

Doktori értekezés tézisei

**Bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós és
proton-transzfer reakciók dinamikája
globális *ab initio* potenciális
energia felületeken**

Szabó István

Témavezetők:

Dr. Czakó Gábor és Prof. Dr. Császár Attila



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémiai Intézet

Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Dr. Inzelt György

Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori program

Doktori program vezetője: Prof. Dr. Surján Péter

Budapest, 2016

1. Bevezetés

A bimolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_N2), $X^- + CH_3Y \rightarrow XCH_3 + Y^-$ alapvető fontosságú reakció a szerves kémiában. Walden inverziós mechanizmusa során a nukleofil reagens (X^-) hátulról (a távozó csoporttal ellentétes oldalról) alakít ki kötést a központi szén atommal miközben a távozó csoport (Y) és a szén atom közötti kötés felhasad. A folyamat sztereospecifikus, ugyanis a szén atom körüli konfiguráció a termékben (CH_3X) és a reaktánsban (CH_3Y) ellentétes. Ha a reaktánsok relatív sebessége kellően nagy, további reakcióutak is megnyilhatnak, mint például a proton absztrakció, $X^- + CH_3Y \rightarrow CH_2Cl^- + HX$, melynek során proton-transzfer történik a két reagens között.

Az $X^- + CH_3Y$ reakciók Born–Oppenheimer közelítésben értelmezett potenciális energia felületének (*potential energy surface* - PES) elméleti tanulmányozása igen hasznosnak bizonyult a kísérleti eredmények értelmezésében, ilyen például az átmeneti állapotok azonosítása a PES-en, ami kísérletileg a legtöbb esetben nehezen kivitelezhető. Azonban számos példa mutatja, hogy az S_N2 reakciók mechanizmusának felderítéséhez nem elegendő a stacionárius pontok, illetve az ezeket összekötő legkisebb energiájú útvonalak ismerete. Továbbá a legtöbb S_N2 reakció nem követi szigorúan az olyan hagyományos statisztikus modelleket mint az átmeneti állapot elmélet. A reakciók atomi szintű lejátszódásának megértéséhez tehát mindenképpen dinamikai szimulációk alkalmazása javasolt.

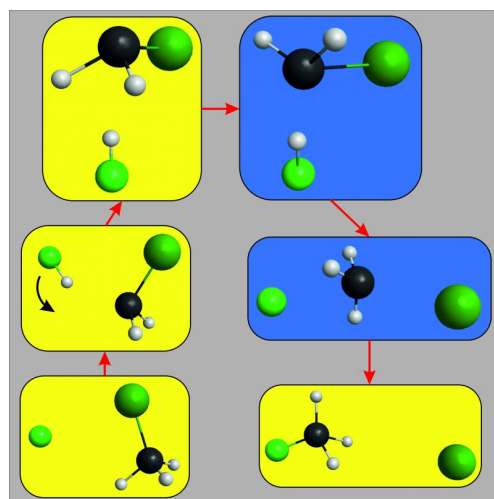
Doktori munkámnak két fő célkitűzése volt: analitikus potenciális energia felületek fejlesztése a $F^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ rendszerekre, valamint a reakciók mechanizmusának vizsgálata az általunk kapott felületeken kváziklasszikus dinamikai szimulációk segítségével. A $F^- + CH_3F$ reakció vizsgálatát több szempont is indokoltá tette. Egyrészt a $F^- + CH_3F$ reakció szubsztitúciós termék csatornája kísérletileg csak körülményesen vizsgálható, másrészt a reakcióra a fejlesztéseinket megelőzően nem végeztek dinamikai szimulációkat. A $F^- + CH_3Cl$ reakcióra vonatkozó dinamikai ismereteink pedig korábban csak egyetlen analitikus PES-re és direkt dinamikai számításokra korlátozódtak. Annak ellenére, hogy a számítások összhangban voltak a kísérleti eredményekkel és számos részletet felfedtek a reakció mögöttes dinamikájára és energetikájára vonatkozóan, az alkalmazott alacsony szintű elektronszerkezet számító módszerek és a dinamikai szimulációk statisztikus bizonytalansága megkérdőjelezi az irodalmi eredmények

megbízhatóságát.

PES fejlesztéseinket gondosan és szisztematikusan elvégzett tesztek előzték meg, hogy megtaláljuk azt a legmagasabb elméleti szintet, amely mellett még hatékonyan elvégezhető a több tízezer energia pont számítása. Az illetett analitikus felületek legfontosabb tulajdonságai: (a) invariánsak az azonos atomok felcserélésére, (b) teljes dimenziósak, vagyis nem tartalmaznak megszorítást egyetlen koordinátára sem és (c) globálisak, mivel adott ütközési energiáig leírják az összes lehetséges termék csatornát.

A kapott felületeken kváziklasszikus dinamikai szimulációkat végeztünk, melynek lényege, hogy az atommagok a klasszikus mechanika Newton törvényeit követve mozognak a PES-en, azonban kvantumos effektusokat is figyelembe veszünk azáltal, hogy a poliatomos reaktánsok kezdeti energiáját a megfelelő kvantumos rendszer adott rezgési-forgási energiájának megfelelően állítjuk be. Hasonlóan a termékeket is állapotszelektíven vizsgáljuk. A reakciók dinamikai paraméterei, mint például a szóródási szög eloszlás, belső energia eloszlás valamint a sztereospecifikus jellemzők több mechanizmus szimultán jelenlétére utalhatnak, melyek aránya nagyban függhet az ütközési energiától, a reaktánsok kezdeti orientációjától és forgási állapotától is. Továbbá a trajektóriák animálása eddig ismeretlen mechanizmusokat is feltárhat. Roland Wester csoportjával (University of Innsbruck, Ausztria) való együttműködésünk kísérleti adatokkal történő összehasonlítást is lehetővé tesz.

A PES jellemzőinek (relatív energiák, szerkezeti paraméterek, harmonikus rezgési frekvenciák és távolható kölcsönhatások) kiváló egyezése a nagy pontosságú *ab initio* értékekkel, valamint a dinamikai szimulációk egyezése a mérésekkel igazolja a számításaink helyességét, ezzel előmozdítva az S_N2 reakciók további mélyreható vizsgálatát.



S_N2 reakciók dupla inverziós mechanizmusa - I. Szabó and G. Czako, *Nat. Commun.* 6, 5972 (2015)

2. Alkalmazott módszerek

Doktori munkám során az *ab initio* nagypontosságú referencia energiák és a PES energiapontjainak számítását a MOLPRO programcsomag segítségével végeztem. A poszt-CCSD(T) *ab initio* számításokhoz az MRCC programcsomagot használtam. A potenciális energia felületek fejlesztéséhez a pontok kiválasztását, illetve a termékek elemzését saját FORTRAN 90 nyelven írt programokkal végeztem. A potenciális energia felületek illesztéséhez, valamint a kváziklasszikus dinamikai szimulációkhoz a csoportunkban kifejlesztett programokat alkalmaztam. Továbbá az eredmények feldolgozásához és vizualizációjához a MATHEMATICA, AWK és MACMOLPLT programokat használtam.

3. Kutatási eredmények

1. Globális potenciális energia felületek fejlesztéséhez különböző *ab initio* elektronszerkezet számító módszerek és báziskészletek hatékonyságát vizsgáltam AE-CCSD(T)-F12b/cc-pCVQZ-F12 szinten számolt nagy pontosságú energiákat használva referenciaként. A $F^- + CH_3F$, $F^- + CH_3Cl$ és $OH^- + CH_3F$ rendszerekre teszteltem különböző standard korrelációs [MP2, CCSD(T)], és explicit korrelált [MP2-F12, CCSD(T)-F12] módszerek, valamint számos kompozit módszer pontosságát különböző korreláció-konzisztens báziskészletekkel. Megvizsgáltam továbbá a törzs elektronok korrelációjának hatását, a skaláris relativisztikus effektusokat, valamint az elektronikus hullámfüggvény multireferencia jellegét is. A tesztekéből levont következtetések útmutatásként szolgálnak nagypontosságú globális PES-ek hatékony fejlesztéséhez.
2. A $F^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ rendszerekre fejlesztettem teljes dimenziós analitikus potenciális energia felületeket, amelyek invariánsak az azonos atomok permutációjára és leírják a közismert Walden inverziós S_N2 reakcióút mellett a retenciós mechanizmusokat és a proton absztrakciós reakció csatornát is. A stacionárius pontok PES-en optimált és a nagy pontosságú *ab initio* módszerrel kapott relatív energiái nagyon jó egyezést mutatnak. Továbbá a stacionárius pontokban számolt szerkezeti paraméterek és rezgési harmonikus frekvenciák is rendkívül jól reprodukálják az *ab initio* értékeket.

3. A PES-eken végzett dinamikai szimulációk minden eddiginél részletesebb betekintést nyújtanak a $F^- + CH_3F$ és $F^- + CH_3Cl$ reakciók dinamikájába. Például, az $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reakció hatáskeresztmetszete jelentősen csökken az ütközési energia növelésével, míg a $F^- + CH_3F$ reakció esetén a hatáskeresztmetszet közel konstans értéket mutat nagy ütközési energiáknál. Alacsony ütközési energiánál a lassú komplexképződéssel járó indirekt mechanizmus, nagyobb ütközési energiánál pedig a direkt visszapattanásos (*rebound*) mechanizmus dominál, míg a direkt lehasításos (*stripping*) mechanizmus nagy ütközési paraméter értékeknél játszik szerepet. A reaktánsok kezdeti orientációja nem befolyásolja a reaktivitást alacsony ütközési energiánál, ezzel szemben magas ütközési energiánál a hátulról támadás valószínűsége jelentősen megnövekszik. A proton-absztrakció hatáskeresztmetszete mindkét rendszer esetén növekszik az ütközési energiával. A C-H nyújtás gerjesztése alig van hatással a szubsztitúciós reakcióra, viszont a proton-absztrakció valószínűségét jelentősen növeli mindkét rendszer esetében.
4. A $F^- + CH_3Cl$ reakcióra végzett szimulációk során felfedeztünk egy eddig ismeretlen retenciós reakció utat, amely a "dupla-inverziós mechanizmus" nevet kapta. A dupla inverzió első lépése egy proton-absztrakció által indukált inverzió egy $FH \cdots CH_2Cl^-$ nyeregponton keresztül, amit a hagyományos Walden inverzió követ. Amennyiben az első inverziót nem követi Walden inverzió, a reaktáns "indukált inverziója" következik be. Később a $F^- + CH_3F$ reakcióra is találtunk a reaktáns konfigurációját megtartó termékeket. Ellentétben a korábban ismert gyors előlről támadásos retenciós mechanizmussal, a dupla inverzió egy lassú indirekt folyamat. A szimulációk rávilágítottak, hogy a dupla inverzió jóval az előlről támadás gátmagassága alatt bekövetkezhet. Továbbá a C-H nyújtás gerjesztése jelentősen növeli a dupla inverzió és az indukált inverzió valószínűségét.
5. A dupla inverziós $XH \cdots CH_2Y^-$ átmeneti állapotot sikerült az összes $X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] halogén kicserélődéses reakcióra beazonosítanunk és elvégeztük az előlről támadásos mechanizmus általánosítását is. Minden X és Y esetén a dupla-inverziós nyeregpont az absztrakciós aszimptota alatt helyezkedik el, továbbá $X = F$ esetén a dupla inverzió

gátmagassága mindig alacsonyabb mint az előlről támadásé.

6. S_N2 reakciók esetén mi vizsgáltuk először a reaktáns "mód-specifikus" forgási gerjesztésének hatását a reaktivitásra. Mindkét $F^- + CH_3Y(v = 0, JK)$ [$Y = F, Cl$] reakció esetén azt találtuk, hogy a poliatomos reaktáns forgási gerjesztése csökkenti az S_N2 reakció valószínűségét, azonban a $F^- + CH_3Cl$ reakció esetén magasabb ütközési energiánál csökken a gátló hatás.
7. A $F^- + CH_3Cl$ reakció termékeinek számított szórási szög és belső energia eloszlása, valamint a direkt mechanizmus részaránya is rendkívül jó egyezést mutat a kísérleti eredményekkel. A $F^- + CH_3Cl$ és $F^- + CH_3I$ S_N2 reakciók összehasonlítása rávilágított a távozó csoport hatásának jelentőségére, ami elsősorban a potenciális energia felületek különbözőségének és nem a távozó csoportok különböző tömegének tudható be.

4. A doktori értekezés alapjául szolgáló publikációk

1. M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, **I. Szabó**, G. Czakó, and R. Wester, Influence of the leaving group on the dynamics of a gas-phase S_N2 reaction, *Nature Chem.* 8, 151 (2016).
2. **I. Szabó** and G. Czakó, Rotational mode specificity in the $F^- + CH_3Y$ [$Y = F$ and Cl] S_N2 reactions, *J. Phys. Chem. A* 119, 12231 (2015).
3. **I. Szabó**, H. Telekes and G. Czakó, Accurate *ab initio* potential energy surface, thermochemistry, and dynamics of the $F^- + CH_3F$ S_N2 and proton-abstraction reactions, *J. Chem. Phys.* 142, 244301 (2015).
4. **I. Szabó** and G. Czakó, Double-inversion mechanisms of the $X^- + CH_3Y$ [$X, Y = F, Cl, Br, I$] S_N2 reactions, *J. Phys. Chem. A* 119, 3134 (2015).
5. **I. Szabó** and G. Czakó, Revealing a double-inversion mechanism for the $F^- + CH_3Cl$ S_N2 reaction, *Nat. Commun.* 6, 5972 (2015).
6. G. Czakó, **I. Szabó** and H. Telekes, On the choice of the *ab initio* level of theory for potential energy surface developments, *J. Phys. Chem. A* 118, 646 (2014).

7. **I. Szabó**, A. G. Császár and G. Czakó, Dynamics of the $F^- + CH_3Cl \rightarrow Cl^- + CH_3F$ S_N2 reaction on a chemically accurate potential energy surface, *Chem. Sci.* 4, 4362 (2013).

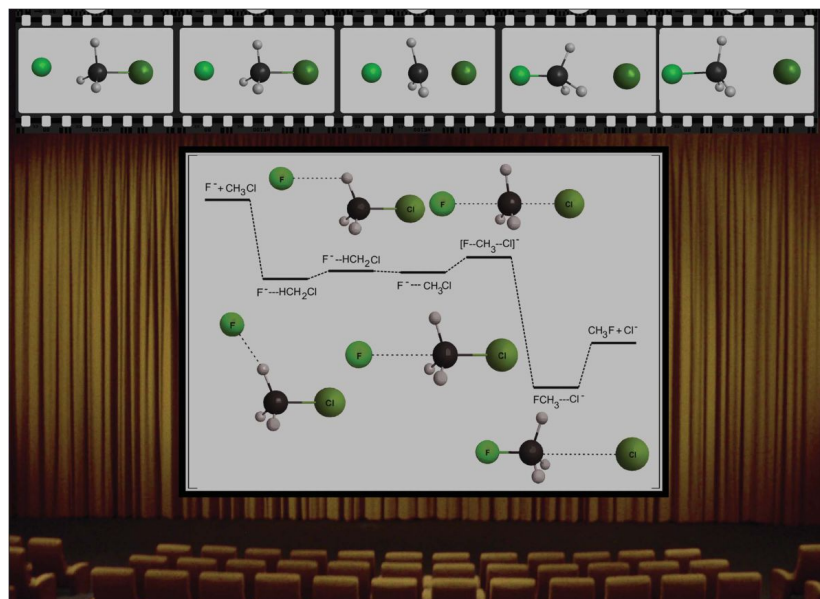
5. A doktori értekezéshez szorosan nem kapcsolódó publikációk

8. A. G. Császár, G. Czakó, T. Furtenbacher, E. Mátyus, C. Fábri, T. Szidarovszky, **I. Szabó**, and J. Sarka, Molekulaszerkezet és dinamika, *Magy. Kém. Foly.* 118, 181 (2012).
9. **I. Szabó**, C. Fábri, G. Czakó, E. Mátyus, and A. G. Császár, Temperature-dependent, effective structures of the $^{14}NH_3$ and $^{14}ND_3$ molecules, *J. Phys. Chem. A* 116(17), 4356 (2012).

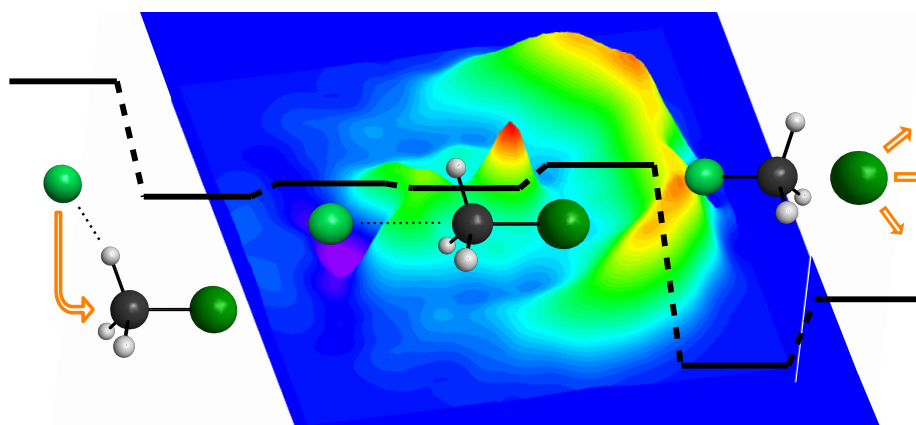
6. Poszterek és előadások

1. **I. Szabó**: Retenciós mechanizmusok a $F^- + CH_3Cl \rightarrow CH_3F + Cl^-$ S_N2 reakcióra, Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsági Ülés, Magyar Tudományos Akadémia, Mátrafüred, 2015
2. M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, **I. Szabó**, G. Czakó, A. Dörfler, T. Michaelsen, J. Meyer, R. Wester: Imaging the influence of the leaving group and of vibrational excitation on S_N2 reactions, XXV Dynamics of Molecular Collisions Meeting, Asilomar, Amerikai Egyesült Államok, 2015
3. **I. Szabó**: Quasiclassical trajectory computations for S_N2 reactions, ExoMol Short Talk, University College London, London, Egyesült Királyság, 2014
4. **I. Szabó**, S. N. Yurchenko, J. Tennyson, A. G. Császár, T. W. Schmidt, G. B. Bacskay: Accurate (ro)vibronic energy levels of the C_2 molecule, High Resolution Molecular Spectroscopy 2013, Budapest

5. S. N. Yurchenko, J. Tennyson, **I. Szabó**, T. W. Schmidt, G. B. Bacskay, A. Stolyarov: High level ab initio study of the electronic interactions between eight lowest electronic states of the C_2 radical, 22nd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy, Prága, Csehország, 2012



A *Chemical Science* folyóirat borítója - I. Szabó, A. G. Császár, and G. Czako, *Chem. Sci.* 4, 4362 (2013)



A távozó csoport hatása az S_N2 reakciók dinamikájára - M. Stei, E. Carrascosa, M. A. Kainz, A. H. Kelkar, J. Meyer, I. Szabó, G. Czako, and R. Wester, *Nature Chem.* 8, 151 (2016)