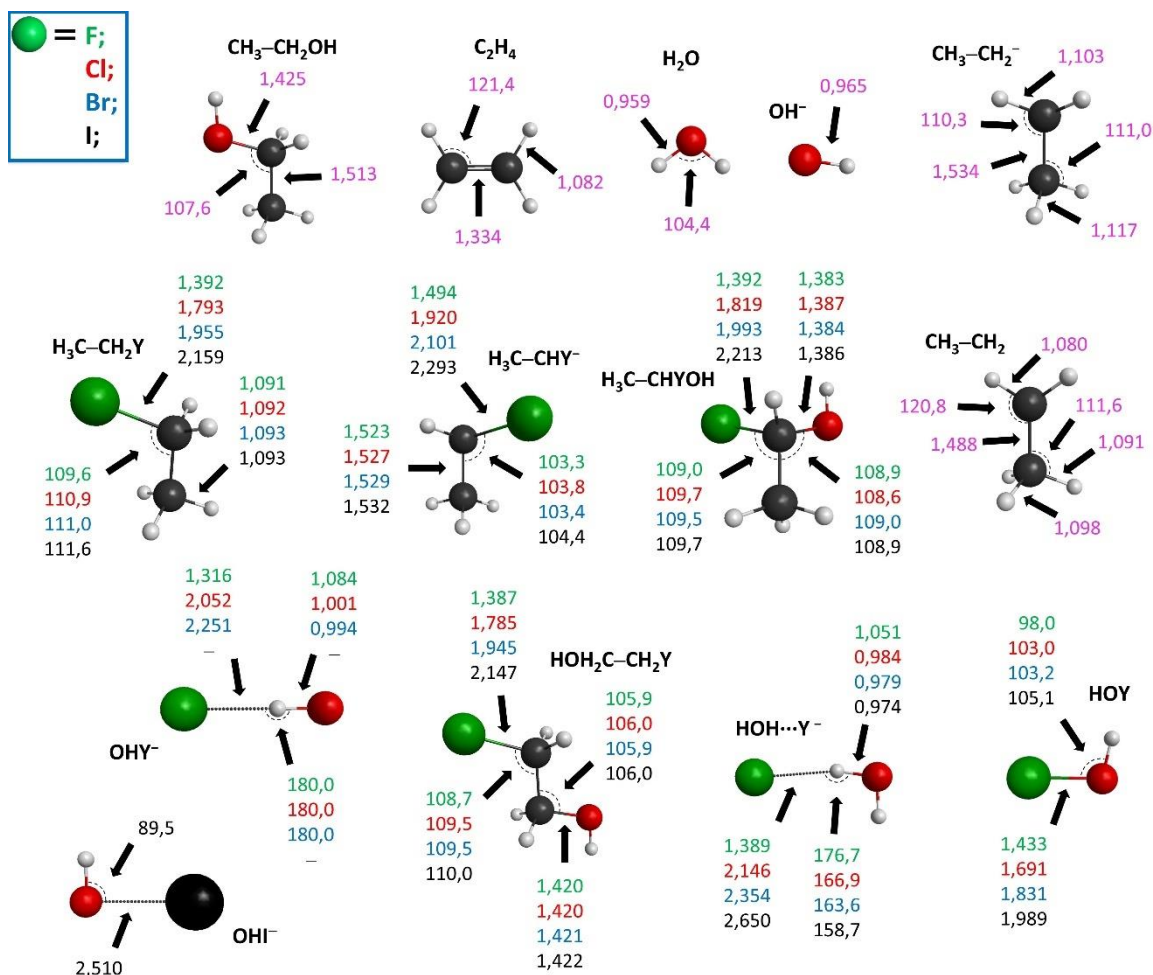


6. ábra: A minimumok és átmeneti állapotok szerkezete a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$Y = \text{F}$, Cl , Br , I] E2 reakcióknak. A kötéshosszaik (Å) és kötésszögeik (fok) a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten számítottuk.

A syn-E2 termékcsatornájánál két ion-dipól komplexet sikerült megtalálnunk, a syn-E2 postMIN1-et és a syn-E2 postMIN2-t, amelyek a termékhez, $\text{Cl}^- \cdots \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$, vezetnek. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció $\text{Cl}^- \cdots \text{HF} + \text{C}_2\text{H}_4$ termékénél a disszociációs energia 23,4 (22,2) kcal/mol, míg a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakciónál az ennek megfelelő érték 14,9 (13,7) kcal/mol. A $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció $\text{Cl}^- \cdots \text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HF}$ komplexének $\text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HF}$ termékké alakulása során a disszociációs energia 15,4 (13,1) kcal/mol, ugyanez a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakciónál az anti-E2 PostMIN esetén 20,4 (17,9) kcal/mol.^{19,20} Ezzel nem áll párhuzamban a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ reakció, mivel a $\text{I}^- \cdots \text{HF} + \text{C}_2\text{H}_4$ és a $\text{I}^- \cdots \text{C}_2\text{H}_4 \cdots \text{HF}$ disszociációs energiája 24,7 és 16,5 kcal/mol,³³ viszont a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ reakcióra a megfelelő értékek 10,7 és 15,4 kcal/mol. A stacionárius pontok szerkezetét illetően a syn-

E2 PostMIN2 komplex C_s szimmetriával rendelkezik, a syn-E2 PostMIN1 és az anti-E2 PostMIN C_1 szimmetriájúak.

A tárgyalt termékcsatornák mellett öt másikat is vizsgáltunk a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ és I] reakciókra: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHY}^-$, $\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHYOH}$, $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$, $\text{OHY}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$ és $\text{HOY} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$ (2. táblázat és 7. ábra).



7. ábra: A reaktánsok és a különböző termékek szerkezete, kötéshosszaik (Å) és a kötésszögek (fok) a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók esetén, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten számítottuk.

Minden esetben a legendotermébb reakciót a $\text{HOY} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$ termék keletkezésénél találhatók. A F, Cl, Br és I halogének legtöbb esetében a $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHY}^-$, $\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHYOH}$ és $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$ csatornák endotermek. Trend állapítható meg a halogének méretének növekedése és az exotermébb jelleg növekedése között. Ez alól kivételt képez a $\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHYOH}$ termék, ahol fordított tendencia figyelhető meg. A reakcióentalpiáknál, az $\text{S}_\text{N}2$ kivételével, az MP2 perturbációs módszer jelentősen nagyobb értékeket adott, mint a CCSD(T)-F12b módszer. Az elérhető kísérleti meghatározással

kapott reakcióentalpiákkal összehasonlítva, 0 K-en, kitűnő megegyezés figyelhető meg, kivéve a $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$ terméket illetően, ahol 2 kcal/mol a különbség. A $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{I}$ termékénél a halogénekénél megfigyelhető tendencia megtörik, ami megkérdőjelezi a kísérleti vagy az elméleti módszerrel kapott *ab initio* energiák pontosságát.

2. táblázat: A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciócsatornáinak a legjobb elérhető kísérleti és az általam számított relatív energiák a különböző szinteken, 0 K esetén.

$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	MP2	CCSD(T)-F12b			ΔZPE^e	Adiab. ^f	Kísérlet ^g
	DZ ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{F}^-$	-20,61	-19,00	-19,07	-19,22	2,19	-17,03	$-17,19 \pm 0,10$
$\text{HOH}\cdots\text{F}^- + \text{C}_2\text{H}_4$	-32,37	-31,81	-32,02	-32,20	-2,00	-34,19	–
$\text{F}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	-5,55	-4,04	-4,29	-4,67	-2,74	-7,40	$-7,81 \pm 0,09$
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHF}^-$	24,54	21,94	22,13	22,22	-2,37	19,85	–
$\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHFOH}$	27,70	20,17	21,41	21,83	-2,13	19,71	–
$\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$	41,64	34,24	35,53	35,93	-2,13	33,80	$31,98 \pm 0,25$
$\text{OHF}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$	48,93	47,08	46,89	46,98	-4,48	42,50	–
$\text{HOF} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$	120,60	114,54	114,39	114,51	-3,18	111,33	$111,66 \pm 0,23$
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	MP2 ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d	ΔZPE^e	Adiab. ^f	Kísérlet ^g
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Cl}^-$	-51,88	-52,84	-53,20	-53,46	3,03	-50,43	$-50,26 \pm 0,08$
$\text{HOH}\cdots\text{Cl}^- + \text{C}_2\text{H}_4$	-51,55	-52,96	-53,47	-53,83	-0,69	-54,52	–
$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	-36,83	-37,89	-38,42	-38,91	-1,89	-40,80	$-40,88 \pm 0,07$
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}^-$	12,63	9,49	9,42	9,43	-1,99	7,44	–
$\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHClOH}$	32,93	26,19	27,55	28,00	-2,43	25,56	–
$\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	40,37	33,10	34,46	34,86	-2,19	32,68	$30,93 \pm 0,15$
$\text{OHCl}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$	32,00	28,58	28,13	28,07	-3,23	24,84	–
$\text{HOCl} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$	84,81	77,47	77,95	78,12	-2,73	75,39	$75,86 \pm 0,22$
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	MP2 ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d	ΔZPE^e	Adiab. ^f	Kísérlet ^g
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	-58,09	-61,59	-61,57	-61,97	3,51	-58,46	$-58,19 \pm 0,08$
$\text{HOH}\cdots\text{Br}^- + \text{C}_2\text{H}_4$	-55,92	-59,67	-59,87	-60,33	-0,30	-60,63	–
$\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	-43,03	-46,63	-46,80	-47,42	-1,42	-48,83	$-48,81 \pm 0,07$
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHBr}^-$	9,33	5,16	5,15	5,15	-1,66	3,49	–
$\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHBrOH}$	33,74	26,98	28,40	28,83	-2,41	26,42	–
$\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$	40,09	32,98	34,31	34,71	-2,16	32,55	$30,43 \pm 0,14$
$\text{OHBr}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$	28,11	22,38	22,24	–	-2,85	19,38 ^h	–
$\text{HOBr} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$	74,88	69,22	69,30	69,41	-2,51	66,89	$67,91 \pm 0,25$
$\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	MP2 ^a	DZ ^b	TZ ^c	QZ ^d	ΔZPE^e	Adiab. ^f	Kísérlet ^g
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{I}^-$	-65,06	-68,93	-69,08	-69,75	3,79	-65,96	$-65,71 \pm 0,13$
$\text{HOH}\cdots\text{I}^- + \text{C}_2\text{H}_4$	-60,87	-64,97	-65,27	-65,94	-0,13	-66,07	–
$\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	-50,01	-53,97	-54,31	-55,20	-1,14	-56,34	$-56,33 \pm 0,12$
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHI}^-$	5,14	0,64	0,51	0,42	-1,57	-1,14	–
$\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHIOH}$	35,29	28,63	30,11	30,55	-2,31	28,25	–
$\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{I}$	39,62	32,55	33,91	34,32	-2,22	32,10	$33,86 \pm 0,61$
$\text{OHI}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$	20,91	16,58	16,34	16,16	-2,52	13,64	–
$\text{HOI} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$	62,13	57,12	56,76	56,82	-2,42	54,40	$55,32 \pm 0,78$

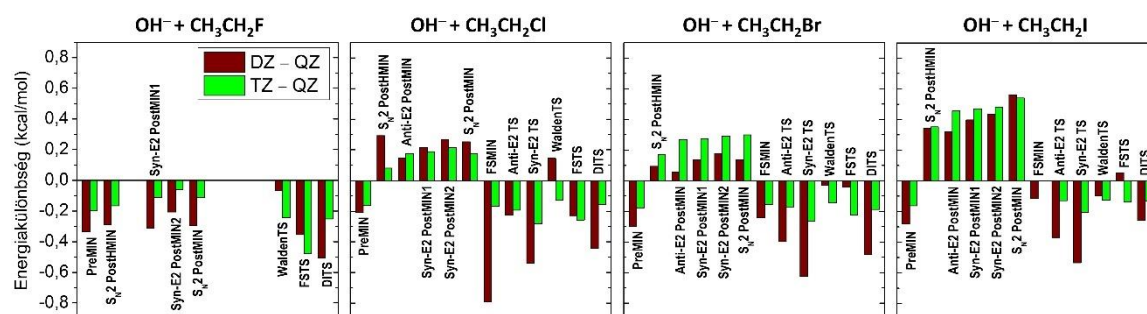
^aMP2/aug-cc-pVDZ. ^bCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ. ^cCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ.

^dCCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ energia a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometrián.

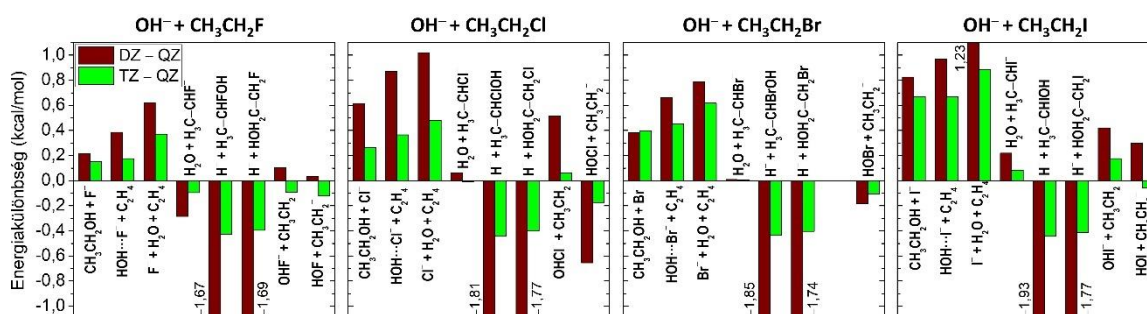
^e $\Delta\text{ZPE}(\text{CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ})$. ^f $\text{QZ} + \Delta\text{ZPE}$. ^gAz *Active Thermochemical Tables (ATcT)* legújabb verziójából származtatott adat. ^h $\text{TZ} + \Delta\text{ZPE}$, mivel ROHF/QZ optimalás nem konvergált 100 lépésben.

6.2. A csatolt klaszter energiák összehasonlítása

A csatolt klaszter módszernél a különböző bázisfüggvényekkel számított energiaérték pontosságáról összehasonlításukkal győződhetünk meg; vagyis vizsgáljuk a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ – CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (DZ–QZ), illetve a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ – CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (TZ–QZ) különbségeket.



8. ábra: A stacionárius pontok relatív energiái közötti különbségek: a CCSD(T)-F12b /aug-cc-pVDZ (DZ), CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (TZ) és a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ (QZ) szintek között a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ és E2 reakciók esetében.



9. ábra: A különböző termékcsatornák reakcióentalpiái közötti különbségek: a CCSD(T)-F12b /aug-cc-pVDZ (DZ), CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ (TZ) és a CCSD(T)-F12b/ aug-cc-pVQZ (QZ) szintek között a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] reakciók esetén.

A CCSD(T)-F12b módszer konvergenciájának tanulmányozása során megállapítható, hogy a megfelelő bázisfüggvénnyel kapott energiaértékek különbségei a $\pm 0,65$ kcal/mol intervallumba esnek (8. ábra). Ez alól kivételt képez a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakciónál az FSMIN, ahol az DZ és QZ energiák eltérése 0,79 kcal/mol. A $\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{YOH}$ és $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$ termékeket illetően nagy különbség van, közel 2 kcal/mol a DZ és QZ reakcióentalpiák között, azonban az F12 módszer alkalmazás hatására a TZ energiánál csökken a különbség és csak 0,4 kcal/mol a változás a QZ energiával összevetve (9. ábra).

Az E2 reakcióentalpiák esetén is megfigyelhetők nagyobb eltérések, főképp a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ reakciónál, ahol 0,89 kcal/mol a különbség a TZ és a QZ entalpiák között. Ehhez hasonlóan nagy különbség figyelhető meg a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [Y = Cl, Br, I] reakciónál a TZ és QZ entalpiák között.¹⁸

A PreMIN, az FSMIN, az anti-E2 PostMIN, a syn-E2 PostMIN1, a syn-E2 PostMIN2, a WaldenTS, az FSTS és a DITS stacionárius pontoknál a ZPE hatása kevesebb, mint ± 1 kcal/mol (1. táblázat). Jelentősebb ZPE korrekció (1,3–4,2 kcal/mol) az $\text{S}_{\text{N}}2$ PostMIN és az $\text{S}_{\text{N}}2$ PostHMIN minimumoknál van. Az anti-E2 TS és a syn-E2 TS átmeneti állapotoknál a ΔZPE –1,8 és –3,1 kcal/mol között van, ezért lehetséges, hogy a WaldenTS energiájánál az anti-E2 TS kisebb energiával rendelkezik. A termékcsatornákat illetően megállapítható, hogy csak az $\text{S}_{\text{N}}2$ csatornák ZPE korrekciói pozitívak, 2,2–3,8 kcal/mol, a többi esetén negatív és kisebb a ΔZPE értéke.

7. Összefoglalás

A munkánk során a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] E2 és $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciók potenciálisenergia-felületét MP2/aug-cc-pVDZ szinten térképeztük fel és ezalatt minden egyes halogén esetén 12 stacionárius pont beazonosítása járt sikerrel, melyből 7 minimum és 5 átmeneti állapot. Ezek szerkezetét MP2/aug-cc-pVDZ, CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ és CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinteken optimalizáltuk, illetve az előbbi két szinten a rezgési frekvenciákat is meghatároztuk. Ezt követően energiaszámítást végeztünk a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ geometriákon CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVQZ szinten. A számított értékek segítségével lehetséges volt a klasszikus és az adiabatikus energiák meghatározása a stacionárius pontoknál, valamint a reakciócsatornák reakcióhőinek vizsgálata is. Ezzel lehetőségünk nyílt a klasszikus energiáknál a ZPE effektus hatásának megvizsgálására. Az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciót illetően a Walden-inverziós, dupla-inverziós és előlről támadásos mechanizmusokat, az E2 reakciónál pedig a syn-E2 és az anti-E2 mechanizmusokat sikerült felderítenünk. Minden halogén esetében hasonlóak a reakcióútvonalak energiasorrendje és az energiaprofilok. Az egyre nagyobb halogén atomok felé haladva a termékek relatív energiái és a gátmagasságok egyre kisebbek, illetve az endoterm jelleg változásában is trend figyelhető meg. A hátulról támadásos szubsztitúció termodinamikailag a legkedvezőbb, amely közel azonos mechanizmussal rendelkezik, mint a $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reakció.^{19,20} A kimeneti csatornában a hidrogénkötéses $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{Y}^-$ globális minimum távozó nukleofil csoportjának disszociációs energiái hasonló trendet mutatnak, mint a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ reakciónál.¹⁸ A hátulról támadásos mechanizmussal szemben, magas energiagáttal rendelkezik az előlről támadásos mechanizmus és nála kisebb energiájú retenciós reakcióút jelentik meg a dupla-inverziós mechanizmusnál. $\text{Y} = \text{I}$ esetén ez az energiagát el is tűnik a $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reakciónál megfigyeltekhez hasonlóan.¹⁸ Az eliminációt illetően, az anti-E2 mechanizmus energiája mindig a syn-E2 mechanizmus energiájánál kisebb.

Az $\text{S}_{\text{N}}2$ és az E2 reakciók mellett vizsgált termékcsatornák ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{CHY}^-$, $\text{H}^- + \text{H}_3\text{C}-\text{CHYOH}$, $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$, $\text{OHY}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2$ és $\text{HOY} + \text{CH}_3\text{CH}_2^-$) reakcióentalpiáit is összehasonlítottuk. A kapott értékek kiváló egyezést mutatnak a kísérletileg meghatározott képződéshőkből számított reakcióhőkkel. Ez alól kivételt képez a $\text{H}^- + \text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Y}$ termékcsatorna esetében kapott reakcióentalpia. A csatornák reakcióhőinek megismerésével meg tudtuk határozni, hogy termodinamikailag a legkedvezőbb reakciócsatorna az $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Y}^-$ termék képződésénél figyelhető meg,

amelynél az adiabatikus energia Y = F esetén $-17,03$ kcal/mol, Cl-nál $-50,43$ kcal/mol, Br-nál $-58,46$ kcal/mol és I-nál $-65,96$ kcal/mol.

Az FSMIN minimumnál a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ szinten kiszámított szerkezettel végeztük a számításokat, melynek oka, hogy a CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVTZ szinten végzett számítás nem konvergált. A számított értékek különbsége, mind az aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVQZ, mind az aug-cc-pVTZ és aug-cc-pVQZ bázisok esetén $\pm 0,65$ kcal/mol közé esik, kivéve a FSMIN esetében, ahol $0,14$ kcal/mol-al meghaladja a DZ–QZ különbsége ezt az értéket.

A $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ [Y = F, Cl, Br, I] E2 és S_N2 reakcióról végzett kutatómunkánk alapját képezheti jövőbeli elméleti és kísérleti kutatásoknak. A TDK dolgozat eredményeit összefoglaló tanulmány publikálásra került a *Physical Chemistry Chemical Physics* folyóiratban.³⁵

Irodalomjegyzék

- ¹P. Walden. Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1896, 29, 133.
- ² C. K. Ingold. Structure and mechanisms in organic chemistry. Ithaca, NY, Cornell University Press 1953.
- ³ I. Szabó, G. Czakó. Revealing a double-inversion mechanism for the $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reaction. *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 5972.
- ⁴ E. van Lenthe, E. J. Baerends és J. G. Snijders. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4597.
- ⁵ M. Mugnai, G. Cardini és V. Schettino. Substitution and elimination reaction of F^- with C_2H_5Cl : an ab initio molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 2540.
- ⁶ A. P. Bento, M. Sloà és M. Bickelhaupt. E2 and S_N2 reactions of $X^- + CH_3CH_2X$ ($X = F, Cl$); an ab initio and DFT benchmark study. *Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 929.
- ⁷ X.-P. Wu, X.-M. Sun, X.G. Wei, Y. Ren, N.-B. Wong és W.-K. Li. Exploring the reactivity trends in the E2 and S_N2 reactions of $X^- + CH_3CH_2Cl$ ($X = F, Cl, Br, HO, HS, HSe, NH_2, PH_2, AsH_2, CH_3, SiH_3, and GeH_3$). *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 1597.
- ⁸ L. Deng, V. Branchadell és T. Ziegler. Potential energy surfaces of the gas-phase S_N2 reactions $X^- + CH_3X = XCH_3 + X^-$ ($X = F, Cl, Br, I$): a comparative study by density functional theory and ab initio methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10645.
- ⁹ J. I. Brauman. Not so simple. *Science.*, 2008, **319**, 168.
- ¹⁰ B. Olasz, I. Szabó és G. Czakó. High-level ab initio potential energy surface and dynamics of the $F^- + CH_3I$ S_N2 and proton-transfer reactions. *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 3164.
- ¹¹ J. M. Gonzales, R. S. Cox, S. T. Brown, W. D. Allen és H. F. Schaefer. Assessment of density functional theory for model S_N2 reactions: $CH_3X + F^-$ ($X = F, Cl, CN, OH, SH, NH_2, PH_2$). *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 11327.
- ¹² L. Sun, K. Song, W. L. Hase, M. Sena és J. M. Riveros. Stationary points for the $OH^- + CH_3F \rightarrow CH_3OH + F^-$ potential energy surface. *Int. J Mass Spectrom. International.*, 2003, **227**, 315.
- ¹³ P. Manikandan, J. Zhang és W. L. Hase. Chemical dynamics simulations of $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ gas-phase S_N2 nucleophilic substitution reactions. Nonstatistical dynamics and nontraditional reaction mechanisms. *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 3061.
- ¹⁴ J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn, R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller és R. Wester. Imaging nucleophilic substitution dynamics, *Science*, 2008, **319**,

183.

- ¹⁵ R. Otto, J. Brox, S. Trippel, M. Stei, T. Best és R. Wester. Single solvent molecules can affect the dynamics of substitution reactions. *Nat. Chem.*, 2012, **4**, 534.
- ¹⁶ J. Xie, S. C. Kohale, W. L. Hase, S. G. Ard, J. J. Melko, N. S. Shuman és A. A. Viggiano. Temperature dependence of the $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{I}$ reaction kinetics. Experimental and simulation studies and atomic-level dynamics. *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 14019.
- ¹⁷ D. A. Tasi, Z. Fábián és G. Czakó. Rethinking the $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{X} = \text{OH}, \text{SH}, \text{CN}, \text{NH}_2, \text{PH}_2$; $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, **21**, 7924.
- ¹⁸ D. A. Tasi, Z. Fábián és G. Czakó. Benchmark ab initio characterization of the inversion and retention pathways of the $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{Y}$ [$\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions. *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 5773.
- ¹⁹ V. Tajti, G. Czakó. Benchmark ab initio characterization of the complex potential energy surface of the $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ reaction. *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 2847.
- ²⁰ G. Czakó, T. Győri, B. Olasz, D. Papp, I. Szabó, V. Tajti, and D. A. Tasi. Benchmark *ab initio* and dynamical characterization of the stationary points of reactive atom + alkene and $\text{S}_{\text{N}}2$ potential energy surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, **22**, 4298.
- ²¹ T. Veszprémi, M. Fehér. A kvantumkémia alapjai és alkalmazása. Budapest, Műszaki Könyvkiadó 2002.
- ²² W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer és J. A. Pople. NY, Wiley, *Molecular Orbital Theory*. 1986.
- ²³ N. S. Ostlund, A. Szabo. Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications Inc New edition 1996.
- ²⁴ C. Møller, M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618.
- ²⁵ H.-J. Werner, T. B. Adler és F. R. Manby. General orbital invariant MP2-F12 theory. *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 164102.
- ²⁶ K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople és M. Head-Gordon. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**, 479.
- ²⁷ T. B. Adler, G. Knizia és H.-J. Werner. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 221106.
- ²⁸ G. Knizia, T. B. Adler és H.-J. Werner. Simplified CCSD(T)-F12 methods: theory and benchmarks. *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054104.
- ²⁹ G. Tasi, I. Mayer. An extension of the virial theorem for general wave functions. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **449**, 221.

- ³⁰ S. F. Boys. Integrals over primitive gaussians. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 1950, **200**, 532.
- ³¹ T. H. Jr. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- ³² H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby és M. Schütz, et al. Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs, see <http://www.molpro.net>.
- ³³ L. Yang, J. Zhang, J. Xie, X. Ma, L. Zhang, C. Zhao és W. L. Hase. Competing E2 and S_N2 mechanisms for the F⁻ + CH₃CH₂I reaction. *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 1078.
- ³⁴ I. Szabó, B. Olasz és G. Czakó. Deciphering front-side complex formation in S_N2 reactions via dynamics mapping. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 2917.
- ³⁵ D. A. Tasi, C. Tokaji és G. Czakó. A benchmark ab initio study of the complex potential energy surfaces of the OH⁻ + CH₃CH₂Y [Y = F, Cl, Br, I] reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, **23**, 13534.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani Tasi Domonkos Attila és Dr. Czakó Gábor témavezetőimnek szakmai segítségükért, türelmükért és kitüntető figyelmükért, amellyel támogattak a TDK dolgozatom elkészítésében.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani Dr. Tóth Ágota tanszékvezetőnek, hogy ezt a TDK dolgozatot megírhattam a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén.