

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR  
FIZIKAI KÉMIAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI TANSZÉK  
KÉMIA DOKTORI ISKOLA



TAJTI VIKTOR  
DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Ion-molekula reakciók mechanizmusainak azonosítása és  
tanulmányozása elméleti módszerekkel

Témavezető:  
*Dr. Czakó Gábor*  
egyetemi docens

MTA-SZTE Lendület  
Elméleti Reakciódinamika Kutatócsoport

Szeged, 2023

# 1. Bevezetés

Az átlag emberek hétköznapi használati tárgyai is kisebb-nagyobb részben a kémia termékei. Egy-egy természettudományos alap kutatás jelentősége gyakran csak néhány évvel, évtizeddel később mutatkozik meg igazán. A kémiai reakciók minél szabályozottabb lebonyolítása és egy bonyolultabb szintézis esetén a sztereokémiai szelektivitás elérése igen fontos a vegyipar és a gyógyszeripar számára. Azonban a reakciók szabályozásához és sztereoszelektív mechanizmusok feltárásához először meg kell értenünk az egyszerűbb példareakciók mechanizmusait, amire a reakciódinamika adja meg a lehetőséget.

1975-től Schatz és Kuppermann munkásságával kezdődött a kicsi gázfázisú reakciók kvantummechanikai leírása, illetve később a klasszikus/kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszer is megjelent a nagyobb, a kvantumdinamika számára még kihívást jelentő rendszerek dinamikai vizsgálatára. Napjainkra már 10 atomnál is nagyobb rendszerek dinamikai leírása is megoldható a QCT segítségével.

A szerves kémia fontos mechanizmusa a bimolekuláris nukleofil szubsztitúció ( $S_N2$ ), amely tanulmányozása nagy múltra tekint vissza. A szerves kémiai kísérleti vizsgálatok körében alapvetően oldatfázisú reakciókban gondolkodhatunk, viszont az utóbbi néhány évtizedben megjelentek a modern gázfázisú keresztezett ion-molekulanyaláb kísérleti módszerek az innsbrucki Wester-csoportnak köszönhetően, amelyek egyedi ütközések dinamikai vizsgálatát is lehetővé tették.

Ezekkel a kísérleti munkákkal könnyen összevethető a kutatócsoportunk által is alkalmazott QCT-szimulációk eredményei, amelyekkel egyre pontosabb rálátást kaphatunk a gázfázisú reakciók atomi szintű mechanizmusaira. Ion-molekula reakciók esetén az  $S_N2$  reakciókkal versengve pl. protonabsztrakció is megjelenik, illetve a többszénatomos alkil-csoportok esetén a bimolekuláris elimináció is szerepet kaphat. Az  $S_N2$  reakciók Walden-inverziós és előlről támadásos mechanizmusai már jó néhány évtizede ismertek, illetve 2015-ben Szabó István és Czakó Gábor felfedezte az ún. duplainverziós mechanizmust. Az  $S_N2$  reakciók mechanizmusairól még teljesebb képet kaphatunk Jing Xie és William L. Hase 2016-os összefoglaló munkájából.

A Hase-csoport többségében direkt dinamikai szimulációkat alkalmaz a kutatásai során, viszont a mi kutatócsoportunk a nagy pontosságú analitikus potenciálisenergia-felületek (PES) fejlesztésére specializálódott, amiben a világ élvonalában jár.

## 2. Célok

Csoportunk már korábban vizsgálta a  $F^- + CH_3Cl$  reakciót, amely kapcsán pl. a duplainverzió felfedezése is megtörtént. Emiatt nagy érdeklődés övezte a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reakciót is. A stacionárius pontok nagypontosságú feltérképezése mellett külön figyelmet terveztünk szentelni az ún. duplainverziós átmeneti állapot megtalálásának, amely ismeretében a feltételezett duplainverziós útvonal létezése valószínűsíthető.

A rendszer sematikus potenciálisenergia-felületének (PES) ismeretében egy analitikus PES fejlesztését tűztük célul, amely több tízezer trajektóriaszimuláció elvégzését tenné lehetővé a rendszer dinamikájának megismeréséhez. Mivel a Wester-csoport éppen ugyanennek a rendszernek a gázfázisú keresztezett ion-molekulanyaláb kísérletekkel történő vizsgálatát végezte, így fennállt a lehetősége egy elméleti-kísérleti együttműködésnek, ami tovább indokolta a munka prioritását.

A rendszer dinamikájának további megismeréséhez rezgési módspecifikus dinamikai szimulációk elvégzését vettük fontolóra, amelyek eredményei a további kísérleti vizsgálatoknak adhatnak létjogosultságot.

A duplainverzió számos halogenidion + metil-halogenid  $S_N2$  reakció dinamikájában megjelent, viszont a  $F^- + CH_3Cl$  reakcióra javasolt integrálási idő alapján történő azonosítást a  $F^- + CH_3I$  rendszerre nem sikerült megbízhatóan alkalmazni. Ezért egy trajektórián alapuló módszer kidolgozása mellett döntöttem, illetve az inverzió és retenció megkülönböztetésére használt Eckart-transzformáció helyett egy egyszerűbb vektoros módszert is teszteltem a korábban említett két halogenidion + metil-halogenid rendszeren.

A ROBOSURFER programcsomagot a  $F^- + CH_3Br$  reakció segítségével mutatta be Győri Tibor, viszont a kutatás csak a reakció fő termékcsoportjainak integrális hatáskeresztmetszeteire fókuszált a potenciálisenergia-felületek összehasonlításához. Emiatt a legígéretesebbnek tűnő PES III trajektóriák sokkal részletesebb analízise volt a következő célunk a rendszer dinamikájának még pontosabb megértéséhez.

## 3. Módszerek

A stacionárius pontok feltérképezése során az elektronszerkezet-számításokhoz (szerkezetoptimalizálás, harmonikus rezgési frekvenciaszámolás, stb.) a Molpro 2015 programcsomagot alkalmaztam. A legpontosabb eredmények az explicit-korrelált csatolt klaszter és a másodrendű Møller–Plesset perturbációs számításokon alapulnak.

A PES-fejlesztés során az azonos atomok permutációjára invariáns mononómszimmetrizációs megközelítést (MSA) alkalmaztam és a ROBOSURFER programcsomagot, amely automatizált PES-fejlesztést tett lehetővé. A reakciók szimulációi a kvázi-klasszikus trajektória (QCT) módszer segítségével történtek, amely az atommagok mozgását a klasszikus fizika segítségével írja le, viszont a kezdeti állapotot a kvantummechanikai rezgési-forgási szinteknek megfelelően állítja be.

A trajektóriák elemzéséhez saját programot implementáltam FORTRAN90 és C++ nyelveken. A szimulációk fontosabb jellemzői alapján (támadási és szórási szög, rezgési, forgási, translációs és belsőenergia stb.) differenciális hatáskeresztmetszeteket határoztam meg, amelyekből a lejátszódó mechanizmusokra következtethettem.

Az  $S_N2$  inverziós-retenciós mechanizmusok megkülönböztetésére egy egyszerű vektorprojekciós módszert alkalmaztam. A duplainverzió és az előlről támadás megkülönböztetésére egy az átmeneti állapot támadási szögén alapuló módszert alkalmaztam, amelyhez a reakció során elbomló kötés visszafelé követésével találtam meg a keresett szerkezetet. A bimolekuláris elimináció mechanizmusainak megkülönböztetése is egy hasonló módszerrel valósult meg. A termékek rezgési módspecifikus vizsgálatához Eckart-transzformációt és normálmód analízist alkalmaztam.

## 4. Eredmények

**T1.** Elsőként térképeztem fel a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reakció sematikus potenciálisenergia-felületét nagypontosságú *ab initio* módszerek alkalmazásával. Meghatároztam, a korábban még nem ismert ún. duplainverziós átmeneti állapot szerkezetét [1].

Explicit-korrelált MP2-F12 és CCSD(T)-F12b módszerekkel aug-cc-pVDZ és aug-cc-pVTZ bázisok mellett is optimalizáltam a stacionárius pontok szerkezeteit, illetve a *benchmark* eredményeket aug-cc-pVQZ bázissal számoltam és cc-pCVTZ-F12 bázison törzselektron-korrelációs korrekciót is figyelembe vettem. A zéruspontenergia-korrekciót az aug-cc-pVDZ bázis mellett számolt harmonikus rezgési frekvenciákból határoztam meg. Az  $S_N2$  és E2 reakciók feltérképezett stacionárius pontjain túl külön hangsúlyt fordítottam az ún. duplainverziós nyeregpont megtalálására, amellyel igazoltam a duplainverziós reakcióút létjogosultságát. Összehasonlítottam néhány stacionárius pont MP2 és csatolt klaszter módszerrel optimalizált szerkezeteit.

**T2.** Teljes dimenziós potenciálisenergia-felületet fejlesztettem a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reakcióra és kvázi-klasszikus trajektória szimulációk segítségével megvizsgáltam a rendszer dinamikáját. Megmutattam, hogy a termodinamikailag kedvezőbb  $S_N2$  helyett a reakció domináns mechanizmusa az E2 [2].

Potenciálisenergia-felületet fejlesztettünk a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reakcióra explicit-korrelált csatolt klaszter módszerrel kétszeres zeta báziskészlettel (CCSD(T)-F12b/aug-cc-pVDZ), amely explicit-korrelált MP2 módszer mellett további háromszoros zeta báziskorrekciónal lett kiegészítve. A potenciálisenergia-felület 1 kcal/mol hibán belül leírja a rendszer ismert fontosabb stacionárius pontjait. A dinamika vizsgálata során az anti-E2 és a Walden-inverziós  $S_N2$  termékcsatornák bizonyultak a legreaktívabbaknak. A duplainverziós mechanizmusú trajektóriák is megjelentek a PES fejlesztése során, viszont a túl kicsi valószínűségük miatt a jelen reakció esetén kisebb a jelentőségük. A Wester-csoport kísérleti munkájából származó szórásiszög- és kinetikusenergia-eloszlásokkal jó egyezést mutatnak a szimulációs eredmények. A termodinamikailag kedvezőbb  $S_N2$  termékkel szemben az E2 dominanciát mutat, ami a szélesebb reaktív kezdeti támadásiszög-tartománnyal magyarázható.

**T3.** Kiválasztottam négy rezgési normálmódot a reaktánsok gerjesztéséből származó dinamikai hatás vizsgálatára a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reakció esetén. Az  $S_N2$  csatorna a C–Cl kötésnyújtásra, a protonabsztrakció a szimmetrikus  $CH_2$  kötésnyújtásra és az E2 valamint a  $FH \cdots Cl^- +$  etilén csatorna mindkét szimmetrikus C–H kötésnyújtásra mutatott jelentős reaktivitásnövekedést [3].

Az alapállapot mellett megvizsgáltam 4 különböző rezgési normálmód gerjesztésének a hatását a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reakció dinamikájára QCT-szimulációk segítségével. A kiválasztott reaktáns rezgési normálmódok a C–Cl kötésnyújtás, egy  $CH_2$  torzió és a szimmetrikus  $CH_2$  és  $CH_3$  kötésnyújtások. A reaktivitások és a belsőenergia-eloszlások jelentős módspecifikus hatást mutattak. A szubsztitúció leginkább a C–Cl kötésnyújtással, a protonabsztrakció a szimmetrikus  $CH_2$  kötésnyújtással, illetve az eliminációs mechanizmusok és az  $FH \cdots Cl^- +$  etilén termékcsatorna mindkét szimmetrikus C–H kötésnyújtással reaktívabbak lettek. Továbbá az etil-fluorid és az etilén belsőenergia-eloszlásai is jelentős módspecifitást mutattak. A hidrogén-fluorid belsőenergia-, forgási és rezgési eloszlásai nem mutattak jelentős módspecifikus hatást. Továbbá egyik termékcsatorna kezdeti támadási szögére és szórási szögére számolt differenciális hatáskeresztmetszetei sem függtek a rezgési gerjesztéstől.

**T4.** Javaslatot tettem egy vektorprojekciós és egy az átmeneti állapot támadási szögén alapuló módszerre az  $S_N2$  mechanizmusok megkülönböztetéséhez. Bizonyítottam a korábbi publikációkban alkalmazott integrálási idő alapú retenciós mechanizmus-megkülönböztetésnek a helyességét [4].

Bemutattam egy vektorprojekciós módszert, amellyel egyszerűen numerikusan eldönthetjük, hogy egy három vagy négy ligandumos molekula milyen kiralitással képződik. Ezt a módszert az inverziós és retenciós  $S_N2$  mechanizmusok megkülönböztetéséhez alkalmaztam. A duplainverzió és az előlről támadás azonos terméket eredményez, így a megkülönböztetésükre a trajektóriájuk disszociáció előtti utolsó átmeneti állapotának a támadásiszög-eloszlását használtam fel. Ezzel a módszerrel igazoltam, hogy  $F^- + CH_3Cl$  reakcióra alkalmazott integrálási idő alapú megkülönböztetés helyesen működött, illetve  $F^- + CH_3I$  retenciós  $S_N2$  mechanizmusait ez a módszer már képes volt megfelelő megbízhatósággal elkülöníteni. Az átmeneti állapotbeli támadási szögekből képezett eloszlás egy egycsúcsú görbe az előlről támadás gátja alatt és kétcsúcsú felette. Mivel a csúcsok nem fednek át, így kijelölhetünk egy határszöget közöttük, amely elválasztja a csatornákat egymástól. Ezt praktikus okból  $111^\circ$ -nak választottuk.

**T5.** Részletesen elemeztem a  $F^- + CH_3Br$  reakció dinamikáját és figyelmet fordítottam a kisebb valószínűségű termékcsatornákra is. Megállapítottam a retenciós  $S_N2$  mechanizmusok kis valószínűségű jelenlétét [5].

A  $F^- + CH_3Br$  reakció vizsgálata során a korábban már beazonosított két fő mechanizmuson, az  $S_N2$ -n és protonabsztrakción felül további kisebb reaktivitású reakcióutakat is felfedtem. Az  $S_N2$  mechanizmusokat is megkülönböztettem egymástól, illetve az indukált inverzió és  $FH \cdots Br^- + CH_2$  további lehetséges termékcsatornákat is meghatároztam. A két fő reakciócsatornára különböző differenciális hatás keresztmetszeteket is vizsgáltam, amelyek alapján a Walden-inverzió a megszokott direkt visszapattanásos mechanizmussal, míg a protonabsztrakció a direkt lehasításos mechanizmussal valósult meg. A zéruspontenergia-sértés csak a protonabsztrakció esetén jelent meg és mindkét termékmolekulára jelentős mértékű volt. A metil-fluorid rezgési módjai közül a C–F kötésnyújtás mutatott jelentősebb ütközésienergia-függést, ahol az ütközési energia növelésével az eloszlások a kisebb energiák irányába tolódtak el, vagyis egyre hidegebb eloszlási görbéket kaptunk. Az ütközési energia növelése a protonabsztrakció során keletkező hidrogén-fluorid forgási és rezgési gerjesztettségét is fokozta.

## 5. Közlemények listája

### 5.1. Doktori értekezés alapját képező közlemények

- [1] Tajti, V. & Czakó, G. Benchmark *ab initio* characterization of the complex potential energy surface of the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 121. köt., 2847–2854. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b01572> (2017. ápr.)  
 $J_{IF,2017} = 2, 836$
- [2] Meyer, J., Tajti, V., Carrascosa, E., Győri, T., Stei, M., Michaelsen, T., Bastian, B., Czakó, G. & Wester, R. Atomistic dynamics of elimination and nucleophilic substitution disentangled for the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  reaction. *Nature Chemistry* 13. köt., 977–981. old. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00753-8> (2021. aug.)  
 $J_{IF,2021} = 24, 274$   
(az első három szerő megosztott elsőszerző)
- [3] Tajti, V. & Czakó, G. Vibrational mode-specific dynamics of the  $F^- + CH_3CH_2Cl$  multi-channel reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24. köt., 8166–8181. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp00685e> (2022. ápr.)  
 $J_{IF,2021} = 3, 945$
- [4] Papp, P., Tajti, V. & Czakó, G. Numerical separation of the front-side attack and double-inversion retention pathways of  $S_N2$  reactions. *Chemical Physics Letters* 755. köt. 137780. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137780> (2020. szept.)  
 $J_{IF,2020} = 2, 328$
- [5] Tajti, V., Győri, T. & Czakó, G. Detailed quasiclassical dynamics of the  $F^- + CH_3Br$  reaction on an *ab initio* analytical potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 155. köt. 124301. <https://doi.org/10.1063/5.0065209> (2021. szept.)  
 $J_{IF,2021} = 4, 304$

## 5.2. Doktori értekezéshez kapcsolódó közlemények

Czakó, G., Győri, T., Olasz, B., Papp, D., Szabó, I., Tajti, V. & Tasi, D. A. Benchmark *ab initio* and dynamical characterization of the stationary points of reactive atom + alkane and  $S_N2$  potential energy surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22. köt., 4298–4312. old. <https://doi.org/10.1039/c9cp04944d> (2020. febr.)

$J_{IF,2020} = 3, 676$

Papp, D., Tajti, V., Győri, T. & Czakó, G. Theory finally agrees with experiment for the dynamics of the  $Cl + C_2H_6$  reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 11. köt., 4762–4767. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01263> (2020. máj.)

$J_{IF,2020} = 6, 475$

Czakó, G., Győri, T., Papp, D., Tajti, V. & Tasi, D. A. First-principles reaction dynamics beyond six-atom systems. *The Journal of Physical Chemistry A* 125. köt., 2385–2393. old. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c11531> (2021. febr.)

$J_{IF,2021} = 2, 944$

Gruber, B., Tajti, V. & Czakó, G. Full-dimensional automated potential energy surface development and dynamics for the  $OH + C_2H_6$  reaction. *The Journal of Chemical Physics* 157. köt. 074307. <https://doi.org/10.1063/5.0104889> (2022. aug.)

$J_{IF,2021} = 4, 304$

Papp, D., Tajti, V., Avila, G., Mátyus, E. & Czakó, G.  $CH_4 \cdot F^-$  revisited: full-dimensional *ab initio* potential energy surface and variational vibrational states. *Molecular Physics*. <https://doi.org/10.1080/00268976.2022.2113565> (2022. aug.)

$J_{IF,2021} = 1, 937$

Yin, C., Tajti, V. & Czakó, G. Full-dimensional potential energy surface development and dynamics for the  $HBr + C_2H_5 \rightarrow Br(^2P_{3/2}) + C_2H_6$  reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* 24. köt., 24784–24792. old. <https://doi.org/10.1039/d2cp03580d> (2022. okt.)

$J_{IF,2021} = 3, 945$



Nacsa, A. B., Tajti, V. & Czakó, G. Dynamics of the  $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}$  reaction on a high-level *ab initio* analytical potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics* 158. köt. 194306. <https://doi.org/10.1063/5.0151259> (2023. máj.)

$J_{\text{IF},2021} = 4,304$

### 5.3. Közlemények statisztikája

	Disszertáció alapját képező	Összes
Közlemények száma	5	12
Összesített impakt faktor	37,687	65,272

## 6. Konferenciák

KeMoMo-QSAR szimpózium, Szeged, Magyarország, 2018. május 24-25.

Tajti, V. A  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  reakció komplex potenciálisenergia-felületének nagy pontosságú *ab initio* feltérképezése (előadás)

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, Veszprém, Magyarország, 2018. november 8-9.

Tajti, V. és Czakó, G. A  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  reakció komplex potenciálisenergia-felületének nagy pontosságú *ab initio* feltérképezése (előadás)

XXVIII International Symposium on Molecular Beams, Edinburgh, Skócia, 2019. június 23-28.

Tajti, V. és Czakó, G. Accurate *ab initio* thermochemistry, potential energy surface, and dynamics of the  $\text{F}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  reaction (poszter)

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, Online, 2020. november 6.

Tajti, V. és Czakó, G. Ion-molekula reakciók mechanizmusainak tanulmányozása (előadás)

KeMoMo-QSAR szimpózium, Szeged, Magyarország, 2021. szeptember 30. - október 1.

Tajti, V. és Czakó, G. Számítógéppel az ion-molekula reakciók mechanizmusainak nyomában (előadás)

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, Balatonvilágos (online), Magyarország, 2022. május 19-20.

Tajti, V., Győri, T. és Czakó, G. Az elmélet és kísérlet együttműködése: a  $F^- + CH_3CH_2Cl$  szubsztitúciós és eliminációs reakciók versengő dinamikája (előadás)

Gordon Research Conference on Molecular Interactions and Dynamics, Stonehill College, Easton, MA, USA, 2022. július 10-15.

Tajti, V., Győri, T., Papp, P. és Czakó, G. Theoretical investigation and numerical separation of competitive reaction pathways for ion-molecule reactions (poszter)

Nacsa, A. B., Tajti, V. és Czakó, G. Toward the first-principles dynamics of the  $Cl^- + CH_3I$  and  $F^- + CF_3CH_2I$  reactions (poszter)

Győri, T., Tasi, D. A., Tajti, V., Papp, D. és Czakó, G. Towards automated potential energy surface development with Robosurfer and ManyHF (előadás és poszter)

XVI International Workshop on Quantum Reactive Scattering, Balatonföldvár, Magyarország, 2022. szeptember 4-9.

Győri, T., Tasi, D. A., Tajti, V., Papp, D. és Czakó, G. Tools for automated PES development: Robosurfer and ManyHF (előadás)

MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság Ülése, Mátrafüred, Magyarország, 2022. október 21-22.

Győri, T., Tasi, D. A., Tajti, V., Papp, D. és Czakó, G. Towards automated potential energy surface development with Robosurfer and ManyHF (előadás)

MTA Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság Ülése, Mátrafüred, Magyarország, 2022. október 27-28.

Papp, D., Tajti, V., Avila, G., Mátyus, E. és Czakó, G. A  $CH_4 \cdot Ar$  és a  $CH_4 \cdot F^-$  komplexek rezgési dinamikája spektroszkópiailag minőségű potenciálisenergia-felületeken (előadás)

Gruber, B., Tajti, V. és Czakó, G. Az  $OH + C_2H_6$  reakció dinamikája egy automatikusan fejlesztett potenciálisenergia-felületen (előadás)