

Doktori (Ph.D.) Értekezés

Szőri Milán

2008.



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
JGYPK Kémiai Informatika Tanszék

Doktori (Ph.D.) Disszertáció

Telítetlen szénhidrogének gyökös reakcióinak elméleti vizsgálata

Szóri Milán
Ph.D. hallgató

Témavezető: Dr. Viskolcz Béla főiskolai tanár

2008.

*With **HO!** Such bugs and goblins in my life.*
(Hamlet, 2. szin)

Tartalomjegyzék

1.	BEVEZETÉS	1
2.	SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK	5
2.1.	KVANTUMKÉMIAI MÓDSZEREK	5
	2.1.1. <i>Hartree-Fock-Roothaan módszer</i>	5
	2.1.2. <i>Sűrűségfunkcionál elmélet</i>	9
	2.1.3. <i>Møller-Plesset perturbációs módszer (MP2)</i>	12
	2.1.4. <i>Konfigurációs kölcsönhatás módszer (CI)</i>	14
	2.1.5. <i>Kvadratikus konfigurációs kölcsönhatás módszer (QCI)</i>	15
	2.1.6. <i>Csatolt klaszter módszer (CC)</i>	16
2.2.	KOMPOZIT ELJÁRÁSOK	17
	2.2.1. <i>G3MP2B3</i>	18
	2.2.2. <i>G3MP2//BH</i>	19
2.3.	ELEKTRONSÚRÚSÉG ANALÍZISE (AIM)	19
2.4.	SEBESSÉGI ÁLLANDÓ SZÁMÍTÁSA	20
3.	EREDMÉNYEK	22
3.1.	A PROPÉN REAKCIÓJA HIDROXILGYÖKKEL	23
	3.1.1. <i>Allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók</i>	26
	3.1.2. <i>A teljes reakciórendszer vizsgálata</i>	32
3.2.	AZ 1,4-PENTADIÉN REAKCIÓJA HIDROXILGYÖKKEL	47
	3.2.1. <i>A teljes reakciórendszer vizsgálata</i>	48
	3.2.2. <i>Az 1,4-pentadién-3-il gyök vizsgálata</i>	57
3.3.	MONO- ÉS BIALLILGYÖKÖK KÉPZŐDÉSE	64
	3.3.1. <i>Gyökforrások</i>	64
	3.3.2. <i>Komplexek képződése</i>	66
	3.3.3. <i>Átmeneti állapotok</i>	69
	3.3.4. <i>A termodinamikai függvények és a reakciók kinetikájának vizsgálata</i>	73
4.	ÖSSZEFOGLALÓ	80
5.	SUMMARY	84
6.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	88
7.	FÜGGELÉK	89
7.1.	EGYELEKTRON KVANTUMKÉMIAI MODELLEK (BÁZISOK)	89
	7.1.1. <i>Pople-féle bázisrendszer</i>	90
	7.1.2. <i>Dunning korreláció-konzisztens bázisrendszere</i>	92
7.2.	BÁZISFÜGGVÉNYEK FELÉPÜLÉSE	93
8.	IRODALOMJEGYZÉK	96

1. Bevezetés

A gyökök olyan kémiai részecskék, melyeknek eredő elektron spinkvantumszáma nem nulla, azaz párosítatlan elektron(ka)t tartalmaznak [1]. Az ilyen elektronrendszerű szerkezetek létrejötte **általában** energetikailag kedvezőtlen, ezért gyakran reaktívak, könnyen és gyorsan reakcióba lépnek környező részecskékkel (molekulákkal vagy gyökökkel).

Kezdetekben a gyök fogalmán a mai értelemben vett funkciós csoportot értették, ezért célszerű volt megkülönböztetni a molekularészt a reaktív molekulától, innen ered a szabadgyök fogalma. Napjainkra szabadgyök és a gyök fogalmak azonosnak tekinthetők. Érdekességként megjegyzendő, hogy születtek egyéb szabadgyök definíciók is. Például, *Gerhard Herzberg* (1904-1999), Nobel-díjas kémikus javasolta, hogy: „minden átalakuló (kémiaailag instabil) részecskét (atom, molekula vagy ion)” nevezzünk gyöknek [2].

A gyökök kémiája több mint 100 éves múltra tekint vissza. Az első szerves gyököt, trifenil-metilgyököt, 1900-ban az *Moses Gomberg* azonosította [3]. Azóta bebizonyosodott, hogy ezen kémiai részecskék számtalan folyamatban játszanak jelentős szerepet.

Az egyik - mindenki által ismert – szabadgyök szabályozta reakciórendszer az égés, aminek sebessége a körülményektől függően lehet gyors, esetleg még fényjelenség is kísérheti. Oxigén jelenlétében az égési folyamatok kulcsa az, hogy az O_2 molekula alapállapotban triplett ($O_2(^3\Sigma)$), azaz kétszeres gyöknek tekinthető [4]. Ezen párosítatlan elektronok rekombinációja tehető felelőssé az égés gyors, exoterm lejátszódásáért. Az így képződő gyököket - összetételük alapján - oxigéntartalmú szabadgyököknek nevezik (reactive oxygen species, ROS). Ide sorolhatjuk a vízdoldható szuperoxid aniont ($\bullet O_2^-$) és a protonált származékát, a hidroperoxilgyököt ($\bullet OOH$), valamint a hidroxil- ($\bullet OH$), a peroxil- ($RO_2\bullet$) és az alkoxilgyököket ($RO\bullet$) is.

Közülük a hidroxilgyök ($\bullet OH$) a legerősebb oxidálószer. Képletesen fogalmazva, válogatás nélkül képes reagálni minden molekulával, amely a képződésének környezetében van, így élettartalma rövid, ns nagyságrendű [5]. A hidroperoxilgyök ($\bullet OOH$) reaktív intermediéerként a magas hőmérsékletű égési folyamatokban fontos szerepet játszik [4].

Az oxigéntartalmú gyökök (ROS) élő sejtekben is megtalálhatóak. Az organizmusokra kifejtett hatásukat oxidatív stressznek nevezzük [6]. Az oxidatív stressz számtalan bioaktív molekula (membránlipidek, fehérjék és DNS) roncsolódását idézheti elől, mint például a lipidek oxidációját, amely számos patológiás folyamat kiváltója, beleértve az érszűkületet vagy a rákos megbetegedéseket. A lipidperoxidáció során keletkező gyökök, lipid-lipid vagy lipid-fehérje közötti kötések kialakulását vagy a lipidek zsírsavláncának megrövidülését okozhatják. Ez megváltoztathatja a membrán fluiditását kívül egyéb transzport sajátságait, valamint a membránhoz kötött fehérjék mozgékonyosságát és aktivitását is. A élő szervezetek többféleképpen védekeznek ezen káros hatások ellen. Az antioxidánsok (például a C-vitamin és az E-vitamin) szabadgyökökkel gyakran delokalizált elektronrendszerű és ezáltal hosszú élettartalmú gyököket képeznek, melyek fontos szerepet játszanak a gyökös folyamatok letörésében (gyök rekombináció). Amellett, hogy a sejtek különféle antioxidáns hatású molekulát tartalmazó védekező rendszerrel rendelkeznek [7] a káros gyökös folyamatok hatásának csökkentésére, fel is használják ezeket a reakciókat saját anyagainak, például hormonjaiknak felépítésére.

Oxigéntartalmú gyökök kismennyiségben előfordulnak a nagyvárosok levegőjében is, a hidroxil és a hidroperoxil koncentrációja itt nem több mint 10^7 molekula cm^{-3} [8]. Ennek ellenére a hidroxilgyök központi szerepet játszik a légkör antropogén és biogén eredetű illékony szerves vegyületektől (volatile organic compound, VOC) való megtisztulásában. Ezen VOC molekulák lehetnek különböző telítetlen szénhidrogének is, mint például propén vagy pentén [9].

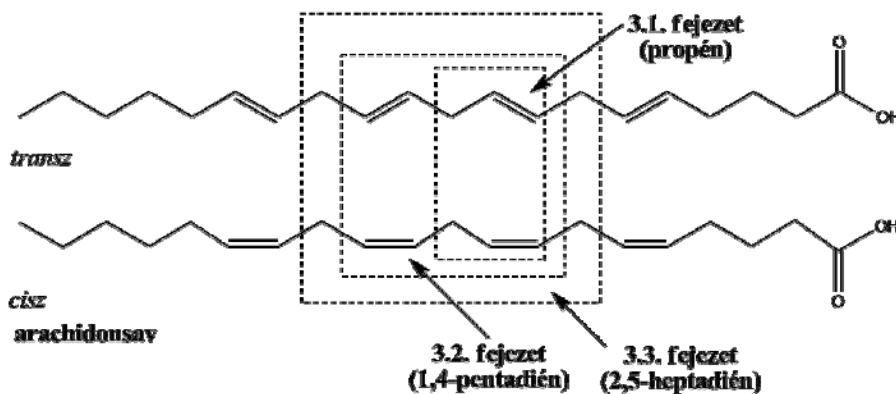
Az alkének hajtó- és tüzelőanyagok komponenseként reagálhatnak hidroxilgyökökkel. A $\text{VOC} + \bullet\text{OH}$ típusú reakciók magas hőmérsékleten mennek végbe, és a képződő termékek is reagálhatnak a ROS részecskékkel. Így ezek a reakciók és termékeik ismerete elengedhetetlen a pontos égési modell felépítéséhez, ezáltal a tüzelőanyagok optimális felhasználáshoz.

A fenti példákon keresztül szerettem volna érzékeltetni, hogy az élet számtalan területére vannak hatással a telítetlen szénhidrogének szabadgyökös reakciói. Ezen folyamatok többnyire gyorsak és rendszerint szerteágazóak. Gyakran kísérletes technikák segítségével ezen folyamatok sebessége mérhetővé válik, de a reakciómechanizmus, a

keletkező termékek, illetve koncentrációjuk csak nehezen határozhatóak meg. A kísérletes munkákkal szimbiózisban, a modern számítástechnika és a kvantumkémia kombinációja lehetőséget nyújt ezeknek a folyamatoknak a részletesebb megismerésére, illetve a kulcsreakciók kiválasztásában és a kísérleti eredmények kiértékelésében.

Dolgozatomat az alkalmazott kvantumkémiai módszerek ismertetésével kezdem (**2.1. fejezet**), majd belőlük felépített összetett, úgynevezett kompozit eljárások (**2.2. fejezet**) kerülnek bemutatásra. A hullámfüggvény Bader-féle analízisét foglaltam össze röviden a **2.3. fejezetben**, ezután a nagynyomású sebességi állandó számítása következik (**2.4. fejezet**).

Az elméleti bevezető után, a következő ábrán látható vizsgált rendszerekre elért eredmények (**3. fejezet**) kerülnek tárgyalásra. A céloom - a telítetlen szénhidrogének gyökös reakcióinak megismerésén túl – az volt, hogy a számítási eredményeimet felhasználva, megkíséreljem értelmezni a membránok többszörösen telítetlen zsírsavláncainak (pl. arachidonsav) nenzimatis oxidációját (**1. ábra**).



1. ábra. A dolgozatban tárgyalt rendszerek.

Először a propén + •OH reakciórendszert mutatom be, ahol a lehetséges kvantumkémiai modellek tesztelésére került sor, az allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók (direkt és indirekt) potenciálfelületeinek részletes vizsgálatán keresztül. Majd a kiválasztott, jól működő kvantumkémiai modell segítségével feltérképeztem a propén + •OH reakciórendszer lehetséges reakciócsatornáit.

A 1,4-pentadién molekula és a hidroxilgyök reakcióját az **3.2.1. fejezet** mutatja be. A hidrogénelvonási reakción kívül, biológiai szempontból is érdekes analógián keresztül a nemterminális addíciós termék (a 4-pentén-2-ol-1-il) továbbalakulása is a

figyelmem középpontjába került. Az 1,4-pentadiénre kapott számítási eredmények segítségével értelmeztem az arachidonsav nemenzimatis lipoxidációját.

Az 1,4-pentadién-3-il gyök, amely az 1,4-pentadiénből történő hidrogénelvonás terméke, a legkisebb aciklusos biallilgyök (**1. ábra**). Képződése, az allilgyökhöz képest további stabilitásnövekedést jelent. Először 1,4-pentadién-3-il gyök három lehetséges izomerje közötti átmeneteket vizsgáltam meg. Az izomerek relatív energiáin kívül, termokémiai sajátosságait jellemeztem és az izomerizációk sebességi állandóinak számítása során további módszertesztelést végeztem; végül a (*Z,Z*)-1,4-pentadién-3-il izomer gyűrűzáródási reakcióját tanulmányoztam.

A 2,5-heptadién molekula az 1,4-pentadién modell kiterjesztéseként (**1. ábra**), alkalmas a monoallil, mind a biallil típusú gyökök képződésének együttes, egy rendszeren belüli vizsgálatához. Ezenkívül a *cisz-transz* izomerek reaktivitása közötti különbség is meghatározható volt. A hidroxilgyökön kívül hidroperoxil-, metil- és izopropilgyöket is vizsgáltuk, mint lehetséges gyökforrásokat. Az alkilgyökös reakciók egyúttal a zsírsavláncok közötti, hidrogénelvonási reakción alapuló gyökcentrum vándorlási sebesség becslésére is szolgáltak.

2. Számítási módszerek

A Schrödinger-egyenlet analitikus megoldása nem lehetséges a hidrogénatomnál nagyobb rendszerek esetére. Ebből következően csak arra nyílik lehetőségünk, hogy az egzakt hullámfüggvényt, illetve az egzakt Hamilton-operátort különböző módon közelítsük. Így szükségesnek bizonyult az egzakt Hamilton-operátor közelítésére N-elektron kvantumkémiai módszerek kidolgozása, illetve az egzakt hullámfüggvény közelítésére az egyelektron kvantumkémiai modellek kifejlesztése. Ebben a fejezetben szó esik a dolgozatban alkalmazott N-elektron módszerekről, illetve a **Függelékben** az egyelektron modellekről.

Továbbá bemutatom, hogy a kvantumkémiai számításokból származó számos információ (például az elektronsűrűség függvény analízise) hogyan használható kémiai reakciók mennyiségi és minőségi leírására.

2.1. Kvantumkémiai módszerek

Ebben az alfejezetben sorba vesszük azon N-elektron kvantumkémiai módszereket [10]. Így szó lesz általánosságban a sűrűségfukcionál módszerről (DFT), illetve két hibrid funkcionálról (B3LYP és BH&HLYP), a Hartree-Fock (HF) és az elektronkorrelációt kezelő, másodrendű Møller-Plesset perturbációs (MP2), konfigurációs kölcsönhatás (CI), kvadratikus konfigurációs kölcsönhatás (QCI), valamint csatolt klaszter (CC) módszerekről. A sűrűségfukcionál módszerek kivételével mindegyik *ab initio* szintű modellek közé sorolandó, mivel nem használnak kísérletekből származó paramétereket, csak egyetemes állandókat.

2.1.1. Hartree-Fock-Roothaan módszer

Az elektron \hat{H}_{el} Hamilton-operátor és a \hat{V}_{NN} mag-mag potenciális operátor általában szétkapcsolható, mivel a \hat{V}_{NN} operátor nincs hatással a normált Ψ Slater determinánsra (nem tartalmaz elektronkoordinátákat), így Hartree-Fock energia felírható a következő formában:

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H}_{el} + \hat{V}_{NN} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{NN} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle + \hat{V}_{NN} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle \quad (1)$$

Az elektron Hamilton-operátor felírható, mint \hat{f}_i egyelektron operátorok és \hat{g}_{ij} kételektron operátorok összege:

$$\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij} \quad (2)$$

Ahol definíció szerint:

$$\hat{f}_i \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (3)$$

$$\hat{g}_{ij} \equiv \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Ahol Z_{α} az α mag töltése, $r_{i\alpha}$ az i -dik elektron az α -dik magtól való távolsága és r_{ij} az i -dik elektron az j -dik elektrontól való távolsága. Zárthéjú rendszerek esetén a Hartree-Fock energia kifejezhető az alábbi formában:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (5)$$

$$H_{ii}^{core} \equiv \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} | \phi_i(1) \rangle \quad (6)$$

Egyelektron Hamilton-operátor:

$$\hat{H}^{core}(1) \equiv \hat{f} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (7)$$

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{21}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \quad \text{Coulomb-integrál} \quad (8)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{21}} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad \text{Kicszerélődési-integrál} \quad (9)$$

A variációs elv segítségével a HF módszer olyan ϕ_i pályát keres, amelyhez tartozó E_{HF} minimális (jobban mondva az első variációja eltűnik). Az eredményes és hatékony optimalizáláshoz célszerű a molekulapályákat (MO) ortonormálnak felvenni.

A Hartree-Fock egyenletek:

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (10)$$

Ahol $\hat{F}(1)$ a (Hartree-) Fock-operátor:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (11)$$

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (12)$$

A $\hat{J}_j(1)$ operátort Coulomb operátornak nevezzük, ami az 1-es elektron és a $|\phi_j(2)|^2$ elektronsűrűség közötti kölcsönhatás potenciális energiáját adja meg. A 2-es szorzó arra utal, hogy a zárthéjú rendszerekben minden térbeli pályán két elektron van ellentétes spinnel. (Az f függvény tetszőleges hullámfüggvény.)

$$\hat{K}_j(1)f(1) = f(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (13)$$

A $\hat{K}_j(1)$ kicserélődési operátornak nincsen egyszerű fizikai interpretációja, a Pauli-féle antiszimmetria-követelményből ered, ami azt jelenti, hogy az elektronok kicserélődésére nézve a hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lenni.

Az energia kifejezését a következő módon kapjuk:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad (14)$$

$$\phi_i^*(1)\hat{F}(1)\phi_i(1) = \phi_i^*(1)\varepsilon_i \phi_i(1) \quad (15)$$

$$\int \phi_i^*(1)\hat{F}(1)\phi_i(1) dv_1 = \varepsilon_i \quad (16)$$

Ha behelyettesítjük a Hartree-Fock-operátor helyére az egyelektron Hamilton-operátort és a Coulomb operátort, valamint kicserélődési operátort, akkor a pályae energiára kapjuk:

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | H^{core}(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum_j [2\langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle] \quad (17)$$

$$\varepsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

Zárthéjú rendszer esetén, $n/2$ betöltött pálya összege:

$$\sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (19)$$

Ahogy az elején felírtuk, az elektron Hartree-Fock energia:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (20)$$

A $\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{core}$ -t kifejezve, E_{HF} kifejezésébe behelyettesítve, kapjuk:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (21)$$

Az egzakt Hamilton-operátor és a hullámfüggvény tartalmazza mind az n db elektron koordinátáját, ezáltal az \hat{F} Fock-operátor függ a sajátfüggvényeitől, amit a kezdetekben

nem ismerünk, így a Hartree-Fock egyenletrendszer iteratív eljárással lehet megoldani. További probléma, hogy a hullámfüggvény matematikai formája nem ismert. *Clement C. J. Roothaan* 1951-ben tett javaslatot arra, hogy ha a ϕ_i pályákat χ_s egyelektron bázisfüggvények lineáris kombinációjaként írjuk fel, akkor lehetőség nyílik pontos SCF (self-consistent field) hullámfüggvények számítására:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (22)$$

Végtelen sok bázisfüggvénnyel lehetne az egzakt ϕ_i -t tetszőleges pontossággal közelíteni, viszont ahhoz, hogy a számolások elvégezhetőek legyenek, b -t véges számnak kell választanunk. Ha b elég nagy és χ_s jól választott, akkor a hiba elhanyagolható lesz.

A bázisfüggvények felépítésének bővebb bemutatását a **Függelék** tartalmazza.

A bázisfüggvények lineárkombinációját Hartree-Fock egyenletbe behelyettesítve:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \hat{F} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (23)$$

Bevezetve az alábbi jelöléseket: $F_{rs} = \langle \chi_s | \hat{F} | \chi_s \rangle$ és $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$, ahol $r=1,2\dots b$ és $s=1,2\dots b$. Majd az egyenletet megszorozva balról χ_r^* -vel, egyoldalra rendezve és a fentebb említett jelöléseket bevezetve, a Hartree-Fock-Roothaan egyenleteket kapjuk:

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (24)$$

Nemtriviális megoldásokra az alábbi szekuláris egyenlet adódik, aminek megoldásai az ε_i pályae energiák:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (25)$$

A HF számítás a MO-kat a megadott bázis függvények lineárkombinációjával becsli. Majd ezekből kiindulási MO-ból a betöltött pályákat használja a Fock-operátor számításához. Megoldva a szekuláris egyenletet, a kiindulási ε_i pályae energiák adódnak. Ezeket a ε_i pályae energiákat felhasználva kiszámítja az egyenleteket a javított együtthatókra, s megadja a javított MO-kat, melyek segítségével számítható a javított Fock-operátor és a pályae energiák. Ez az eljárás annyiszor hajtjuk végre, míg az egymás utáni ciklusban MO együtthatók és energiák nem konvergálnak.

2.1.2. Sűrűségfunkcionál elmélet

Egy n -elektronos molekula elektron hullámfüggvénye $3n$ tér- és n spinkoordinátát tartalmaz. Ezáltal a kapott hullámfüggvény több információt tartalmaz, mint amire feltétlenül szükségünk van, azaz lesznek olyan kifejezések, amelyek nem rendelkeznek közvetlen fizikai interpretációval. Ez vezetett olyan függvény keresésére, amely kevesebb változót tartalmaz, mint a hullámfüggvény, ugyanakkor használható az energia és a többi molekuláris tulajdonság számítására.

Pierre Hohenberg és *Walter Kohn* 1964-ben bizonyította, hogy nemdegenerált alapállapotú molekulák esetén az alapállapothoz tartozó energia és minden más molekuláris elektronsajátság egyértelműen meghatározható az alapállapot elektronsűrűség függvényéből, $\rho_0(x,y,z)$ -ből [11]. (A nulla alsóindex az alapállapotot jelöli.) Az $E_0[\rho_0(x,y,z)]$ alapállapot energiája az elektronsűrűség függvénye, azaz egy funkcionál. A sűrűségfunkcionál módszerek (density functional theory, DFT) segítségével az alapállapotú ρ_0 elektron valószínűségi sűrűségéből kiszámolható az $E_0[\rho_0(x,y,z)]$.

Az elektron Hamilton-operátor:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_j \sum_{i \geq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (26)$$

$$v(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (27)$$

Ahol $v(\vec{r}_i)$ -t az i -dik elektrorra ható külső potenciálnak (external potential) nevezzük, amely függ az i -edik elektron (x_i, y_i, z_i) és a magkoordinátáktól. Az elektron Schrödinger-egyenletet rögzített magokra megoldva, a magok koordinátái nem változói az elektron Schrödinger-egyenletnek, tehát a külső potenciál csak az x_i, y_i, z_i függvénye.

Emellett *Hohenberg* és *Kohn* bizonyította azt is, hogy nemdegenerált alapállapotú rendszerek esetén az elektronsűrűség függvény meghatározza az n elektronszámot és a külső potenciált (egy additív állandótól eltekintve). További előny az, hogy a sűrűségfunkcionálokra alkalmazható a variációs elv, amely kimondja minden $\rho_r(\vec{r})$ próbafüggvény esetén, amely teljesíti minden \vec{r} -re, hogy: $\int \rho_r(\vec{r}) d\vec{r} = n$ és $\rho_r(\vec{r}) \geq 0$, fennáll, hogy: $E_0 \leq E_v[\rho_r]$, ahol:

$$E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc} \quad (28)$$

$$E_0 = E_v[\rho_0], \quad (29)$$

A ρ_0 , az alapállapothoz tartozó valós elektronsűrűség. E_{xc} a kicserélődési-korrelációs energiateg. Általában a kicserélődés hozzájárulása nagyobb, mint a korreláció hatása. Így egy lehetséges stratégia az, hogy kicserélődési funkcionál közelítése helyett a HF (egzakt) kicserélődést használva (E_{XC}^{exact}) csak a Hartree-Fock-ból hiányzó elektronkorrelációt közelítjük sűrűségfunkcionál segítségével (E_C^{KS}):

$$E_{XC} = E_{XC}^{exact} + E_C^{KS} \quad (30)$$

Sajnos, ez a közelítés a kémiai pontosság teljes elvesztésével jár, mivel a Hartree-Fock szintű számításokban (nincsen elektronkorreláció) az átlagos abszolút hiba 330 kJ mol^{-1} , amit a megfelelő korrelációs funkcionál segítségével csak 130 kJ mol^{-1} -ra csökkenthető. Ez különösen kétségbeejtő, ha figyelembe vesszük, hogy a tisztán sűrűségfunkcionál módszerek esetén, ahol a teljes E_{XC} kifejezés empirikus, a számítások abszolút hibája csak $20\text{-}30 \text{ kJ mol}^{-1}$. A probléma megoldására, így a teljes kicserélődési-korrelációs energia-kifejezését kell más alakra hozni, ami felírható egyrészt a következő formula segítségével:

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)h_{XC}\rho(\vec{r}_1;\vec{r}_2)}{\vec{r}_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (31)$$

A E_{XC} másrészt kifejezhető a λ -függő kicserélődési-korrelációs potenciális energia (E_{ncl}^λ) integrálásával is.

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^\lambda d\lambda \quad (32)$$

A E_{ncl}^λ nem más, mint az elektron-elektron kölcsönhatás nem-klasszikus hozzájárulása. A λ szerinti integrálás adja a kinetikus energiát az E_{XC} kifejezésébe. A $\lambda = 0$ megfeleltethető elektron-elektron kölcsönhatás nélküli rendszernek azaz, amikor csak kicserélődési tagból áll az energia-kifejezés (nincs elektronkorreláció), amit ebben az esetben egzaktul ismerünk. Míg a $\lambda = 1$ esetében teljesen kölcsönható rendszerről beszélünk, azaz mind kicserélődésnek mind a korrelációnak van energiahozzájárulása, amire jó közelítések állnak rendelkezésre. Az egyedül probléma, hogy a E_{ncl}^λ λ -függése nem ismert. Azonban

ha feltételezzük, hogy E_{ncl}^λ lineáris függvénye a λ -nak, akkor E_{xc} a következő módon számítható:

$$E_{xc}^{HH} = \frac{1}{2} E_{xc}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{xc}^{\lambda=1}. \quad (33)$$

LDA (local density approximation) kicserélődés-korrelációs sűrűségfunkcionált használva $E_{ncl}^{\lambda=0}$ kifejezésében, az egzakt kicserélődés és kicserélődés-korrelációs sűrűségfunkcionálok úgynevezett „half-and-half” kombinációját eredményezi. Erre a funkcionálra, az átlagos abszolút hiba 27 kJ mol^{-1} adódott a referenciaként használt atomizációs energiák (G2 adatbázis) esetén.

Becke a hiba további csökkentése érdekében három paraméter (a , b és c) segítségével súlyozta a különböző energiakomponenseket:

$$E_{xc}^{B3} = E_x^{LSD} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_x^{LSD}) + bE_x^{B88} + cE_c^{PW91} + E_c^{LSD} \quad (34)$$

Az első paraméter (a) a egzakt kicserélődés, míg a b és a c együttható a kicserélődési és a korrelációs gradiens korrekciói. A paramétereket úgy illesztette, hogy a lehető legnagyobb pontossággal reprodukálja G2 atomizációs és ionizációs energiákat ($a=0,20$; $b=0,72$ és $c=0,81$) [12]. Ez a háromparaméteres illesztés $4\text{-}8 \text{ kJ mol}^{-1}$ körülire csökkentette az átlagos abszolút hibát G2 referenciaenergiák esetén, ezzel megközelítve a kitűzött kémiai pontosságot (8 kJ mol^{-1}). Fontos azonban megjegyezni, hogy a , b és c paraméterek pontosan a G2 kísérleti értékekre történő illesztésével lettek meghatározva, azaz semmilyen biztosíték nincs arra, hogy ez a jó teljesítőképességét megőrzi a G2 kívüli minden más esetben is.

Az olyan funkcionálokat, amelyek az egzakt kicserélődési tagot valamilyen arányban tartalmazzak (DFT/HF) hibrid funkcionáloknak nevezzük, hiszen átmenetet képeznek a tisztán sűrűségfunkcionál kicserélődési tagot és az egzakt Hartree-Fock kicserélődést tartalmazó módszerek között.

Jelenleg a legnépszerűbb hibrid funkcionál a *Stephens* és munkatársai által javasolt B3LYP [13,14] funkcionál. Az eredetileg *Becke* által közölt E_{xc}^{B3} kifejezést módosították oly módon, hogy a PW91 korrelációs funkcionált LYP-re cserélték. A három paraméter közvetlenül *Becke* eredeti közléséből vették. Így a B3LYP kicserélődési-korrelációs energia-kifejezés:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LSD} + a(E_{xc}^{\lambda=0} - E_x^{LSD}) + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c)E_c^{LSD}. \quad (35)$$

Az így kapott funkcionál abszolút hibája kevesebb, mint 8 kJ mol^{-1} -nak bizonyult a G2 referencia adatokra nézve. A módszer népszerűségét annak köszönheti, hogy meglepően jó teljesítőképességét megőrizte számos, nem a G2 adatokhoz kötődő számítások esetén is [15].

Számos próbálkozás történt a B3LYP hibrid funkcionál mintájára új funkcionálok kifejlesztésére. Az egyik ilyen elterjedt változata a half-and-half funkcionál (BH&HLYP), amely esetén az a és a b értéket 0,5-re módosították, így az energia-kifejezés a következő:

$$E_{XC}^{BH\&HLYP} = 0.5E_{XC}^{LSD} + 0.5E_X^{HF} + 0.5\Delta E_X^{B88} + 0.5E_C^{LYP}. \quad (36)$$

2.1.3. Møller-Plesset perturbációs módszer (MP2)

Christian Møller és *Milton S. Plesset* már 1934-ban javasolta a molekulák és az atomok elektronkorrelációjának perturbációs kezelését [16], ahol a perturbálatlan hullámfüggvény a Hartree-Fock hullámfüggvény. Habár csak az 1970-es években lett implementálva, de ezt a perturbációs elméletet tiszteletükre Møller-Plesset perturbációs módszernek nevezték el. Zárthéjú alapállapotú molekulák esetén a tárgyalásmód az alábbi. A Hartree-Fock egyenletekben a ϕ_i térpályák helyett u_i spinpályákat alkalmazva, kapjuk:

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i \quad (37)$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (38)$$

Ahol a $\hat{j}_j(m)$ és $\hat{k}_j(m)$ operátorok hasonlóan a Hartree-Fock módszerhez a Coulomb és a kicserélődési operátorok. Ebben a felírásban a térpályák helyett spinpályák szerepelnek az egyenletben, s így az összegzés is az elektronok spinkoordinátái szerint történik. A perturbálatlan Hamilton-operátort az egyelektron Fock-operátorok összege adja:

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m) \quad (39)$$

Az alapállapotú Φ_0 Hartree-Fock hullámfüggvény a spinpályák Slater determinánisa.

Mivel Φ_0 sajátfüggvénye \hat{H}^0 Hamilton-operátornak, így:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0 \quad (40)$$

A \hat{H}^0 sajátfüggvényei a nulladrendű (perturbálatlan) HF hullámfüggvények. Az n legalacsonyabb energiájú betöltött spinpálya mellett az atompályák lineárkominációja további, úgynevezett virtuális (nem betöltött) pályát is előállít. Jelöljük $\phi_s^{(0)}$ -el a perturbálatlan függvényt és vezessük be a következő jelölésrendszert. Jelölje $i, j, k, l \dots$ a betöltött spinpályákat, míg az $a, b, c, d \dots$ a betöltetleneket, illetve Φ_i^a jelölje azt a hullámfüggvényt, amelynél az u_i betöltött pályát kicseréltük u_a betöltetlen pályára. Értelemszerűen, Φ_{ij}^{ab} , jelenti azt a Φ_0 -t, amelynél két benemtöltött pályát használunk két betöltött helyett.

Az egzakt elektron Hamilton-operátor és a perturbálatlan \hat{H}^0 operátor különbsége a \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \quad (41)$$

Az alapállapot energiájának elsőrendű korrekciója:

$$E_0^{(1)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{H}' | \phi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \quad (42)$$

Az energiára kapjuk, hogy:

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \phi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = E_{HF} \quad (43)$$

Mivel a $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ a Φ_0 a variációs integrálja így a kifejezés nem lesz más, mint a Hartree-Fock energia. A másodrendű energiakorrekciót, amely már javít a Hartree-Fock energián, a következő formula adja meg:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \phi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(1)}} \quad (44)$$

A kétszeresen gerjesztett Φ_{ij}^{ab} függvény a $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^n \hat{f}(m)$ egy sajátfüggvénye. A perturbálatlan hullámfüggvény sajátértékétől a perturbált sajátérték csupán csak annyiban tér el, hogy a ε_i és ε_j helyett ε_a és ε_b szerepel. Ezáltal:

$$E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (45)$$

Ha n az elektronok száma, akkor:

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=i+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (46)$$

$$\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle \equiv \iint u_a^*(1)u_b^*(2)r_{12}^{-1}u_i(1)u_j(2)d\tau_1d\tau_2 \quad (47)$$

Az ilyen számításokat MP2-vel jelöljük, ahol a 2-es szám a másodrendű energiakorrekcióra utal. Az MP2 perturbációs kvantumkémiai modellnél számolható az analitikus energiagradiens, illetve könnyen számolhatók az MP2 rezgési frekvenciák.

A MP2 hatékony kvantumkémiai módszer és jó eredményeket szolgáltat a molekulasajátságokra, így vált az MP2 a legelterjedtebben használt korrelációs módszeré, a DFT módszerek mellett. Azonban megjegyzendő, hogy számos nyílthéjú rendszer esetén az MP2 módszer anomáliás geometriákat is eredményezhet.

2.1.4. Konfigurációs kölcsönhatás módszer (CI)

A teljes konfigurációs kölcsönhatás (full-CI, FCI) módszer a HF módszer megoldásakor kapott, az adott AO bázison értelmezett betöltött és üres molekulapályákból indul ki. Az egzakt hullámfüggvénynek ugyanúgy antiszimmetrikusnak kell lennie, mint a HF hullámfüggvénynek, így a HF pályákból képzett Slater determinánsok lineáris kombinációja segítségével kifejezhető. A determinánsokat úgy képzik, hogy a betöltött pályákat minden lehetséges módon virtuális pályákkal helyettesítik (gerjesztett állapotok), ezután a variációs elv segítségével meghatározzák a determinánsok legmélyebb energiát adó kombinációját.

A teljes CI egyelőre csak kis molekulákra és kis bázisokra lehetséges, ezért limitált CI-számításokat végeznek, amelynek legelterjedtebben használt formája a CISD. A CISD csak egyszeres (Single) és kétszeres (Double) gerjesztéseket tartalmaz. Ezenkívül a frozen core (FC) közelítést is gyakran alkalmazzák, ahol a törzselektronok az elektronkorrelációs számításból kimaradnak.

A limitált CI számításoknak (pl. CISD) van egy komoly hátránya, mégpedig hogy a nem méret konzisztensek. Ezen azt értjük, hogy a végtelen távolságba lévő molekulák számított teljes energiája nem megegyezik meg a külön-külön számított molekulák teljes energiájának összegével. Ez úgy is megfogalmazható, hogy két fragmens CISD hullámfüggvényének szorzata nem CISD hullámfüggvény, mivel tartalmaz háromszoros

és négyszeres gerjesztéseket. Meg kell viszont jegyezni, hogy a full CI-modell méretkonzisztens, ugyanúgy, mint a HF-számítások.

2.1.5. Kvadratikus konfigurációs kölcsönhatás módszer (QCI)

A CISD méret-inkonzisztencia problémájának megoldására *John A. Pople* és *Martin Head-Gordon* fejlesztették ki az ún. kvadratikus CI (QCI) módszert [17], amely a CI és a később bemutatandó CC módszerek közötti átmenetet jelenti. Ebben a módszerben a méret inkonzisztencia problémáját a gerjesztő operátorokat kiegészítették azok kvadratikus kifejezéseivel. A korrelációs energiahozzájárulásait ekkor a következőképpen kaphatjuk meg:

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \hat{T}_2 \Psi_0 \right. \right\rangle = E_{korr} \quad (48)$$

$$\left\langle \Psi_i^a \left| \bar{H} \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 \right) \Psi_0 \right. \right\rangle = a_i^a E_{korr} \quad (49)$$

$$\left\langle \Psi_{ij}^{ab} \left| \bar{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Psi_0 \right. \right\rangle = a_{ij}^{ab} E_{korr} \quad (50)$$

Melyben, Ψ_0 az alapállapotú HF determináns hullámfüggvény, Ψ_i^a, Ψ_{ij}^{ab} az egyszeresen és kétszeresen gerjesztett determinánsok, a_i^a, a_{ij}^{ab} koeficienssek a meghatározandó paraméterek, melyek megadják az egyes konfigurációk hozzájárulását az energiához:

$$\bar{H} = \hat{H} - E_{HF} \quad (51)$$

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} a_i^a \hat{t}_i^a \quad (52)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab} \quad (53)$$

Ahol, \hat{t}_i^a és \hat{t}_{ij}^{ab} az egyszeres és kétszeres kicserélődési operátor, E_{HF} a HF energia. Abban az esetben, ha csak szingulett és dublett gerjesztéseket vettünk figyelembe. Ekkor a módszert QCISD módszernek nevezzük. Ha a háromszoros gerjesztéseket is figyelembe vesszük, akkor a következő egyenletekkel kell számolnunk:

$$\left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \hat{T}_2 \Psi_0 \right. \right\rangle = E_{korr} \quad (54)$$

$$\left\langle \Psi_i^a \left| \bar{H} \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \right) \Psi_0 \right. \right\rangle = a_i^a E_{korr} \quad (55)$$

$$\left\langle \Psi_{ij}^{ab} \left| \bar{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \Psi_0 \right. \right\rangle = a_{ij}^{ab} E_{korr} \quad (56)$$

$$\left\langle \Psi_{ijk}^{abc} \left| \bar{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_2 / \hat{T}_3 \right) \Psi_0 \right. \right\rangle = a_{ijk}^{abc} E_{korr} \quad (57)$$

Ekkor a módszer neve: QCISDT. A háromszoros gerjesztésekkel való számolás már jelentősen megnöveli a gépidőt, hiszen ezek az egyenletrendszerek nem lineárisak, s megoldásuk csak iteratív módon lehetséges. Ezért már a harmadrendű korrekcióból származó energiahozzájárulást inkább perturbációként számolják, amit QCISD(T) jelölünk. A QCISD(T) módszer a korrelációs energiát 95%-os pontossággal képes becsülni. A QCISD(T) módszer mutatkozik az egyik legpontosabb és még hatékonyan számítható kvantumkémiai modellnek.

A QCISD pontos molekulageometriát, rezgési frekvenciát és energiát adó robusztus módszer, viszont a jó teljesítőképességéhez jó minőségű bázisra is szükség van.

2.1.6. Csatolt klaszter módszer (CC)

Jiří Čížek [18] nevéhez fűződik az elektronkorreláció kezelésére szolgáló csatolt klaszter módszerek kifejlesztése. A csatolt klaszter elmélet alapegyenlete:

$$\varphi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (58)$$

Ahol az φ egzakt nemrelativisztikus alapállapotú molekuláris elektron hullámfüggvény, Φ_0 , a normált alapállapotú Hartree-Fock hullámfüggvény. Az $e^{\hat{T}}$ operátort az alábbi Taylor-sorral definiáljuk:

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (59)$$

Amiben a \hat{T} a klaszter operátor, amit \hat{T}_i gerjesztési operátorok összegeként írható fel:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (60)$$

A \hat{T}_1 és \hat{T}_2 egy-, illetve a kétrészecske gerjesztési operátor. Ennek segítségével felírható:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a \quad (61)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (62)$$

A Φ_i^a egy egyszeresen gerjesztett Slater determináns, amit úgy kapunk, hogy a betöltött u_i spinpályát az u_a virtuális spinpályára cseréljük. A t_i^a egy numerikus együttható úgynevezett amplitúdó. A \hat{T}_1 egyrészesecske gerjesztési operátor a Slater determinánst egy lehetséges egyszeresen gerjesztett Slater determinánssá alakítja. Ugyanígy jár el a \hat{T}_2 két-részesecske gerjesztési operátor is, a betöltött u_i és u_j spinpályákat lecserélik az u_a , u_b virtuális spinpályákra és így állítja elő a kétszeresen gerjesztett Φ_{ij}^{ab} Slater determinánst. A t_{ij}^{ab} numerikus együtthatót ugyanúgy a CC alapegyenletéből lehet meghatározni, hasonlóan a t_i^a -hez.

A CC számítások célja a $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc} \dots$ együtthatók meghatározása (minden i, j, k, \dots illetve a, b, c , esetén) egy nemlineáris egyenletrendszer segítségével. Ha ezek az amplitúdók ismertek, akkor a φ is megadható. A CC módszer esetén is két közelítést szoktunk alkalmazni. Egyrészt, hasonlóan a HF módszerhez végtelen bázis helyett bázisfüggvényeket alkalmazunk, másrészt csak véges számú virtuális pályát használunk a gerjesztett determinánsok előállításakor, azaz a sorfejtést megszakítjuk.

A csatolt klaszter módszernek azon közelítését, ahol csak a \hat{T}_2 -t használjuk, csak a kétszeres gerjesztéseket figyelembe vevő csatolt klaszter (Coupled-Cluster Doubles, CCD) módszernek nevezzük. Míg ha \hat{T}_2 mellett \hat{T}_1 -t is figyelembe vesszük, akkor az egyszeres és a kétszeres gerjesztéseket is figyelembe vevő csatolt klaszter számításnak (CCSD, Coupled-Cluster Singles and Doubles) nevezzük.

Hasonlóan a QCI-hez, a háromszoros gerjesztéseket a csatolt klaszter módszer esetén is perturbatíván szokták figyelembe venni, ekkor CCSD(T) módszerről beszélünk.

2.2. Kompozit eljárások

Habár alacsonyabb szintűnek mondott *ab initio* eljárások, mint a HF és az MP2, mind pedig a DFT módszerek már általában elfogadható pontosságú geometriát adnak, de sajnos többnyire az általuk adott energiaértékek pontossága nem kielégítő, esetenként

csak tájékoztató jellegűek. Ezzel szemben a magasszintű *ab initio* számítások - mint a CCSD, QCISD, illetve ezek a triplettet is perturbációval figyelembevevő CCSD(T) és QCISD(T) változataik – „nagyon drágán” szolgáltatják az egyensúlyi (vagy optimált aktivált komplexhez tartozó) geometriát, illetve a termokémiai számolásokhoz nélkülözhetetlen frekvenciaszámolásokat. A problémát (és a számítási időt) tovább növeli, hogy már a CCSD, illetve a QCISD módszerek esetén is csak numerikus deriváltak állnak rendelkezésünkre harmonikus frekvenciaszámításhoz. Ezen problémák kiküszöbölésére születtek a kompozit eljárások, amelyek alapvetően alacsony, de kielégítő pontosságú geometriát és frekvenciát (amelyet többnyire egy kísérleti adatsorhoz skálázottan) tartalmaznak, és ezen geometrián különböző bázisok és módszerek szisztematikus kombinációjával energiaszámolásokat végeznek. Manapság a CBS (Complete Basis Set) és a Gaussian-*n* ($n \leq 4$) család CBS-4M, CBS-APNO, illetve a G3, G3MP2 és a G3MP2B3 kompozit eljárásai a legnépszerűbbek. A munkám során a G3MP2B3, illetve ennek egy módosított változatával (G3MP2//BH) dolgoztam, így ezeket mutatom be részletesen.

2.2.1. G3MP2B3

A korábbi kompozit módszerrel történő számítások [G3(MP2)] elemzése során kiderült, hogy habár sok esetben a séma kielégítően reprodukálta a kísérleti értékeket, viszont egyes esetekben az MP2/6-31G(d) geometria nem realisztikus és ennek köszönhetően pontatlan lesz a módszer. Ez különösen igaznak bizonyult egyes nyílthéjú rendszerek vizsgálatánál (pl.: $O_2(^3\Sigma)$) [19]. A G3MP2B3 modell a G3(MP2) modell [20] módosításával *Krishnan Raghavachari* és munkatársai dolgozták ki [21], melyben a MP2(full)/6-31G(d) geometriát és a skálázott HF/6-31G(d) frekvenciát ($f=0,8929$) cserélték le az általában kielégítő pontosságú és ezáltal népszerű B3LYP/6-31G(d) geometriára és skálázott frekvenciára ($f=0,96$). Ezt a modellt is tartalmaz illesztett paramétereket (molekulák esetén $A=10,041$ millihartree és $B=4,995$ millihartree, illetve atomokra $A=10,188$ millihartree és $B=2,323$ millihartree). Atomok számolása esetén spin-pálya korrekciót ($E(SO)$) is figyelembe vették. Az illesztéseket egy 299, jól ismert, kísérleti energiaértéket tartalmazó (G2/97) adatbázisra végezték. Az energia becslésére a G3(MP2) sémával megegyező, három energiaszámolást javasoltak: MP2(FC)/6-31G(d),

QCISD(T,FC)/6-31G(d), illetve a MP2(FC)/G3MP2Large. A G3MP2Large bázis nem más, mint a 6-311G(3df,2p) bázis módosítása, ahol az első periódus atomjai további 2df, addig a második periódus atomjai 3d2f polarizációs függvényeket adtak. Továbbá a semleges atomokra optimált, új, 6-311G egyelektron bázisfüggvényt kapott a S, Cl és az Ar atom. Végül a G3MP2B3 energia-kifejezés:

$$E_0[\text{G3MP2B3}] = E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] + E[\text{MP2/G3MP2large}] - E[\text{MP2/6-31G(d)}] + E(\text{SO}) + E(\text{HLC}) + E(\text{ZPE}) \quad (63)$$

Ahol az $E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}]$, $E[\text{MP2/G3MP2large}]$ és az $E[\text{MP2/6-31G(d)}]$ kifejezések a B3LYP/6-31G(d) optimált geometriára történt QCISD(T)/6-31G(d), MP2/G3MP2large és MP2/6-31G(d) energiaszámolások értékei. Az $E(\text{HLC})$ a magasszintű korrekciós tag (high level correction) a már említett paramétereiből számolható a következő módon:

$$E(\text{HLC}) = -An_\beta - B(n_\alpha - n_\beta), \text{ ahol } n_\alpha \geq n_\beta. \quad (64)$$

n_α és n_β jelöli az α és β spinű vegyérték-elektronok számát. Az $E(\text{ZPE})$ pedig a 0,96-tal skálázott, B3LYP/6-31G(d) szinten számolt zérus-ponti energia.

2.2.2. G3MP2//BH

A G3MP2B3 modell egyszerű módosításának tekinthető, ahol a B3LYP/6-31G(d) geometria és frekvenciaszámolás a korábban bemutatott BH&HLYP/6-31G(d) módszerrel lett helyettesítve. Ez a módosítás a BH&HLYP/6-31G(d) jobb teljesítményével indokolható különösen a hidrogénelvonási reakciók esetében [22]. Mind a G3MP2B3, mind a G3MP2//BH módszer teljesítőkéességét az átlagos abszolút eltéréssel jellemezve: 5,3 kJ mol⁻¹.

2.3. Elektronsűrűség analízise (AIM)

Az elektronsűrűség matematikai analízisét *Richard F. W. Bader* vezette be [23,24]. Mivel molekulák elektronsűrűsége a nulla fluxusú felületek mentén atomokhoz rendelhető részekre bontható fel, ezért ezt a módszert atomok a molekulában (Atoms in Molecules, AIM) módszernek hívják. A molekulákra egy térrácsot illesztve, és a

rácspontokban az elektronsűrűség, valamint annak gradiense és Laplace-értéke ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), stb. kiszámítható.

Az elektronsűrűség analízise során, hogy két kölcsönhatásban lévő atomot egy maximális elektronsűrűségű vonal az, úgynevezett kötésvonal köt össze. Ez a szükséges feltétele bármilyen nemionos kémiai kötésnek. Ezáltal minden molekula kötésvonalak hálózatának, gráfnak fogható fel. Megjegyzendő, hogy ez a kémiai kötés szigorú, matematikai megalapozását jelenti, mivel itt a kötések behúzásának egyértelmű matematikai feltételei vannak. Minden kötésvonal mentén viszont létezik egy kritikus pont is, ahol az elektronsűrűség gradiense nullává válik, $\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$. Ezt a kritikus pontot kötés kritikus pontnak hívják (bond critical point, bcp), és ez az a pont, ahol a kötésvonal mentén haladva a $\rho(\mathbf{r})$ -nek minimuma és a kötésvonalra merőleges irányokban $\rho(\mathbf{r})$ -nek maximuma van. Ezért ez a pont az elektronsűrűség többszörös nyeregpontja, amely a második derivált Hess mátrix három sajátértékével jellemezhető. A kötés kritikus pontban az első két sajátérték (λ_1 és λ_2) negatív, a harmadik (λ_3) pozitív. Gyűrűs szerkezet esetében a maximális elektronsűrűségű vonalak által határolt gyűrűn belül van egy gyűrű kritikus pont (ring critical point, rcp) is. Ennél a típusú nyeregpontnál az első sajátérték negatív, a másik kettő pozitív, ami azt jelenti, hogy az elektronsűrűségnek a gyűrű síkjában két irányból van minimuma ebben a pontban. A harmadik, a gyűrű síkjára merőleges irányban az elektronsűrűségnek maximuma van.

Mivel a kritikus pontokban számított elektronsűrűséggel a kötés jellege, illetve kötés erőssége jellemezhető, erre teszek kísérletet a 2,5-heptadién hidrogénelvonási reakciók esetén (3.3. fejezet).

2.4. Sebességi állandó számítása

Átmenetiállapot-elmélet

A potenciális energiafelület nem csak arról ad információt, hogy melyik molekula a legstabilabb, hanem belső reakciókoordináta számítások (IRC) segítségével ismerjük a minimumokat összekötő legkisebb energiájú utakat, a reakcióutakat, illetve átmeneti állapot keresésével meghatározhatjuk annak maximumát (TS). Ezen információk ismeretében, az egyszerűbb esetekben arra is választ adhatunk, hogy mekkora valószínűséggel történik meg az átalakulás.

Az unimolekulás elemi reakcióra ($A \rightarrow [B]^\ddagger \rightarrow C$) sebességi együttható hőmérsékletfüggése megadható a konvencionális átmeneti állapot elmélet (TST) szerint a következő formába:

$$k_{TST}^\infty(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right), \quad (65)$$

ahol $\Delta^\ddagger S^\circ$ standard aktiválási entrópia és a $\Delta^\ddagger H^\circ$ pedig a standard aktiválási entalpia. k_B a Boltzmann állandót, h a Planck állandót, míg az R az egyetemes gázállandót jelöli. Az $k_{TST}^\infty(T)$ unimolekulás sebességi állandó mértékegysége: s^{-1} . A $[B]^\ddagger$ jelöli az átmeneti állapot szerkezetet, amelynek termokémiai sajátosságainak leírása eggyel kevesebb szabadsági fokot tartalmaz, ami a reakciókoordináta.

Hasonlóképpen, a bimolekulás elemi reakcióra ($A + B \rightarrow [AB]^\ddagger \rightarrow C + D$) nagynyomású sebességi állandó felírható következőképpen:

$$k_{TST}^\infty(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ} \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \quad (66)$$

A c° a $1 \text{ mol m}^{-3} = 6,022 \times 10^{17} \text{ molekula cm}^{-3}$ -nak felel meg, így a $k_{TST}^\infty(T)$ bimolekulás sebességi állandó mértékegysége $\text{molekula cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

3. Eredmények

A dolgozatban az **1. táblázatban** összefoglalt kvantumkémiai számolások eredményei kerülnek bemutatásra.

1. táblázat. A dolgozatban alkalmazott számítási szintek összefoglalása.

		propén + •OH	1,4-pentadién-3-il	1,4-pentadién + •OH	2,5-heptadién + •OH	2,5-heptadién + •CH ₃	2,5-heptadién + •izoC ₃ H ₇	2,5-heptadién + •OOH
Optimalás	BH&HLYP/6-31G(d)	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	B3LYP/6-31G(d)	✓	✓					
	További DFT módszerek ^a	✓						
	HF/6-31G(d)	✓	✓					
	MP2/6-31G(d)	✓	✓					
	QCISD/6-31G(d)	✓	✓					
	CCSD/6-31G(d)	✓						
Energiaszámolás (single point)	HF/6-311G(d,p)	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	MP2/6-311G(d,p)	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	BH&HLYP/cc-pVDZ	✓						
	BH&HLYP/aug-cc-pVDZ	✓						
	BH&HLYP/cc-pVTZ	✓						
	BH&HLYP/aug-cc-pVTZ	✓						
	BH&HLYP/cc-pVQZ	✓						
	BH&HLYP/6-311G(d,p)	✓	✓					
	BH&HLYP/6-311+G(d)	✓						
	BH&HLYP/6-311+G(3df,2p)	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	B3LYP/6-311+G(3df,2p)		✓					
	G3MP2 ^b	✓	✓		✓	✓	✓	✓
	QCISD(T)/6-31G(d)	✓			✓	✓	✓	✓
	CCSD(T)/6-31G(d)	✓						
	QCISD(T)/6-311+G(3d,2p)	✓						
CCSD(T)/6-311+G(3d,2p)	✓							
QCISD(T)/cc-pVTZ	✓	✓	✓					

^a: A használt DFT módszerek: B3PW91, B1B95, B1LYP, MPW1PW91, PBE1PBE, BHH, 6-31G(d) bázissal.

^b: a 2,5-heptadién reakciók esetén a G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) alkalmaztam.

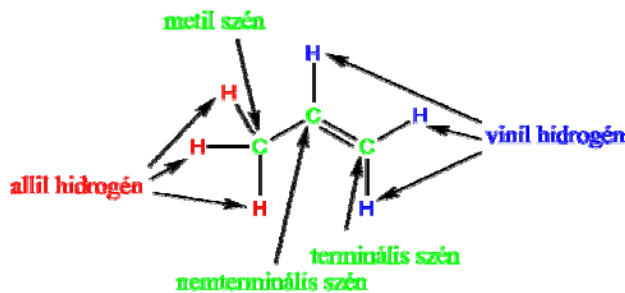
A kvantumkémiai számításokat a Gaussian98 [25] és Gaussian03 [26] programcsomag segítségével végeztem. A szerkezeti ábrákat Gaussview03 [27] programmal készítettem. Az elektronsűrűség kritikus pontjainak és az őket összekötő kötésvonalak számításához és megjelenítéséhez AIM2000 programcsomagot [28] használtam.

3.1. A propén reakciója hidroxilgyökkel

Amint azt már a bevezetőben említettem, szénhidrogének oxidációs mechanizmusának ismerete fontos szerepet játszik mind az égési melléktermékek képződésének csökkentésében, mind az üzemanyagcellákban lejátszódó parciális oxidáció megértésében [29,30]. Különböző szénhidrogének atmoszférába történő biogén és antropogén emissziója szintén ismert jelenség [31].

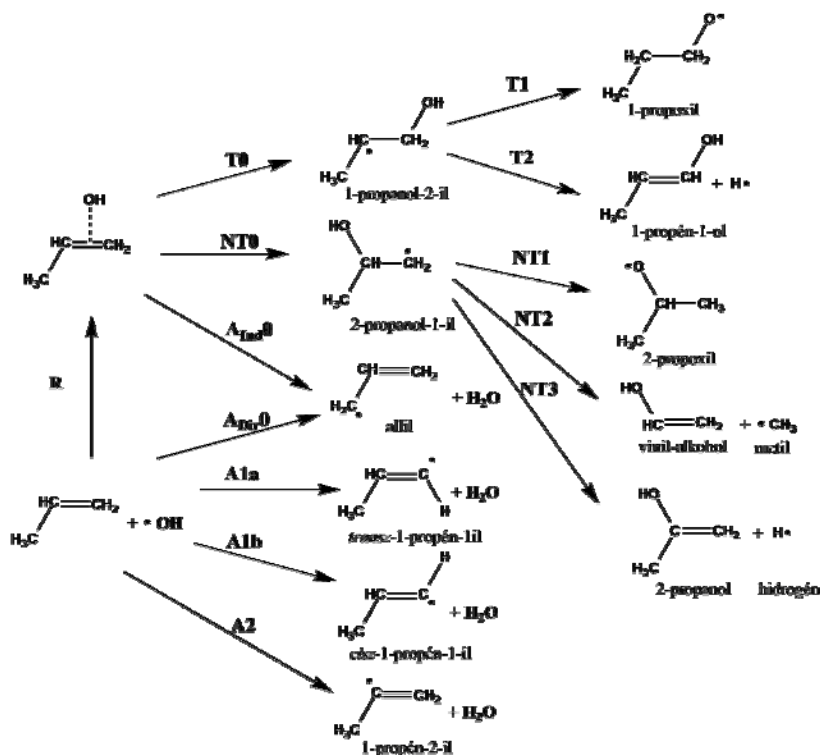
A propén a tökéletlen égés egyik legfontosabb köztterméke. Jelen van az útszéli légrétegekben, habár csak kis mennyiségben található meg az üzemanyagokban [32]. A propén a biomassza égése során [33], valamint az Antarktisz vidékén az óceán élővilága révén is nagy mennyiségben kerül a légkörbe [34]. A légköri szénhidrogének nappali körülmények közötti kémiai lebomlásának első lépése az •OH gyökkel történő reakció [31].

A propén + •OH reakciórendszer kinetikai szempontból is érdekes, hiszen az alacsony hőmérséklettartományban ($T < 500$ K) negatív hőmérsékletfüggést mutat (a reakció sebessége csökken a hőmérséklet növelésével), viszont magashőmérsékleten a reakció hőmérsékletfüggése pozitív. Ez a nem Arrhenius viselkedés összetett, többlépéses reakciómechanizmusra utal. Ennek viselkedésváltásnak csak kvalitatív tárgyalása található meg az irodalomban [35], illetve a teljes potenciális energiafelület sem ismert.



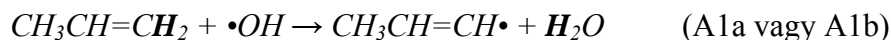
2. ábra. A propén molekula atomjainak jelölésrendszere (C₃H₆)

A propén molekula (C₃H₆, **2. ábra**) és •OH gyök között számos lehetséges reakció feltételezhető (**3. ábra**). Ezen reakciókat alapvetően kétféleképpen csoportosíthatjuk: egyrészt a reakció típusa szerint lehet hidrogén absztrakció (A), terminális (T), illetve nemterminális (NT) •OH-addíció. Másrészt csoportosíthatjuk őket a reakció mechanizmusa szerint is. Így lehetnek direkt (egylépéses), illetve lehetnek indirekt (többlépéses) mechanizmusúak. Ez utóbbi jelen esetben a reakciók egy úgynevezett reakció előtti komplex (van der Waals komplex) képződésén keresztül játszódhatnak le [36].

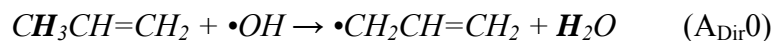


3. ábra. A vizsgált teljes propén + •OH reakciórendszer

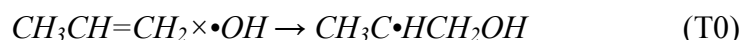
A direkt hidrogénelvonási reakciók esetében az absztrahálendő hidrogén (H_{abs}) lehet a terminális metilén szénhez kapcsolódó hidrogén egyike (A1a vagy A1b), esetleg a középső szén hidrogénje (A2):



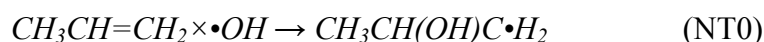
Az allilhelyzetű hidrogén absztrakciója is bekövetkezhet. Ahogy az a későbbiekben bemutatásra kerül, ezen hidrogén elvonása lejátszódhat direkt (A_{Dir}0), illetve indirekt reakcióúton (R) + (A_{Ind}0) is:



Az $\bullet\text{OH}$ -addíciós reakciókról szintén ismert [36], hogy első lépése szintén a van der Waals komplex képződése (R). Ezt a lépést $\bullet\text{OH}$ -addíció alacsony gátmagasságú átmeneti állapota (TS) követi [36]. Terminális addíció esetén a keletkező termék a 1-propanol-2-il (1-hidroxi-prop-2-il) gyök:



Nemterminális addíció terméke a 2-propanol-1-il (2-hidroxi-prop-1-il) gyök:



Habár a propén + $\bullet\text{OH}$ reakciórendszer számos elméleti munka foglalkozott [36,37,38,39], ezen cikkek többnyire a terminális és a nemterminális addíciók termékarányára összpontosítottak. Általában a többi reakciót jelentőségét elhanyagolhatónak tekintették. *Cvetanovic* azt találta, hogy az addíciós reakciók közül 65 %-ban terminális addíció dominál [40]. A közölt elméleti munkákban mind a MP2/6-31+G(d) [39], mind a MP4(SDTQ)/6-31G(d,p)//MP2/6-311G(d,p) [36] szinten számított eredmények a nemterminális reakciócsatornát mutatták kedvezményezettnek. Habár mindkét esetben hangsúlyozták, hogy az mind energia, mind az entrópia különbsége meglehetősen kicsi a két addíciós csatorna átmeneti állapota között. *Díaz-Acosta* és munkatársai végül [37] *Cvetanovic* mérési körülményeik között előforduló molekuláris oxigén jelentésével magyarázták az eltérést.

A bevezetőben említetteknek megfelelően a propén + $\bullet\text{OH}$ reakciórendszer termokémiájára vonatkozó alábbi kérdések vethetőek fel:

1. Milyen kvantumkémiai modell alkalmas a propén + $\bullet\text{OH}$ reakció termokémiájának nagy pontosságú leírására?
2. Mi a reakciómechanizmust követnek a bemutatott reakciócsatornák? (Helyes-e feltételezni a direkt, illetve az indirekt allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciót?)
3. Milyen esetleges további reakciótermékek lehetségesek a propén + $\bullet\text{OH}$ reakció primer termékein kívül?

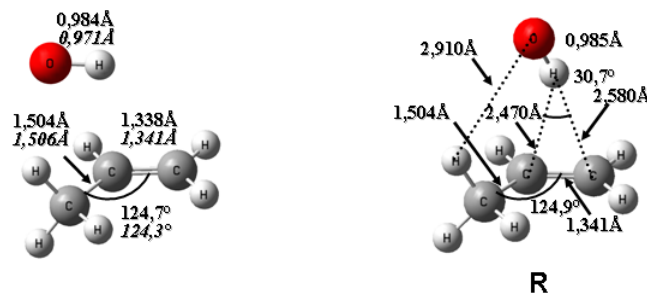
A következő alfejezetekben a fenti kérdésekre keressük a választ.

3.1.1. Allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók

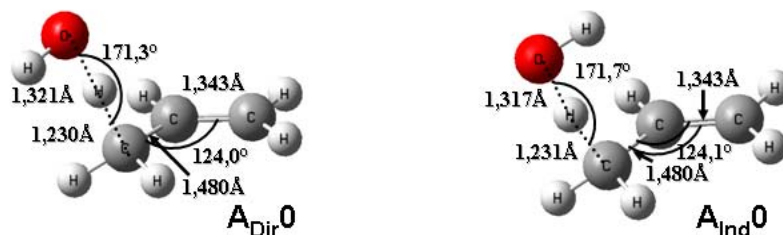
Az allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció sajátosságai nem voltak ismertek az irodalomban. Mindemellett, az általában jól teljesítő B3LYP funkcionál segítségével ezen reakció átmeneti állapotát nem sikerült megtalálni. Így ezen reakció bizonyult szűk keresztmetszetnek a kvantumkémiai modell választására, ezért ezt használtam a szóba jöhető kvantumkémiai modellek tesztelésére.

A különböző szinten optimált szerkezetek validálásához referencia módszerként a CCSD/6-31G(d) számítási szintet választottam. Ez azzal indokolható, hogy a CCSD módszer teljesítőképessége és robusztussága jól ismert az irodalomban [41]. Másrészt nagyobb bázisméret választását az átmeneti állapot ellenőrzésére végzett numerikus frekvenciaszámítás gépidő igénye korlátozta.

Az első lépésben a reaktánsok, illetve a belőlük képződő van der Waals komplex szerkezetét határoztam meg (**4. ábra**). A van der Waals komplex geometriai paraméterei közel azonosak a kiindulási molekulákban mértékéhez. Csak a C=C kötés nyúlt meg 0,003 Å-mel. Az •OH gyök hidrogénje a központi széntől 2,470 Å-re helyezkedik el, míg ez a távolság a terminális széntől 2,580 Å-nek adódott. Érdekességként elmondható, hogy amíg az etén és az •OH van der Waals komplexében az •OH merőlegesen áll a kettős kötésre [42], addig a propén esetében (**4. ábra**) az oxigén az egyik allil hidrogén (H_{abs}) irányába mutat, bár a $H_{\text{abs}}\cdots O$ távolság viszonylag nagy: 2,910 Å.

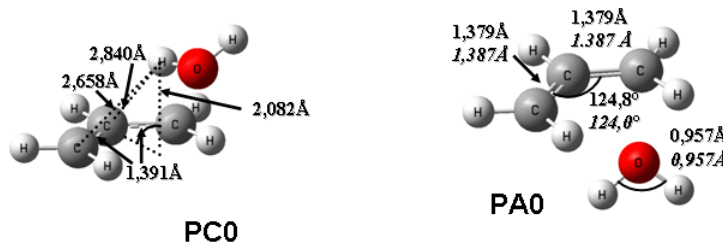


4. ábra. A reaktáns molekulák, illetve a képződő van der Waals komplex (R) geometriája CCSD/6-31G(d) szinten. (A dőlttel jelölt értékek a kísérletileg meghatározott geometriai paraméterek)



5. **ábra.** Direkt (A_{Dir0}) és indirekt (A_{Ind0}) átmeneti állapot szerkezetek CCSD/6-31G(d) szinten optimalva.

Következő lépésként, az allilhelyzetű absztrakció átmeneti állapotát próbáltam meghatározni CCSD/6-31G(d) szinten. Az átmeneti állapot (TS) keresése során két ilyen szerkezetet is sikerült találnom (5. **ábra**). Ezeket első látásra csak az $\bullet\text{OH}$ gyök hidrogénjének orientációja különbözteti meg. Alaposabban szemügyre véve, az $\text{O}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ távolságok is kis eltérést mutatnak (0,004 Å). Szintén érdemes megjegyezni, hogy az $\text{O}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ távolság körülbelül 0,090 Å-mel hosszabb a $\text{C}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ -hoz képest mindkét TS esetén. Ha összevetjük ez az $\text{O}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ távolságot az $\bullet\text{OH}$ gyökben mért 0,984 Å távolsággal, akkor könnyen belátható, hogy az allilhelyzetű átmeneti állapotok reaktáns típusúak. Ahogy az a későbbiekben igazolásra kerül a két átmeneti állapothoz két eltérő mechanizmus tartozik, így a megkülönböztetésükre pedig a direkt (A_{Dir0}) és indirekt (A_{Ind0}) elnevezést használom.



6. **ábra.** Az allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció utáni komplex (PC0), illetve a reakció végtermékei (PA0) CCSD/6-31G(d) szinten optimalva. (A dőlttel jelölt értékek a kísérletileg meghatározott geometriai paraméterek)

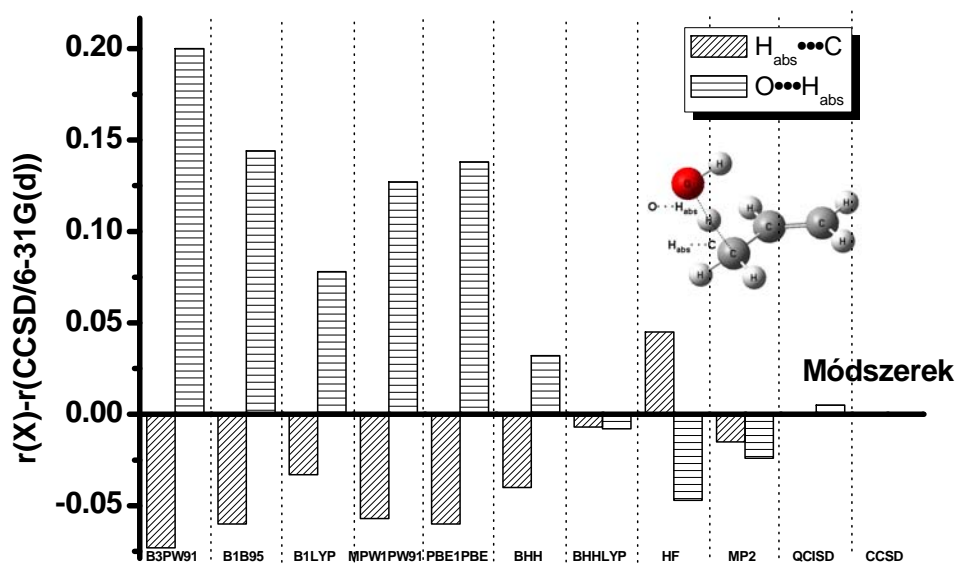
A 6. **ábra** az allilhelyzetű hidrogénelvonás termékkomplexét (PC0) és a végtermékeit (PA0), az allilgyököt és a vízmolekulát mutatja. A PC0-ban a víz körülbelül 3 Å távolságban található a központi széntől, ami a komplex kis stabilitására enged következtetni.

A 4. **ábra** és 6. **ábra** alkalmas a kísérletileg ismert geometriai paraméterek és a számított értékek összevetésére is. Mint látható, hogy a CCSD/6-31G(d) szinten optimalt

szerkezetek kevesebb, mint 0,013 Å-mel térnek el a kísérleti értéktől, ami szintén igazolja, hogy a CCSD/6-31G(d) jó referencia módszer. Így feltételezzük, hogy az átmeneti állapotok szerkezetére is jó eredményt szolgáltat.

Geometria

A HF, és MP2 és számos DFT módszert teszteltem az allilhelyzetű absztrakció átmeneti állapotának CCSD/6-31G(d) szinten meghatározott geometria reprodukálására. Ehhez, ezekkel a módszerekkel számított $O\cdots H_{abs}$ és $H_{abs}\cdots C$ kötéstávolságokat hasonlítottam össze a CCSD/6-31G(d) eredménnyel (7. ábra). A vizsgált módszerek közül, B3PW91 szélsőségesen reaktánstípusú átmeneti állapotot mutat. Hasonló a helyzet a B1B95, B1LYP, MPW1PW91 és a PBE1PBE funkcionálok esetén is. A BH&H esetében a hiba moderált, bár a LYP funkcionállal kombinálva (BH&HLYP) a teljesítménye jelentősen javul és szinte azonosnak tekinthető a CCSD/6-31G(d) geometriával.

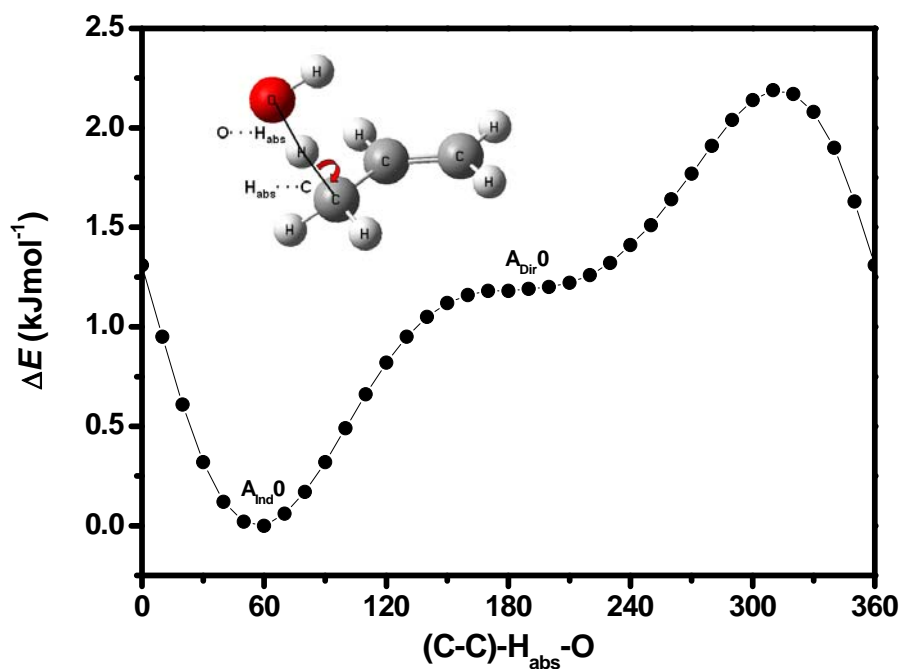


7. ábra. Különböző DFT eljárásokkal, illetve HF, MP2 és QCISD optimált átmeneti állapotban mért két jellemző kötéstávolság eltérése a CCSD értékétől. Minden esetben a báziskészlet 6-31G(d) volt.

A HF módszerrel számolt geometriai paraméterek szerint átmeneti állapot szerkezete lazább, mint a CCSD szerkezet. A MP2 optimált átmeneti állapot a vizsgált módszerek közül a legkompaktabb, míg a QCISD geometria közel megegyezik a CCSD-vel meghatározott átmeneti állapottal. Ezután könnyen belátható, hogy az

optimalásnál a BH&HLYP funkcionál tűnik a legalkalmasabbnak a számításigényes CCSD geometriák kiváltására.

Most vizsgáljuk meg, hogy miben tér el a korábban bemutatott két (direkt, illetve indirekt) allilhelyzetű H-absztrakciós átmeneti állapot egymástól. Ehhez az indirekt átmeneti állapot szerkezetéből kiindulva, a (C-C)-H_{abs}-O dihedrális szöget 5°-ként elforgatva, a BH&HLYP/6-31G(d) potenciálfelület merev egydimenziós potenciális energiagörbét számítottam ki (8. ábra).

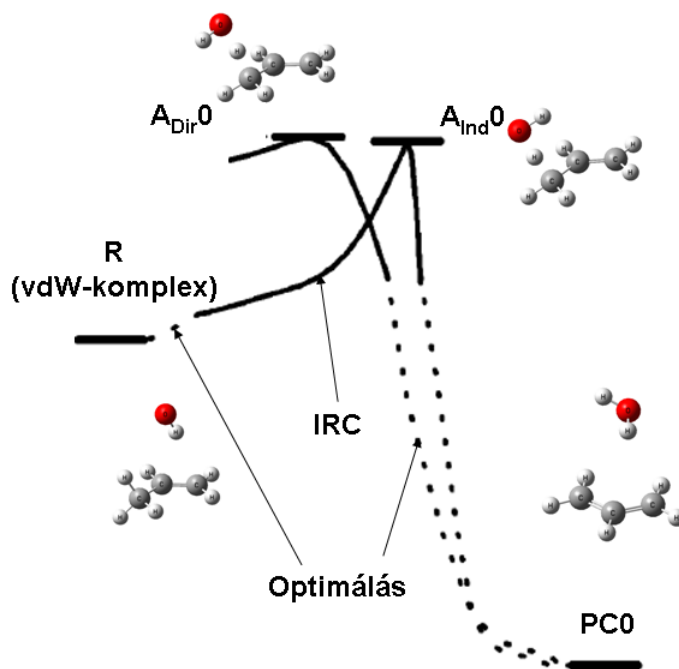


8. ábra. BH&HLYP/6-31G(d) szinten számított rotációs potenciális energiagörbe a (C-C)-H_{abs}-O torziós szög körül. A_{Ind}0 az indirekt, míg az A_{Dir}0 az indirekt átmeneti állapotot jelöli.

Amíg az indirekt átmeneti állapot (A_{Ind}0) az energiagörbe jól lokalizálható minimuma addig a direkt TS (A_{Dir}0) pedig egy platón található a rigid scan miatt. Látható, hogy a 300° torziósszögnél a görbének maximuma van.

A korábban bemutatott van der Waals komplexben, az oxigén az allilhelyzetű hidrogén irányába helyezkedik el. A meghatározott allilhelyzetű hidrogénelvonási átmeneti állapotok közül, az A_{Ind}0 mutat hasonlóságot a van der Waals komplexre. Így feltételeztem, hogy ezen két szerkezetet egy reakciócsatorna kötheti össze. Míg az A_{Dir}0 estén ilyen csatorna nem valószínűsíthető. Ennek eldöntésére az átmeneti állapotokból kiinduló belső reakciókoordináta számításokat (IRC) végeztem. Ezt az

BH&HLYP/6-31G(d) energiaprofil mutatja a **9. ábra** diagramja. A folytonos vonal az egzakt IRC-t jelöli, amíg a szaggatott az IRC utolsó szerkezetéből indított kis lépéshosszú, analitikus gradinesű optimálást. Erre azért volt szükség, mert az IRC számolás során a gradiens annyira lecsökkent, hogy a reakciókoordináta meghatározása nem volt lehetséges.



9. ábra. A direkt (A_{Dir0}) és az indirekt (A_{Ind0}) hidrogénelvonási reakcióút BH&HLYP/6-31G(d) szinten.

Jól látható (**9. ábra**), hogy a direkt absztrakció átmeneti állapotából (A_{Dir0}) az IRC számítás a reaktánsok irányába csak egy pár lépésen keresztül képes a minimális energiájú reakcióutat követni. A termék irányban (PC0) azonos energiájú lépésnél áll le az IRC számolás mindkét esetben. Az A_{Ind0} átmeneti állapotból a kiindulási molekulák irányába történő IRC számítással sikerült megközelíteni a van der Waals komplexet, majd egy 12 lépéses optimálás után a van der Waals komplexet kaptam. A két energiaprofil a reaktáns irányában jelentősen eltér egymástól. Ezzel sikerült igazolnom az A_{Ind0} és a van der Waals komplex közötti kapcsolatot. Így már „csak” egy jól teljesítő módszerre van szükségünk az energiaszámításra, ehhez G3MP2 módszer mellett szisztematikusan végzett QCISD(T) és CCSD(T) energiaszámításokat választottam, meglehetősen nagynak tekinthető bázissal.

Energetika

A **2. táblázat** foglalja össze a magasszintű QCISD(T) és CCSD(T) számolások „bázisfüggését”. A 6-31G(d), illetve a 6-311G(d,p) szintű számítások jelentősen alulbecslik a standard reakció szabadentalpiát, míg az aktiválási entalpiát néhol 30 kJ mol⁻¹-al is túlbecslik a G3MP2//BH, illetve a nagyobb bázisú 6-311+G(3df,2p) számításokhoz képest. A van der Waals komplex stabilitása esetén a közepes méretű bázisok a legpontatlanabbak, amíg a CCSD(T)/6-31G(d) jó egyezést mutat a G3MP2 eredményhez képest (-8,4 kJ mol⁻¹), addig a 6-311G(d,p) szinten számított entalpia-érték csak -1,9 kJ mol⁻¹-nek adódott.

Látható, hogy a QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)//CCSD/6-31G(d) és a QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)//BH&HLYP/6-31G(d) entalpiák igen jó egyezést mutatnak a G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) eredményekkel (röviden G3MP2//BH). Mindemellett mindhárom jól reprodukálja a kísérleti képződéshőkből származtatott standard reakcióentalpiát. Az aktiválási entalpia esetén, egyértelműen a klasszikus bázis szét konvergenciát tapasztaltam.

2. táblázat. Bázisfüggvények számának hatása a van der Waals komplexek (R és PC0) számított stabilitására, valamint a reakcióentalpia és aktiválási entalpia értékeire. Az energiaszámításokhoz CCSD/6-31G(d) geometriákat használtam, kivéve a QCISD(T)/cc-pVTZ és G3MP2//BH esetén, ahol BH&HLYP/6-31G(d) szinten optimált szerkezetekre végeztem energiaszámítást.

Modell	N ^o a	$\Delta H^\circ(\text{R})$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H^\ddagger(\text{A}_{\text{Ind}0})$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H^\circ(\text{PC0})$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ(\text{A}_{\text{Ind}0})$ kJ mol ⁻¹
CCSD(T)/6-31G(d)	74	-11,0	32,0	-96,3	-89,2
CCSD(T)/6-311G(d,p)	114	-1,9	20,7	-106,1	-108,1
QCISD(T)/6-311G(d,p)	114	-1,9	19,4	-107,0	-109,0
CCSD(T)/6-311+G(3df,2p)	219	-7,1	1,9	-126,2	-123,8
QCISD(T)/6-311+G(3df,2p)	219	-7,1	0,3	-127,2	-124,7
QCISD(T)/cc-pVTZ	218	-7,5	-0,5	-128,2	-125,3
G3MP2//BH	-	-8,4	-0,9	-129,8	-126,4
kísérleti ^b	-	-	-	-	-127,8

^aN^o a bázisfüggvények száma

^bA kísérleti reakcióentalpiához felhasznált képződéshöket az [43] referencia tartalmazza.

Módszerválasztás

A **7. ábra** alapján, a nagy számítási kapacitású CCSD számításokat BH&HLYP sűrűségfukcionállal helyettesíttem, bázisként pedig a 6-31G(d)-t választottam a geometriai optimaláshoz és a frekvenciaszámításokhoz.

Miután az indirekt hidrogénelvonási reakció létét sikerült igazolni, a gépigényes CCSD módszer, a jól teljesítő BH&HLYP sűrűségfukcionállal kiválthatónak bizonyult az általam vizsgálni kívánt alkén + •OH reakciók esetében.

Az energiaszámításokhoz három lehetőség kínálkozik, egyrészt a széles körben alkalmazható G3M8P2 kompozit módszer (G3MP2//BH), másrészt a nagyobb gépigényű QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) vagy QCISD(T)/cc-pVTZ.

3.1.2. A teljes reakciórendszer vizsgálata

Egy megfelelő pontosságú kvantumkémiai modell kiválasztása után az elsődleges reakciók átmeneti állapotait és termékeit mutatom be. Ezután kerül sor a domináns másodlagos reakciók ismertetésére.

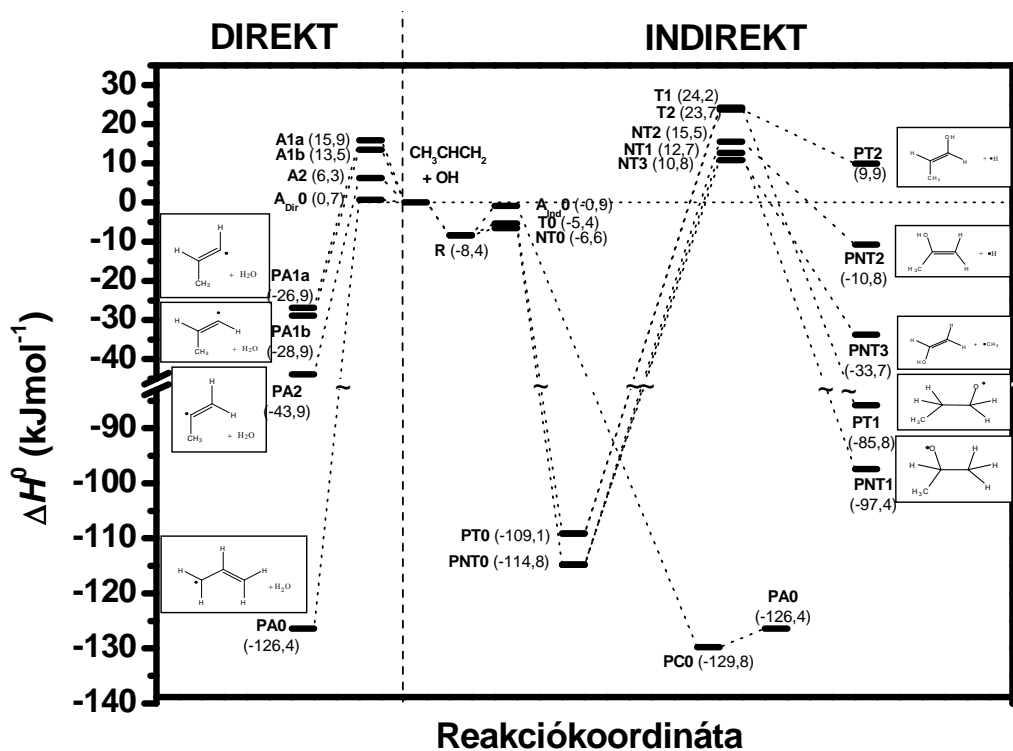
A bemutatott eredményeket G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) szinten számítottam (**1. táblázat**). A teljes reakciórendszer számított termokémiai mennyiségeit a **3. táblázat**, az entalpia profilját a **10. ábra** mutatja. A legnagyobb pontosság érdekében a rezgési frekvenciákat skáláztam (0,935), illetve az entrópia és a szabadentalpia számításánál figyelembe vettem az elektronállapotok hozzájárulását a hidroxilgyök entrópiájához

$$(q_e = 2 + 2 \cdot e^{\frac{-139,7 \text{ cm}^{-1} \cdot hc}{k_B T}} \quad [44]).$$

3. táblázat. A propén + •OH reakciórendszer elemi lépéseinek termokémia sajátosságai (reakcióentalpia $\Delta_r H^\circ$, reakció során bekövetkező entrópia-változás ΔS° , reakció-szabadentalpia $\Delta_r G^\circ$, az átmeneti állapot relatív entalpiája $\Delta H_{\text{rel}}^\circ(\text{TS})$, standard aktiválási entalpia $\Delta^\ddagger H^\circ$, entrópia $\Delta^\ddagger S^\circ$ és szabadentalpia $\Delta^\ddagger G^\circ$).

	$\Delta_r H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_r S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_r G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{rel}}^\circ(\text{TS})$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S_{\text{rel}}^\circ(\text{TS})$ kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta^\ddagger H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta^\ddagger S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta^\ddagger G^\circ$ kJ mol ⁻¹
R	-8,4	-100,1	21,4	-	-	-	-	-
T0	-109,1 ^a	-131,2 ^a	-70,0 ^a	-5,4	-123,0	3,1	-22,9	9,9
NT0	-114,8 ^a	-138,3 ^a	-73,6 ^a	-6,6	-130,0	1,8	-29,9	10,7
A _{Ind} 0	-126,4 ^a	0,3 ^a	-126,5 ^a	-0,9	-115,0	7,5	-14,9	12,0
A _{Dir} 0	-126,4	0,3	-126,5	0,7	-108,9	0,7	-108,9	33,2
A1a	-26,9	-176,1	25,7	15,9	-117,0	15,9	-117,0	50,8
A1b	-28,9	-176,6	23,8	13,5	-123,7	13,5	-123,7	50,4
A2	-43,9	-174,0	8,0	6,3	-115,4	6,3	-115,4	40,8
Az adduktokból (PT0 és PNT0) kiinduló reakciók								
T1	23,3	-6,0	25,1	24,2	-149,8	133,3	-18,6	138,8
T2	119,0	99,9	89,3	23,7	-132,3	132,8	-1,1	133,1
NT1	17,4	-8,0	19,8	12,7	-153,6	127,5	-15,3	132,1
NT2	104,0	94,3	75,9	15,5	-146,7	130,3	-8,4	132,8
NT3	81,1	143,2	38,4	10,8	-129,1	125,6	9,2	122,8

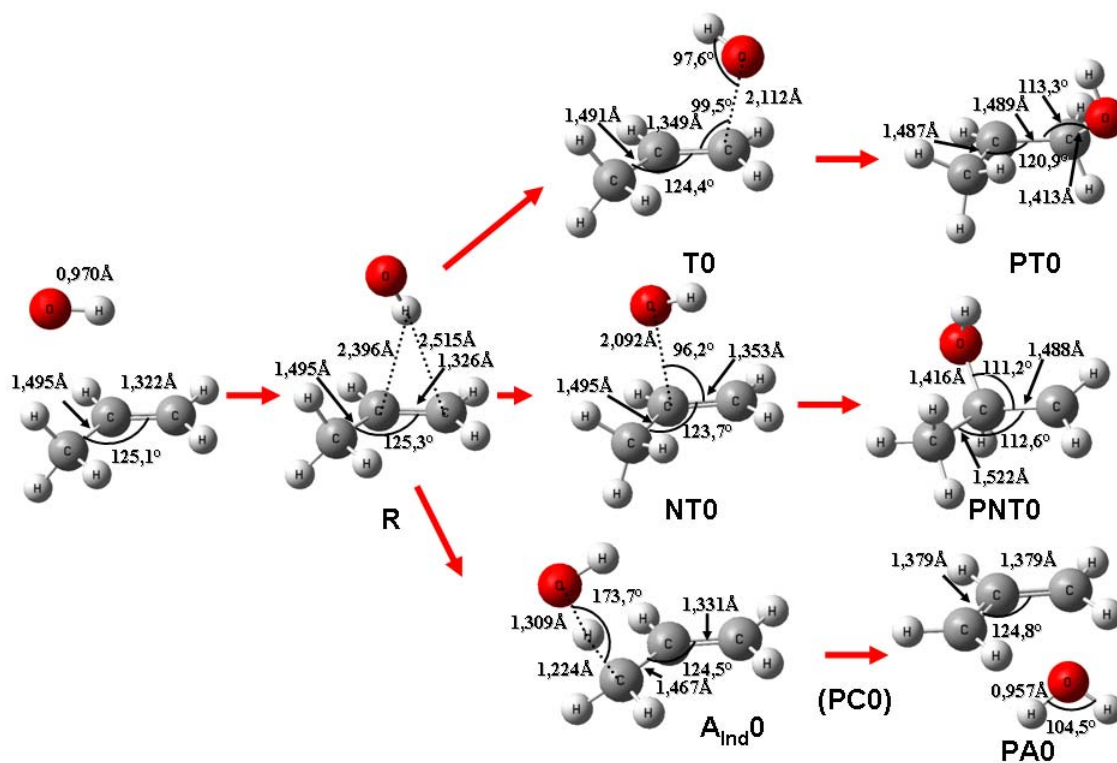
^a: A propén + •OH a viszonyítási alap a van der Waals komplex (R) helyett.



10. ábra. A propén + •OH reakciórendszer legalacsonyabb entalpiájú reakcióútjai. A zárójelben a relatív G3MP2//BH standard entalpia-értékeket (ΔH°) tüntettem fel.

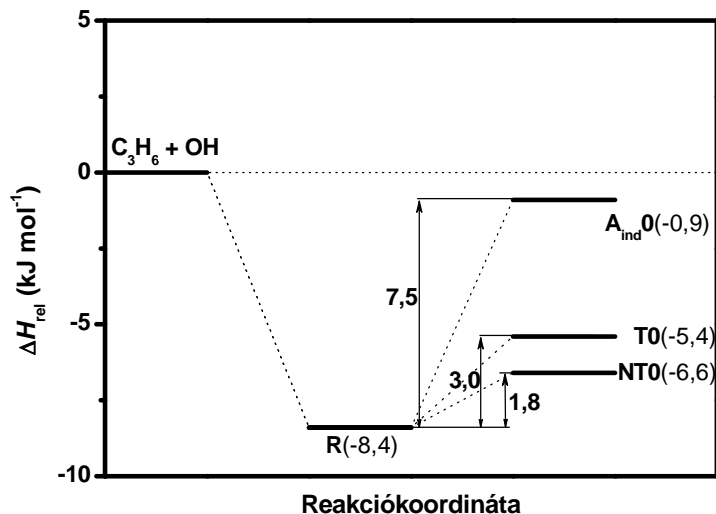
Elsődleges reakciólépések

Az indirekt reakciók első lépéseként képződő komplex (R) geometriai paraméterei BH&HLYP szinten sem térnek el jelentősen a reaktánsokban megtalálható értékektől (11. ábra), ahogy azt a korábbiakban is láhattuk CCSD/6-31G(d) szinten. Az R komplex képződése jelentős entrópia csökkenéssel jár ($-100,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). A negatív komplexképződési entalpia-érték ($-8,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) ellenére a komplex nem stabil, mivel az entrópia csökkenés következtében szobahőmérsékleten a képződési szabadentalpia-érték pozitívnak adódott ($21,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) (3. táblázat). Az R komplexből kiinduló három lehetséges elemi reakció lépéseit a 11. ábra, míg a relatív entalpia-értékeit 12. ábra entalpiadiagramja szemlélteti.



11. ábra. A van der Waals komplex, illetve az indirekt reakciókhoz tartozó átmeneti állapotok és termékek BH&HLYP/6-31G(d) szinten számított geometriai paraméterei. Az absztrakció utáni komplex (PC0) az ábrán nincs feltüntetve.

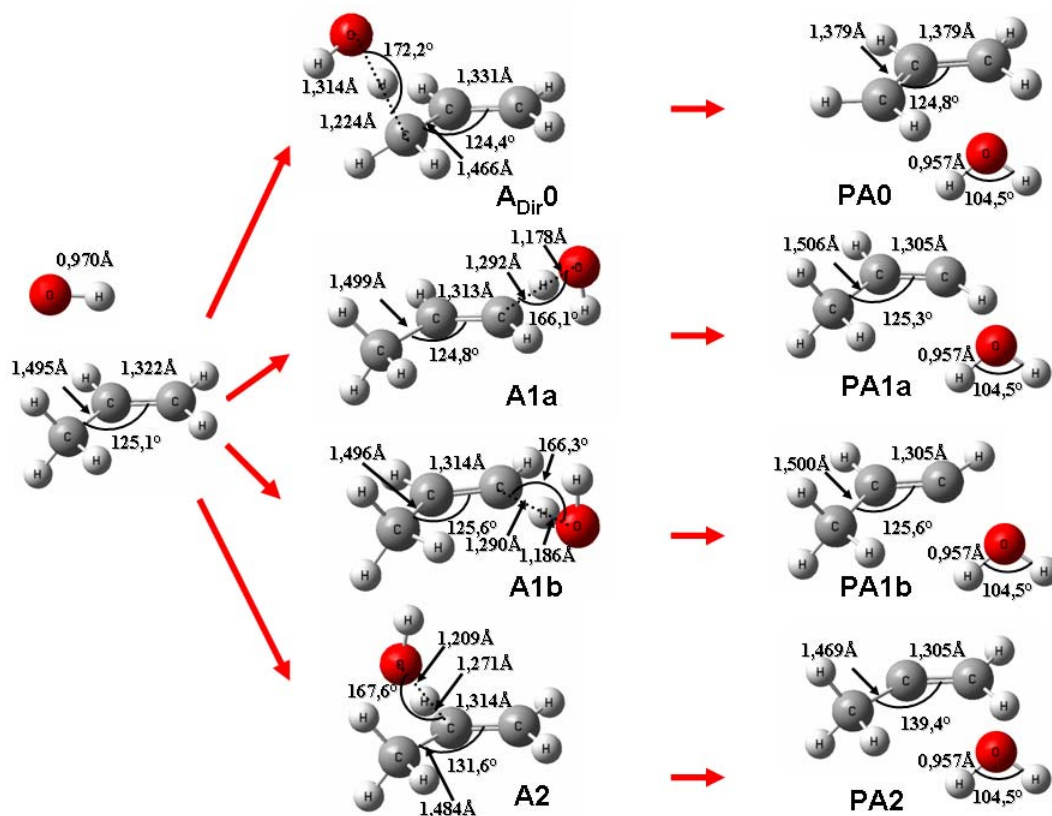
A terminális addíció átmeneti állapot szerkezetben (T0) a hidroxilgyök hidrogénjének relatív helyzete alig változik; szinte egyhelyben marad, amíg az oxigén „lebillen” és 2,112 Å távolságra megközelíti terminális szént. A T0 szerkezetben a C=C kettőskötés kissé megnyúlt (1,349 Å) a propénben számítottéhoz (1,322 Å) képest. Az így kialakult átmeneti állapot szerkezet relatív entalpiája 5,4 kJ mol⁻¹-al van a reaktánsok entalpiaszintje alatt (**12. ábra**). A terminális addíció terméke, a 1-propanol-2-ol (PT0) kialakulását, a korábbi szén-szén kettőskötés kötőhossz 1,489 Å-re növekedése és a C-O távolság a korábbi 2,112 Å értékről 1,413 Å-ra csökkenése kíséri. Mindeközben a terminális szén hibridállapota sp²-ről sp³-ra változik, a 1-propanol-2-ol képződését 109,1 kJ mol⁻¹ entalpia felszabadulása kíséri, míg a rendszer entrópiája 131,2 J mol⁻¹ K⁻¹-al csökken, a propén + •OH szinthez képest.



12. ábra. A van der Waals komplexből (R) kiinduló reakciócsatornák entalpiadiagramja (kJ mol^{-1}) G3MP2//BH szinten számolva.

A nemterminális addíció átmeneti állapota esetén is (NT0), a hidroxilgyök oxigénje és a kötés kialakító szén között a T0-hoz hasonlóan nagy távolságot kaptam ($2,092 \text{ \AA}$), amihez a legalacsonyabb relatív entalpia-érték tartozik ($-6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, **12. ábra**). A C=C ebben az esetben kissé jobban megnyúlik ($1,353 \text{ \AA}$) a terminális addíció (T0) $1,349 \text{ \AA}$ értékéhez képest. A hidroxilgyök hidrogénje – hasonlóan a T0-hoz – a metilcsoporttal ellentétes irányba mutat. Az addukt, 2-propanol-1-il gyök (PNT0) esetében – hasonlóan a PT0-hoz – a reaktáns C=C kettőskötéséből közel egyszeres C-C kötés alakul ki ($1,488 \text{ \AA}$). A TS szerkezetéhez képest C-O távolság $1,416 \text{ \AA}$ -ra csökken. Az 2-propanol-1-il gyök entalpiája $114,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ -kal kisebb a reaktánsokénál. Érdekes megjegyezni, hogy a metilcsoport szén atomja és a hozzákapcsolódó középő szén közötti kötés fellazult ($1,522 \text{ \AA}$) az T0-hoz képest ($1,495 \text{ \AA}$), amely egy lehetséges kedvezményezett β -helyzetű C-C kötés disszociációra utal.

A direkt (A_{Dir} , **11. ábra**) és az indirekt (A_{Ind} , **13. ábra**) hidrogénelvonáshoz tartozó TS szerkezeteket, hidroxilgyök orientációját leszámítva a legnagyobb geometriai eltérés az O- H_{abs} távolságban mutatkozik, ami $1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ entalpiakülönbséget jelent. Mindkét reakció termékeként allilgyök és vízmolekula (PA0) képződik, amelyeknek relatív entalpiája $126,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.



13. ábra. Direkt hidrogén absztrakciós reakciók átmeneti állapotainak és termékeinek geometriája BH&HLYP/6-31G(d) szinten.

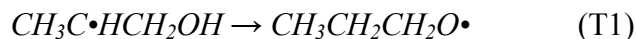
További három hidrogénelvonási reakciókban terminális szén két hidrogénjét (A1a és A1b), másrészt a központi szénhez kapcsolódó hidrogént (A2) szakíthatja le a hidroxilgyök (**13. ábra**). Az átmeneti állapot mindhárom esetben terméktípusúnak mondható. Amit az A1a esetében a kis $H_{\text{abs}}\cdots O$ távolság (1,178 Å) és a viszonylag nagy a $H_{\text{abs}}\cdots C$ távolság (1,292 Å) is jól mutat. Az A1a-hoz képest az A1b átmeneti állapotszerkezetben az $H_{\text{abs}}\cdots O$ távolság 0,008 Å-mel hosszabbnak, míg a $H_{\text{abs}}\cdots C$ alig 0,002 Å-mel rövidebbnek adódott. A két TS energetikailag is alig tér el egymástól: az A1a aktiválási entalpiája $15,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ az A1b esetében ez az érték $13,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mind az A1a, mind az A1b reakciók során a C=C kettős kötések enyhén megrövidülnek (1,322 Å-ről 1,305 Å-re), miközben a C-C kötések kissé megnyúlnak. Ezen reakciók során az 1-propén-1-il gyök *transz* (az A1a reakcióban) és az *cisz* (A1b reakcióban) izomerjei is képződhetnek (**13. ábra**). A két reakció exotermicitása szintén alig tér el egymástól: az A1a esetében $-26,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, míg az A1b reakciónál $-28,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. A

PA1a and PA1b termékek a cisz-transz izomerizációnak köszönhetően könnyen egymásba alakulnak.

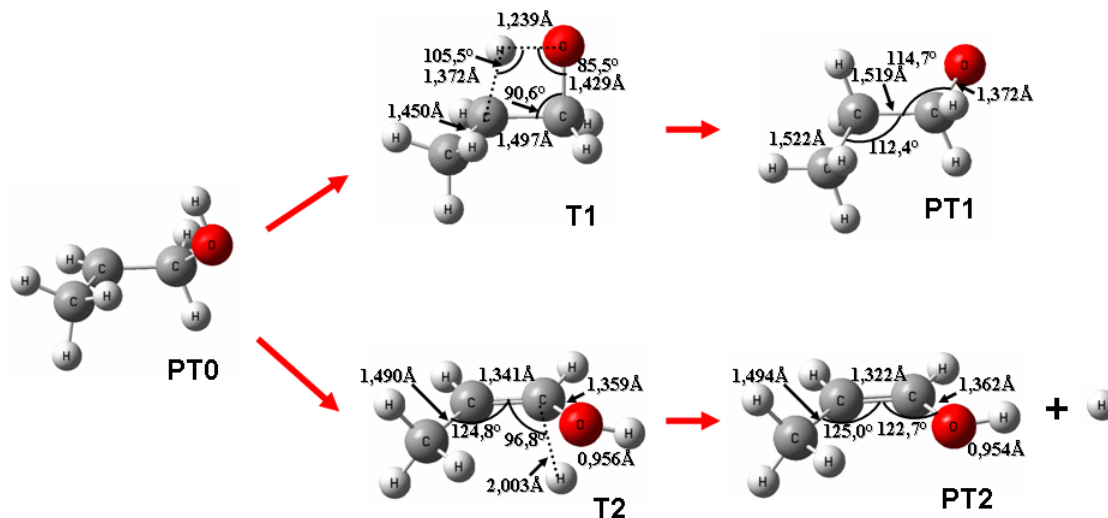
Az A2 absztrakcióban a hidroxilgyök a központi szénen lévő hidrogént támadja meg. Ehhez tartozó átmeneti állapot szerkezetében a felhasadó $H_{\text{abs}}\cdots C$ (1,271 Å) és a létrejövő $H_{\text{abs}}\cdots O$ kötés hossza (1,209 Å) közötti eltérés kisebbnek adódik, az A1a és az A1b átmeneti szerkezetekhez viszonyítva. Emellett a reakció aktiválási entalpiája $6,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, ami $7,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al alacsonyabb az A1b átmeneti állapotéhoz képest. Ezen elemi lépés enyhén exoterm folyamat ($-43,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), amely eredményeként az 1-propén-2-il gyök és vízmolekula képződik. Az utolsó három hidrogénelvonási reakció (A1a, A1b és A2) során a standard szabadentalpia-változás mindenesetben kissé pozitív szobahőmérsékleten.

Addíciót követő (másodlagos) reakciólépések

Az addíciós termékek (PT0 és PNT0) továbbalakulási lehetőségeit megvizsgálva, két energetikailag kedvezményezett ($\Delta H^{\circ}_{\text{rel}}(\text{TS}) < 25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) reakcióutat találtam (**10. ábra**), ami a terminális adduktból indulhat ki. Az 1-propanol-2-il gyök egyrészt 1,3-hidrogénvándorlással izomerizálódhat:



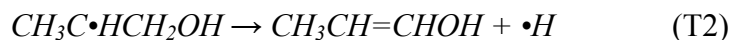
Ahogy a **14. ábra** szemlélteti, a négytagú gyűrűs T1 átmeneti állapot szerkezetben, a H-O kötés jelentősen már megnyúlt (1,239 Å), míg a kialakulóban lévő C-H kötés még meglehetősen laza (1,372 Å). Az átmeneti állapot entalpiája $24,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al van magasabban a propén + $\cdot OH$ szintjéhez képest (**3. táblázat**), ami $\Delta^{\ddagger}H^{\circ} = 133,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási entalpiának felel meg.



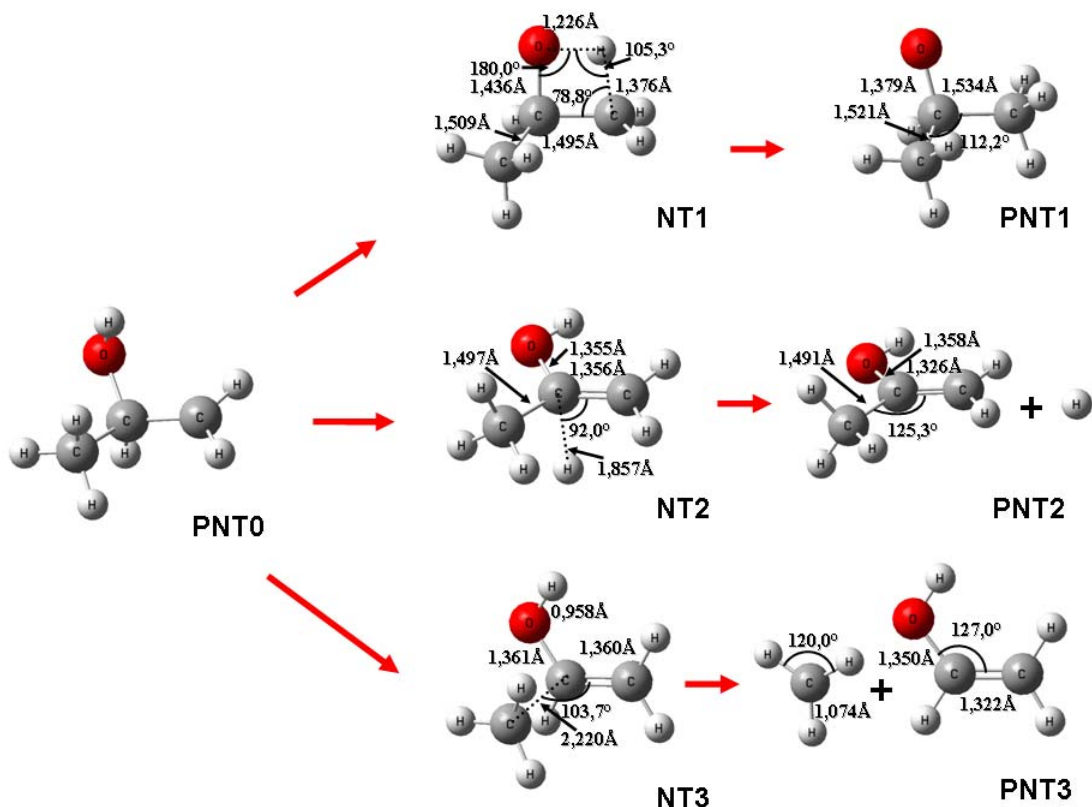
14. ábra. A terminális adduktból (PT0) kiinduló alacsony aktiválási energiájú reakcióutak átmeneti állapotai és termékei. Az ábrán BH&HLYP/6-31G(d) optimált szerkezetek geometriai adatai is fel vannak tüntetve.

Az endoterm reakció során ($\Delta_r H^\circ = 23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) képződő 1-propoxil gyök (PT1) szerkezetében a C-O kötés jelentősen lerövidül, míg a metilsoport melletti C-C kötés is kissé megnő (1,522 Å).

Második legalacsonyabb aktiválási entalpiájú [$\Delta^\ddagger H^\circ = 132,8 \text{ kJ mol}^{-1}$] reakció a β -helyzetű hidrogén lehasadás:



T2 átmeneti állapot szerkezet terméktípusú, a disszociálódó hidrogén 2,003 Å-re helyezkedik el a hibridállapotát váltó széntől. A képződő C=C kettős kötés és a felhasadó C-H kötés közel merőlegesek egymásra ($96,8^\circ$). A képződő C_s szimmetriájú 1-propén-1-ol (PT2) geometriai paraméterei csak alig térnek el a megfelelő T2 szerkezetben számított értékektől, melynek reakcióentalpiája erősen endoterm ($\Delta_r H^\circ = 119,0 \text{ kJ mol}^{-1}$).



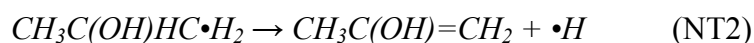
15. ábra. A nemterminális adduktból (PNT0) kiinduló alacsony aktiválási energiájú reakcióutak átmeneti állapotai és termékei. Az ábrán BH&HLYP/6-31G(d) optimált szerkezetek geometriai adatai is fel vannak tüntetve.

A PNT0 is lehet kiindulási pontja addíciót követő reakcióknak (**10. ábra**). Itt is lehetőség nyílik egyrészt az 1,3-hidrogénvándorlásra (**15. ábra**):



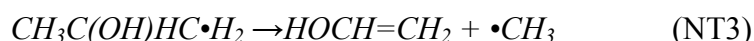
Az ehhez tartozó NT1-es átmeneti állapot nagy hasonlóságot mutat a szintén 1,3-hidrogénvándorláshoz tartozó T1 átmeneti állapot szerkezetével. Ennek ellenére a TS szerkezethez tartozó relatív entalpia-érték [$\Delta H_{\text{rel}}^{\circ}(\text{TS}) = 12,7 \text{ kJ mol}^{-1}$] körülbelül fele a T1-nek. A képződő mélyebb energiájú 2-propoxil gyökben (PNT1) a C-C kötések Jahn-Teller hatásnak köszönhetően enyhén aszimmetrikusak (1,534 Å és 1,521 Å) az oxigénen lokalizálódó gyökcentrum következtében. Az NT1 reakció standard reakcióentalpiája $17,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A másik lehetséges továbbalakulási lépés a β -helyzetű hidrogén lehasadása:



Az átmeneti állapot (NT2) és a propén-2-ol (PNT2) megfelelő geometriai paraméterei alig különböznek egymástól. Talán a legnagyobb eltérés (0,030 Å) a kialakuló C=C kettős kötészosszában van. Az NT2 szerkezetben a felhasadó C-H kötés (1,857 Å) majdnem 1,7-szerese az átlagos C-H kötészosszhoz képest ($\approx 1,090$ Å). Ugyanígy kis különbséget tapasztaltam a relatív entalpia-értékekben is; a TS-hez tartozó érték $15,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a termékeké $-10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Kissé alacsonyabb aktiválási gáttal [$\Delta H_{\text{rel}}^{\circ}(\text{TS}) = 10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$] rendelkező reakciócsatorna a metilcsoport lehasadási reakciója:



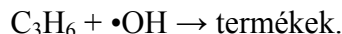
A reakcióhoz tartozó átmenet állapot terméktípusú. A TS szerkezetben (NT3) a felhasadó kötés erősen megnyúlt (2,220 Å) a propénben mért 1,495 Å értékhez képest. A kialakulóban lévő C=C kötés (1,360 Å) alig tér el az vinil-alkohol molekulában (PNT3) mért értéktől (1,322 Å). Az NT3 elemi lépés reakcióentalpiája $104,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. A propén + $\cdot\text{OH}$ entalpiaszintjéhez képest a végtermékek entalpiája $-33,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al kisebb.

Amint látható a propén + $\cdot\text{OH}$ reakciórendszer entalpiafelületéből, az allilgyök képződése (mind a direkt, mind az indirekt) fontos szerepet kell hogy játszon a reakció teljes kinetikájában, hiszen a hozzájuk tartozó aktiválási entalpiák kicsinek bizonyultak. Ezen reakciók hozzájárulása magyarázhatja az etén + $\cdot\text{OH}$ reakcióhoz képest [$(8.7 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$] 300 K-en 3,4-szer nagyobb mért propén + $\cdot\text{OH}$ sebességi állandót [$(2.95 \pm 0.10) \times 10^{-11}$] [45], ami jó egyezést mutat az 1-butén reakciója esetén mért értékkel [$(3.02 \pm 0.15) \times 10^{-11}$]. Összevetve a többi hidrogénelvonási reakcióval, a pozitív reakcióentropia-, illetve negatív reakciószabadentalpia-érték a stabil allilgyök képződésének kedvezményezettségét mutatja.

A propén + $\cdot\text{OH}$ reakció kinetikai vizsgálata

A propén + $\cdot\text{OH}$ reakció hőmérsékletfüggésének első közvetlen mérését *Atkinson* és *Pitts* végezte 1975-ben [46]. Rezonanciafluoreszcencia technikát használtak 297 K és 425 K közötti méréseikhez, miközben a nyomást 50 Torr-on tartották. Az általuk javasolt sebességi állandót a villanófényfotolízissel generált hidroxilgyök koncentrációjának

időbeli csökkenéséből határozták meg, pszeudo-elsőrendű körülmények között ($[C_3H_6]_0 \approx [C_3H_6] \gg [OH]$):



Az így kapott eredő (teljes) sebességi állandó felírható az alábbi formába:

$$k_{teljes}^{\infty}(T) = -\frac{1}{[C_3H_6][OH]} \times \frac{d[OH]}{dt}, \quad (67)$$

Az általuk közölt sebességi állandó értéke $4,1 \times 10^{-12} e^{[(4,52 \pm 1,25 \text{ kJ mol}^{-1})/RT]} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Az 1980-as években a propén + $\bullet OH \rightarrow$ termékek reakció sebességi állandóját számos technika segítségével megmérték. Például, *Biermann* és munkatársai fotoionizációs tömegspektrométerhez csatlakoztatott áramlásos reaktorban mérték meg a reakció sebességét [47]. Ezen alacsony nyomású (2 Torr) mérések során az absztrakció a teljes kinetikához való hozzájárulását kevesebb, mint 2 %-ra becsülték. Az általuk javasolt sebességi állandó $(2,51 \pm 0,25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (248 K) volt.

Hasonló technikával dolgozott *R. H. Smith* is, akik nemcsak reakció hőmérsékletfüggését (255-458 K), hanem a nyomásfüggését is tanulmányozta [48]. Kísérleteiből arra következtetett, hogy szobahőmérsékleten már néhány Torr nyomáson is a nagynyomású sebességi határérték mérhető. Erősen negatív hőmérsékletfüggést tapasztalt a vizsgált hőmérséklettartományban. A meghatározott nagynyomású sebességi állandó $1,59 \times 10^{-13} \times e^{(1470 \text{ K}/T)} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ K}^{-1}$ -nek adódott, 18 %-os mérési pontosság mellett.

Zellner és *Lorentz* meghatározták a reakció sebességi állandójának nyomásfüggését szobahőmérsékleten rezonanciafluoreszcencia technika segítségével [49]. Alacsony 1,3 - 130 mbar nyomástartományban, a sebességi állandó „fall-off” viselkedést mutatott (a nyomás növelésére a sebességi állandó szintén nőtt). Szobahőmérsékleten, a nagynyomású sebességi állandót $(2,99 \pm 0,50) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ K}^{-1}$ -nek becsülték.

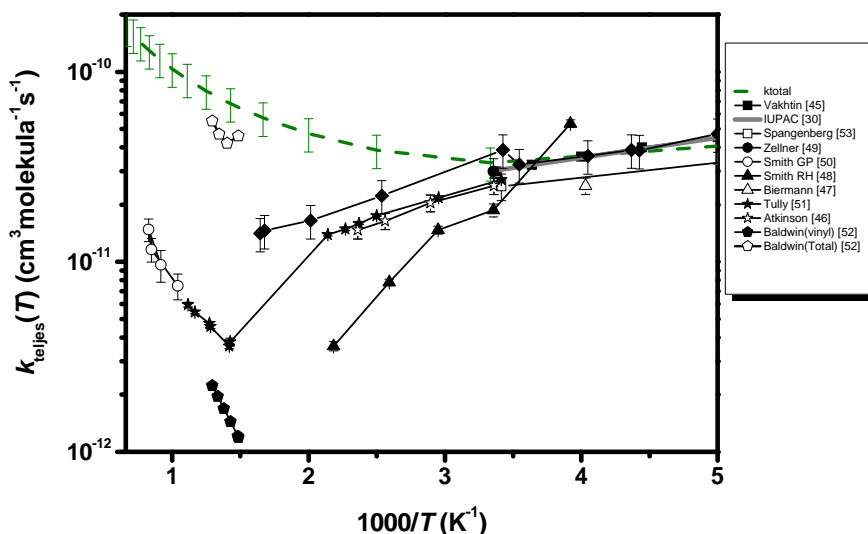
G. P. Smith és munkatársai lézerindukált fluoreszcencia segítségével megmérték a propén + $\bullet OH$ reakció sebességi állandóját 960 és 1210 K-en. A sebesség állandókra $4,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ és $9,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ értékek adódtak [50].

Tully és Goldsmith szintén vizsgálta a propén + •OH reakció hőmérsékletfüggését a 293 - 896 K hőmérséklettartományban [51]. A méréseik során lézerfotolízis technikával előállított, •OH gyököket detektáltak lézerindukált fluoreszcenciával. A méréseiket 25 és 600 Torr közötti nyomásintervallumban hajtották végre. A méréseket megismételték a deuterizált propénnel (C₃D₆) is. Az általuk észlelt sebességi állandó $(4,58 \pm 0,46) \times 10^{-12} \times e^{[(4,36 \pm 0,32 \text{ kJ mol}^{-1})/RT]} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ K}^{-1}$ volt.

Baldwin és munkatársai szintén meghatározták a propén + •OH reakció sebességi állandóját a 673 – 773 K hőmérséklettartományban [52], amely körülbelül egy nagyságrenddel nagyobbak adódtak a Tully vagy G. P. Smith által közölt eredményeknél. A cikk további érdekessége, hogy meghatározta a vinilhelyzetű absztrakció sebességi állandóját, ami körülbelül fele a Tully által közölt teljes sebességi állandónak ezen a hőmérséklettartományon.

További két újabb cikk jelent meg [45,53] a propén + •OH reakció alacsony hőmérsékletű kinetikájáról (T < 300 K). Ezekben a munkákban az alacsony hőmérséklet eléréséhez laval nozzle expansion technikával dolgoztak. Az egyik a korábban már említett Vakhin és munkatársai munkája, amelyben hőmérsékletfüggésre a következő kifejezést javasolták: $(2,95 \pm 0,10) \times 10^{-11} (T/300 \text{ K})^{(-1,06 \pm 0,13)} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [45].

Az IUPAC által javasolt alacsony hőmérsékletű (200-300 K), nagynyomású sebességi állandó $(3.0 \times 10^{-11} (T/300 \text{ K})^{-1}) \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ szinte teljes egyezést mutatott mind Vakhin, mind Zellner által korábban javasolt sebesség értékkel [54].



16. ábra. A propén + •OH reakciórendszer kísérleti pontjai, illetve a számított teljes sebességi állandó (zölddel jelölve)

A kísérleti adatokat a **16. ábra** mutatja. Mint látható az alacsony hőmérsékleti régióban (200-300 K) a kísérleti adatok egységesnek mondhatóak. Ebben a tartományban a sebességi állandó egyértelműen negatív hőmérsékletfüggést mutat, amely komplexképződésen keresztül lejátszódó, pszeudó negatív aktiválási entalpiájú reakciók dominanciájára utal. A szobahőmérséklet felett a kísérleti pontok erősen szórnak, ez különösen igaz a 660 K feletti tartományra. Ebben a magashőmérsékleti tartományban annyi azért megállapítható, hogy a mérési eredmények pozitív hőmérsékletfüggést mutatnak. A köztes hőmérséklettartományban (300-660 K), a hőmérsékletfüggés-váltás helye nem egyértelmű. A teljes kinetikai modell felépítését az nehezíti, hogy a nagyszámú alacsony aktiválási entalpiájú reakciócsatorna (NT_0 , T_0 , A_{Ind0} , A_{Dir0} és A_2) többsége csatolt a van der Waals komplex képződésén keresztül (NT_0 , T_0 és A_{Ind0}). Másrészt a van der Waals komplex visszairányú bomlásának sebessége nem ismert.

A korábban említett etén + $\bullet OH$ reakció esetén csak egy addíció, illetve egy kedvezőtlenebb (A1a és A1b típusú) vinilhelyzetű absztrakció játszódhat le [⁵⁵], mivel nincs lehetőség sem allilhelyzetű, sem A2 típusú vinilhelyzetű hidrogénelvonásra. A propén + $\bullet OH$ reakció alacsony hőmérsékleten mért reakciósebessége két kis gátmagasságú reakció jelenléte miatt lehet 3,4-szer gyorsabb az etén + $\bullet OH$ esetében a mérthez képest. *Klippenstein* és munkatársai magasszintű *ab initio* számolásaik felhasználásával modellezték az etén + $\bullet OH$ kinetikáját a 70 - 600 K hőmérséklettartományban [56]. A kísérleti reakciósebességgel jól egyező kinetikai modellhez szükségesnek bizonyult a számított gátmagasság $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -kal történő módosítása. Ez a módosítás legalább 2,5-szeres eltérést okozott a számított sebességi állandóban 660 K-en (70 K-en ez az eltérés körülbelül egy nagyságrendnyi).

Amit biztosan megállapíthatunk, hogy az allilhelyzetű (A_{Ind0} és A_{Dir0}), illetve a vinilhelyzetű (A2) hidrogén elvonások a korábbi kinetikai modellekből méltánytalanul maradtak ki, hiszen entalpiagátjaik alacsonyabbak, mint azt korábban feltételezték. Másrészt fontos lenne – amennyiben lehetséges - a propén + $\bullet OH$ reakciók termékeinek követése, amely többletinformációval szolgálna a pontos kinetikai modell felépítésére.

Ezen problémák ellenére megkíséreltem az eddigi kísérleti eredmények, illetve az általam számított propén + $\bullet OH$ potenciális energiafelületből származtatott kinetikai leírás összhangra hozását.

A teljes sebességi állandó közelíthető a lehetséges különálló reakciók sebességi állandóinak összegével, ha a visszairányú reakciók sebességét elhanyagoljuk (felső becslés):

$$k_{teljes}^{\infty}(T) = k_{T0}(T) + k_{NT0}(T) + k_{A_{Ind}0}(T) + k_{A_{Dir}0}(T) + k_{A_{1a}}(T) + k_{A_{1b}}(T) + k_{A_{2}}(T) \quad (68)$$

Mind a direkt, mind az indirekt reakciók esetén a reakciósebességet a bimolekulás reakciókra felírt konvencionális átmenetiállapot-elmélet segítségével számítottam (66 egyenlet). Mint említettem, az indirekt absztrakciók esetén a reakciósebességek meghatározásához szükséges lenne a van der Waals komplex propénné és hidroxilgyökké történő bomlásának sebességének ismerete. Ezt a κ transzmissziós együtthatón keresztül vettem figyelembe. A κ -t az alacsony hőmérsékletű kísérleti adatokra történő illesztéssel határoztam meg ($\kappa = 0.23$). Azért ezeket a kísérleti adatokat választottam, mert egyrészt a kísérleti adatok konzisztensnek bizonyultak, másrészt kevesebb reakciócsatorna hozzájárulását feltételezi. A számított reakciósebességeket a **4. táblázatban** foglaltam össze. A (68) egyenlet alapján kapott teljes reakciósebességet a **4. táblázat** mellett **16. ábra** is mutatja. Azt találtam, hogy magashőmérsékleti tartományban a teljes reakciósebességek (k_{teljes}^{∞}) jó egyezést mutatnak *Baldwin* és munkatársai munkájában közölt értékekhez. Ugyanez igaznak bizonyult az általuk javasolt vinilhelyzetű reakció esetében is.

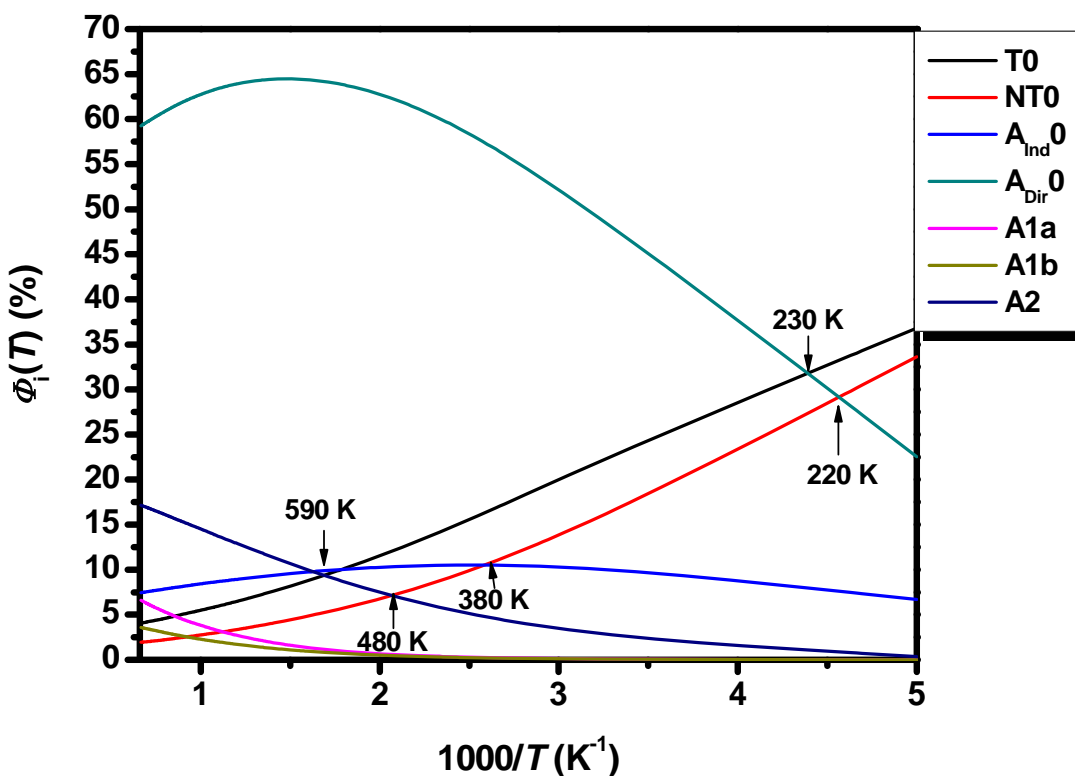
4. táblázat. A propén + •OH reakciórendszer elemi lépéseinek nagynyomású sebességi állandói ($\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

T(K)	$k(\text{T0})$	$k(\text{NT0})$	$k(\text{A}_{\text{Ind0}})$	$k(\text{A}_{\text{Dir0}})$	$k(\text{A1a})$	$k(\text{A1b})$	$k(\text{A2})$	$k_{\text{teljes}}^{\infty}$
200	$1,45 \times 10^{-11}$	$1,32 \times 10^{-11}$	$2,64 \times 10^{-12}$	$9,15 \times 10^{-12}$	$3,78 \times 10^{-16}$	$7,10 \times 10^{-16}$	$1,42 \times 10^{-13}$	$3,97 \times 10^{-11}$
300	$7,44 \times 10^{-12}$	$5,29 \times 10^{-12}$	$3,29 \times 10^{-12}$	$1,59 \times 10^{-11}$	$1,37 \times 10^{-14}$	$1,60 \times 10^{-14}$	$7,60 \times 10^{-13}$	$3,27 \times 10^{-11}$
400	$5,80 \times 10^{-12}$	$3,64 \times 10^{-12}$	$4,00 \times 10^{-12}$	$2,28 \times 10^{-11}$	$8,97 \times 10^{-14}$	$8,25 \times 10^{-14}$	$1,91 \times 10^{-12}$	$3,83 \times 10^{-11}$
500	$5,25 \times 10^{-12}$	$3,06 \times 10^{-12}$	$4,73 \times 10^{-12}$	$2,98 \times 10^{-11}$	$2,91 \times 10^{-13}$	$2,32 \times 10^{-13}$	$3,50 \times 10^{-12}$	$4,68 \times 10^{-11}$
600	$5,09 \times 10^{-12}$	$2,82 \times 10^{-12}$	$5,47 \times 10^{-12}$	$3,68 \times 10^{-11}$	$6,61 \times 10^{-13}$	$4,79 \times 10^{-13}$	$5,42 \times 10^{-12}$	$5,67 \times 10^{-11}$
700	$5,09 \times 10^{-12}$	$2,72 \times 10^{-12}$	$6,21 \times 10^{-12}$	$4,38 \times 10^{-11}$	$1,22 \times 10^{-12}$	$8,23 \times 10^{-13}$	$7,59 \times 10^{-12}$	$6,75 \times 10^{-11}$
800	$5,19 \times 10^{-12}$	$2,70 \times 10^{-12}$	$6,96 \times 10^{-12}$	$5,09 \times 10^{-11}$	$1,95 \times 10^{-12}$	$1,26 \times 10^{-13}$	$9,94 \times 10^{-12}$	$7,89 \times 10^{-11}$
900	$5,34 \times 10^{-12}$	$2,72 \times 10^{-12}$	$7,71 \times 10^{-12}$	$5,80 \times 10^{-11}$	$2,87 \times 10^{-12}$	$1,77 \times 10^{-12}$	$1,24 \times 10^{-11}$	$9,08 \times 10^{-11}$
1000	$5,52 \times 10^{-12}$	$2,77 \times 10^{-12}$	$8,46 \times 10^{-12}$	$6,50 \times 10^{-11}$	$3,94 \times 10^{-12}$	$2,36 \times 10^{-12}$	$1,50 \times 10^{-11}$	$1,03 \times 10^{-10}$
1100	$5,73 \times 10^{-12}$	$2,83 \times 10^{-12}$	$9,22 \times 10^{-12}$	$7,21 \times 10^{-11}$	$5,15 \times 10^{-12}$	$3,01 \times 10^{-12}$	$1,77 \times 10^{-11}$	$1,16 \times 10^{-10}$
1200	$5,95 \times 10^{-12}$	$2,91 \times 10^{-12}$	$9,97 \times 10^{-12}$	$7,92 \times 10^{-11}$	$6,50 \times 10^{-12}$	$3,71 \times 10^{-12}$	$2,05 \times 10^{-11}$	$1,29 \times 10^{-10}$
1300	$6,19 \times 10^{-12}$	$2,99 \times 10^{-12}$	$1,07 \times 10^{-11}$	$8,63 \times 10^{-11}$	$7,96 \times 10^{-12}$	$4,46 \times 10^{-12}$	$2,33 \times 10^{-11}$	$1,42 \times 10^{-10}$
1400	$6,43 \times 10^{-12}$	$3,09 \times 10^{-12}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$9,34 \times 10^{-11}$	$9,52 \times 10^{-12}$	$5,25 \times 10^{-12}$	$2,62 \times 10^{-11}$	$1,55 \times 10^{-10}$
1500	$6,68 \times 10^{-12}$	$3,19 \times 10^{-12}$	$1,22 \times 10^{-11}$	$1,00 \times 10^{-10}$	$1,12 \times 10^{-11}$	$6,08 \times 10^{-12}$	$2,91 \times 10^{-11}$	$1,69 \times 10^{-10}$

A számított modelltől származtatott elágazási arányok szerint, a direkt allilhelyzetű elvonásnak (A_{Dir0}) már alacsony hőmérsékleten is (220 K) nagyobb a teljes kinetikához való hozzájárulása mint a terminális addícióé (**17. ábra**). 380 K-en, az indirekt hidrogén absztrakció (A_{Ind0}) is gyorsabbá válik, mint a nemterminális addíció (NT0). A direkt allilhelyzetű elvonás 230 K felett a legfontosabb reakciócsatorna, magas hőmérsékleten pedig szinte egyedül meghatározza a teljes kinetikát ($\Phi_i(1500 \text{ K}) = 59,5 \%$). Az A2 reakció hozzájárulása a teljes kinetikához 17,2 %-ra nő ezen a hőmérsékleten. A többi csatorna közül egyik sem haladja meg a 8 %-os elágazási arányt 1500 K-en.

Egy érdekesség, hogy a terminális addíció sebességi állandója a vizsgált hőmérséklettartományban 52,3-67,7 %-a a két addíciós reakció sebességének. Ez jó egyezést mutat Cvetanovic által közölt 65 %-kal [40].

Összegezve becslésünket, alacsony hőmérsékleten az indirekt addíciós csatornák dominálnak (T0 és NT0), addig a magas hőmérsékleten a direkt allilhelyzetű elvonás ($A_{Dir}0$) válik egyeduralmúvá. Az A1a és az A1b reakciók elhanyagolhatóak a teljes kinetika szempontjából a vizsgált hőmérséklettartományban.



17. ábra. A módosított modellből számított termékarányok ($\Phi_i(T)$) hőmérsékletfüggése.

3.2. Az 1,4-pentadién reakciója hidroxilgyökkel

Az előbbi fejezetben bemutattam, hogy a monoallilgyök képződése energetikailag kedvezményezett. Amint az látható volt, a hidrogénelvonási reakció erősen exoterm folyamat, hiszen a reaktív hidroxilgyökből víz képződik, míg a párosítatlan elektron a képződő allilgyökön stabilizálódik. A három elektron delokalizálódása három szénen okozza a gyök megnövekedett stabilitását. Növelve a delokalizációban résztvevő elektronok számát, a stabilitás tovább is növelhető. A 1,4-pentadién molekulából hidrogénelvonással származtathatunk 1,4-pentadién-3-il gyököt, amely a legkisebb öt elektront öt szénen konjugált (biállil típusú) nem gyűrűs alkilgyök. Az biállilgyök

képződési és kisebb reaktivitásán keresztül kívánom bemutatni a megnövekedett stabilitást. Emellett a vele versengő reakciókat is ismertetem.

3.2.1. A teljes reakciórendszer vizsgálata

A 1,4-pentadién több szempontból is figyelemre méltó, hiszen homológjai nagy mennyiségben fordulnak elő a sejtmembrán alkotóként szolgáló többszörösen telítetlen zsírsavak szénhidrogénláncában (PolyUnsaturated Fatty Acid, PUFA) [57].

A membránok környezetében található H_2O_2 -ből, Fenton típusú reakcióban hidroxilgyök ($\bullet OH$) képződhet [58]:



A $\bullet OH$ gyök szintén képződhet a vízmolekulák külső sugárzás hatására történő elbomlása során is [59]. A lipidperoxidáció során első lépéseként a telítetlen zsírsavlánc biállilhelyezetű hidrogénjét vonja el a hidroxilgyök [60]. Mivel a lipidperoxidáció termékei növelik a különböző neurodegeneratív megbetegedések valószínűségét [61], a lejátszódó folyamatok ismerete elengedhetetlen a negatív élettani hatások csökkentéséhez.

A telítetlen és a többszörösen telítetlen szénhidrogének reakciói $\bullet OH$ gyökkel jelentős szerepet játszanak égési folyamatok során is [62,63,53,64]. Az égés megismerésében, optimalizációban elengedhetetlen ezen reakciómechanizmusok minél teljesebb ismerete.

A propén + $\bullet OH$ rendszeren elvégzett módszertesztelés alapján és a megnövekedett konjugáció miatt az 1,4-pentadién és a hidroxilgyök reakcióját a QCISD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/6-31G(d) szinten számítottam (**1. táblázat**).

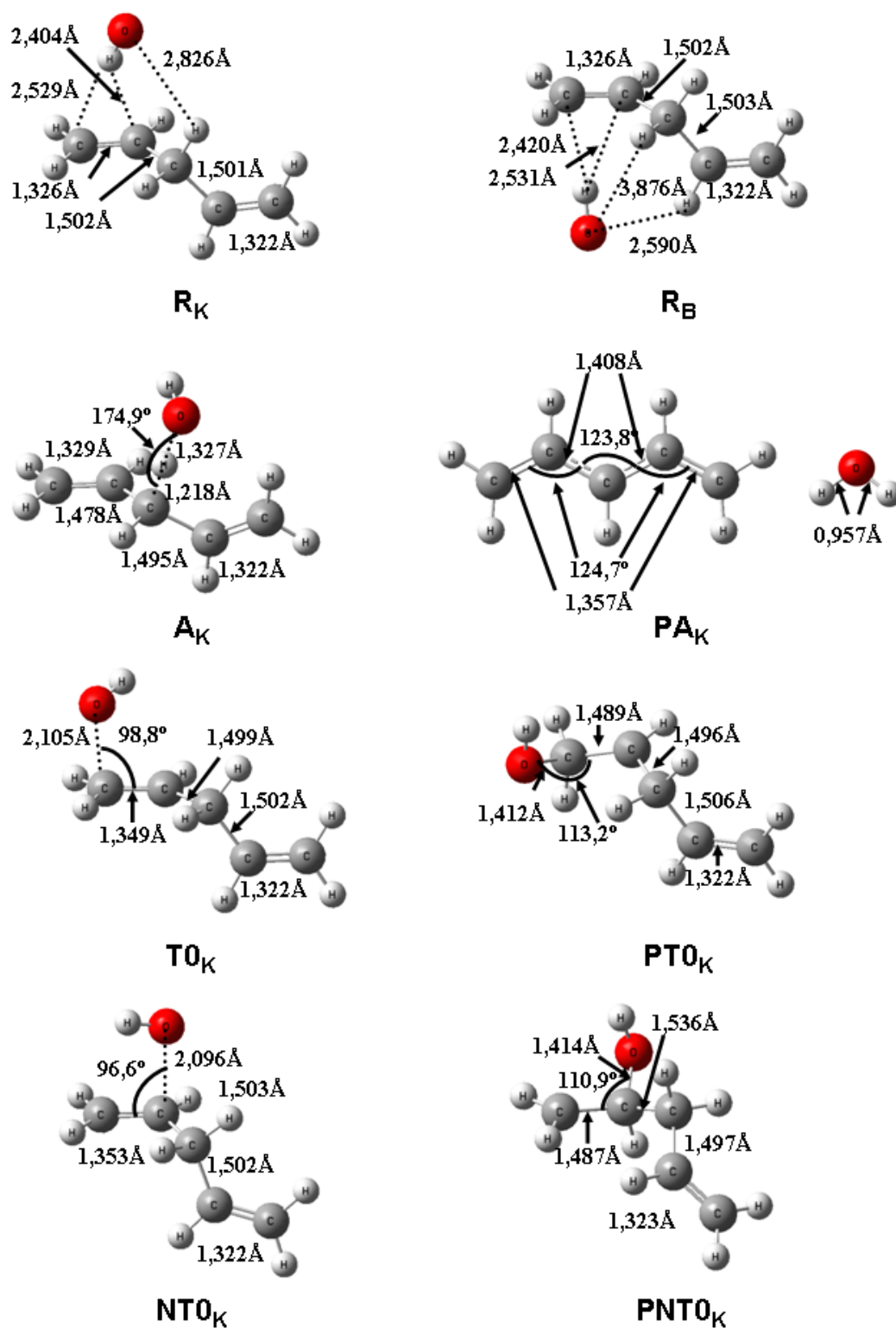
Ahogy azt a propén + $\bullet OH$ reakciók esetében, a reakció első lépésében, az 1,4-pentadién molekula van der Waals komplexet (R) képez a $\bullet OH$ gyökkel. A $\bullet OH$ gyök orientációját tekintve kétféle komplexet különböztethetünk meg (**18. ábra**). Az egyik, amikor a pentadién molekula tömegközéppontjától kifelé mutat, ezt hívjuk külső komplexnek (R_K), míg a másik esetben befelé mutat, és ezt belső komplexnek nevezzük (R_B).

5. táblázat. A 1,4-pentadién + •OH reakciórendszer elemi lépéseinek termokémia sajátosságai (reakció-entalpia $\Delta_r H^\circ$, reakció során bekövetkező entrópia-változás $\Delta_r S^\circ$, reakció-szabadentalpia $\Delta_r G^\circ$, az átmeneti állapot relatív entalpiája $\Delta H_{\text{rel}}^\circ(\text{TS})$, az elemi lépés aktiválási entalpiája [pl. NT1_K: $\Delta^\ddagger H^\circ$ entrópia $\Delta^\ddagger S^\circ$ és szabadentalpia $\Delta^\ddagger G^\circ$. ($\Delta^\ddagger H^\circ = \Delta H_{\text{rel}}^\circ(\text{TS}) - \Delta H_{\text{rel}}^\circ(\text{NT0}_K)$)]

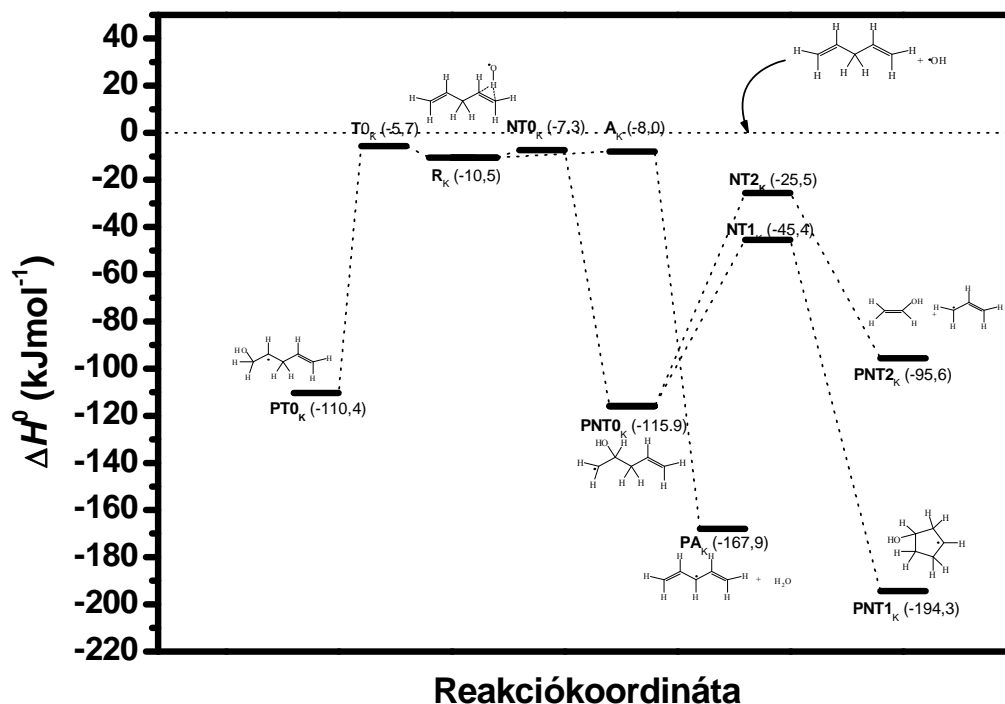
	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$\Delta H_{\text{rel}}^\circ(\text{TS})$	$\Delta^\ddagger H^\circ$	$\Delta^\ddagger S^\circ$	$\Delta^\ddagger G^\circ$
	kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	kJ mol^{-1}
Külső							
R _K	-10,5	-99,7	19,2	-	-	-	-
A _K	-167,9	5,3	-169,5	-8,0	2,5	-22,8	9,3
T0 _K	-110,4	-128,5	-72,1	-5,7	4,8	-22,7	11,6
NT0 _K	-115,9	-136,1	-75,3	-7,3	3,2	-28,5	11,7
NT1 _K	-78,4	-32,4	-68,7	-45,4	70,5	-32,6	80,2
NT2 _K	20,3	157,3	-26,6	-25,5	90,4	0,4	90,3
Belső							
R _B	-11,8	-106,0	19,8	-	-	-	-
T0 _B	-111,3	-131,3	-72,2	-9,2	2,6	-25,7	10,3
NT0 _B	-118,2	-139,1	-76,8	-6,9	4,9	-26,2	12,7
NT1 _B	-76,1	-29,5	-67,3	-47,9	70,3	-28,7	78,9
NT2 _B	22,6	161,3	-25,4	-26,6	91,7	2,1	91,0

A két komplex energetikailag szinte teljesen ekvivalensnek tekinthető (R_K -10,5 kJ mol⁻¹ és R_B -11,8 kJ mol⁻¹, **5. táblázat**). A 1,3 kJ mol⁻¹ entalpiakülönbség feltételezhetően az oxigén és a vinilhelyzetű hidrogén kölcsönhatásának is köszönhető (2,590 Å). A külső komplex kiindulási pontja a kétféle addíciós (terminális és nemterminális), valamint a hidrogén absztrakciós csatornának, amint az a IRC számítás is igazolta. A R_K-ben az oxigén és a legközelebbi absztrahálható hidrogén (H_{abs}) távolsága (O··H_{abs}) 2,826 Å-nek adódik. Ezzel szemben a R_B esetében, az oxigén és a H_{abs} távol helyezkedik el egymástól (3,876 Å), így itt nem nyílik lehetőség a hidrogénelvonásra. A **18. ábra** szerint az egyéb geometriai paraméterek tekintetében a két komplex nem tér el egymástól jelentősen. A két komplex képződési entrópiája ($\Delta_r S^\circ$) közötti különbség 6,3 J mol⁻¹ K⁻¹-nek adódott, amelyet a R_K komplex rendezett gyűrűs szerkezete magyaráz. Bimolekulás reakció esetén ekkora reakcióentrópia különbség szobahőmérsékleten csak nagyon kicsi eltérés okoz a szabadentalpia-értékében (**5. táblázat**). A további számítások

azt mutatták, hogy nincs jelentős energetikai eltérés a külső és a belső komplexből kiinduló addíciós reakcióutak átmeneti állapotai között, a maximális különbség kisebb, mint $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. A belső komplex kialakulása utáni elemi lépések teljesen hasonlóak, energetikailag pedig szinte azonosnak tekinthetők a külső komplex reakcióival (**5. táblázat**). A továbbiakban a könnyebb érthetőség kedvéért, csak a kevésbé stabil külső komplexből kiinduló reakciócsatornához tartozó szerkezeteket és termokémiai adatokat elemzem.



18. ábra. A 1,4-pentadién + •OH reakciórendszer reakció előtti komplexek (R_K és R_B), illetve legalacsonyabb energiájú átmeneti állapotok és a hozzá tartozó termékek szerkezeti BH&HLYP/6-31G(d) szinten.



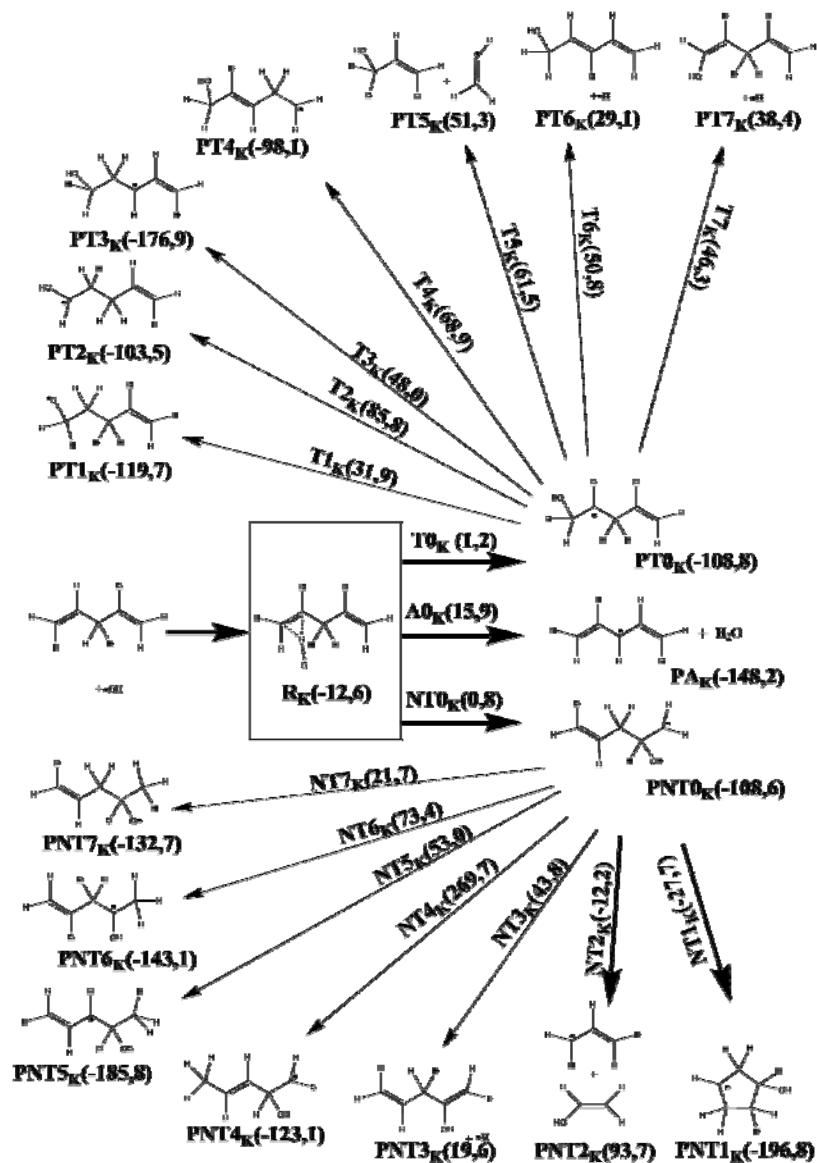
19. ábra. A legalacsonyabb entalpiájú reakcióutak a 1,4-pentadién + •OH reakciórendszerben. A zárójelben a relatív standard entalpia-értékeket (ΔH°) tüntettem fel.

Amint azt a 19. ábra mutatja, mindhárom lehetséges reakciócsatornához tartozó átmeneti állapot szerkezet negatív relatív entalpiájú ($\Delta H_{\text{rel}}^0(\text{TS})$). A következő reakciók átmeneti állapotai a kvantumkémiai módszer hibahatárán belül térnek csak el egymástól.

A legkisebb aktiválási entalpiájú reakcióút, ($2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) a hidrogénelvonás. Ezen reakció során az 1,4-pentadien-3-il gyök mellett vízmolekula is képződik, amit jelentős mennyiségű hő felszabadulása kísért ($\Delta_r H^\circ = -169,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 5. táblázat). Emellett a folyamat reakcióentrópiája is enyhén pozitív ($5,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Az átmeneti állapot geometriája erős reaktáns jelleget mutat, hiszen az O-H_{abs} kötés ($1,327 \text{ \AA}$) nagyban eltér a vízmolekulában kapott, $0,957 \text{ \AA}$ -ös értéktől, míg a C-H_{abs} távolság ($1,218 \text{ \AA}$) csak kisebb megnyúlást mutat a 1,4-pentadiénben mért értékhez képest ($1,090 \text{ \AA}$). A visszairányú reakcióhoz tartozó nagy aktiválási entalpia ($159,9 \text{ kJ mol}^{-1}$) következtében, ezen folyamat sebessége szobahőmérsékleten elhanyagolhatónak tekinthető.

A terminális helyzetű addíció (T0_K) tűnik az addíciós reakciók közül energetikailag a kedvezőtlenebbnek, a $4,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ aktiválási entalpia-értékkel. A reakció

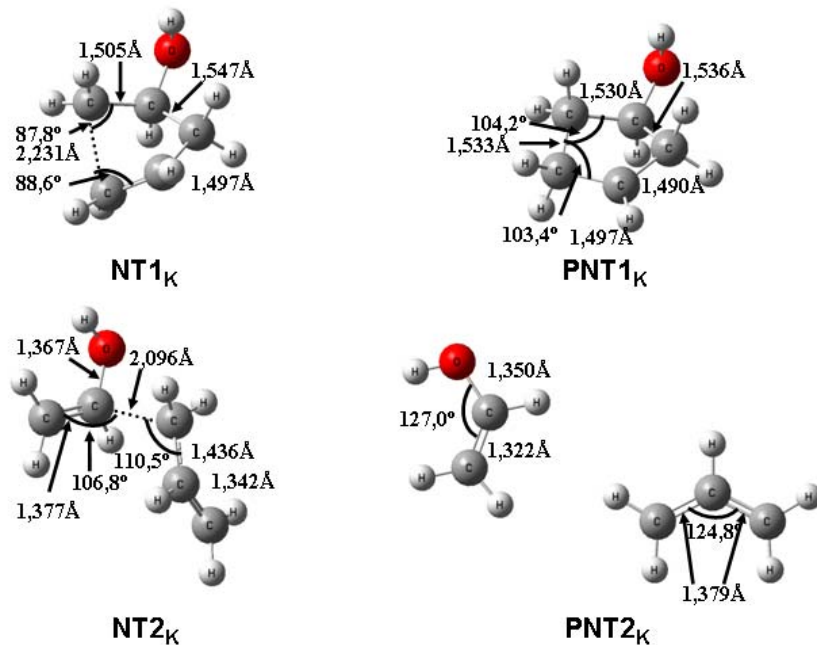
termékeként stabilis, 4-pentén-1-ol-2-yl gyök képződik (PT0_K). Az T0_K átmeneti állapothoz tartozó szerkezetben a hidroxilgyök oxigénje a láncvégi szén felett, viszonylag távol (2,105 Å-re) helyezkedik el (18. ábra); leszámítva az oxigén orientációját, ez a geometria nagy hasonlóságot mutat a már bemutatott reakció előtti komplexszel (R_K). A termék képződése (PT0_K) során az előbb említett C-O távolság jelentősen lerövidül (1,412 Å), miközben a C=C kettős kötésből (1,349 Å) inkább az egyszeres kötéshez hasonló kötéstávolság alakul ki (1,489 Å). Az O-C-C kötésszög is 98,8 -ről (T0_K), 113,2 -ra nő.



20. ábra. A pentadién + •OH teljes reakciórendszer. A zárójelben az relatív BH&HLYP/6-31G(d) energia-értékek szerepelnek, kJ mol⁻¹-ban.

A $PT0_K$ gyök másodlagos izomerizációs és lehasadási reakcióinak átmeneti állapotai a kiindulási entalpiaszint felett találhatóak, több mint $20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al, BH&HLYP/6-31G(d) szinten számolva. Így szobahőmérsékleten ezek a reakciócsatornák elhanyagolhatóan járulnak hozzá a teljes kinetikához, így részletes bemutatására itt nem kerül sor (**20. ábra**).

A harmadik reakcióirány, a nemterminális addíciós reakció ($NT0_K$), amelynek számított aktiválási entalpiája $3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al bizonyult nagyobbak a R_K -hoz képest. Hasonlóan a terminális addíció átmeneti állapotához, ebben az esetben is a hidroxilgyök oxigénje szinte teljesen a szén felett ($C-C-O=96,6^\circ$) található $2,096 \text{ \AA}$ távolságban. Habár a képződő 4-pentén-2-ol-1-ilyök ($PNT0_K$) geometriai paraméterei nagy hasonlóságot mutatnak (**18. ábra**) a $PT0_K$ -hoz, azonban a $PNT0_K$ reaktívabbnak bizonyult a $T0_K$ -nál, hiszen továbbalakulására két alacsony átmeneti állapotú csatorna is van ($NT1_K$ és $NT2_K$) (**20. ábra**).



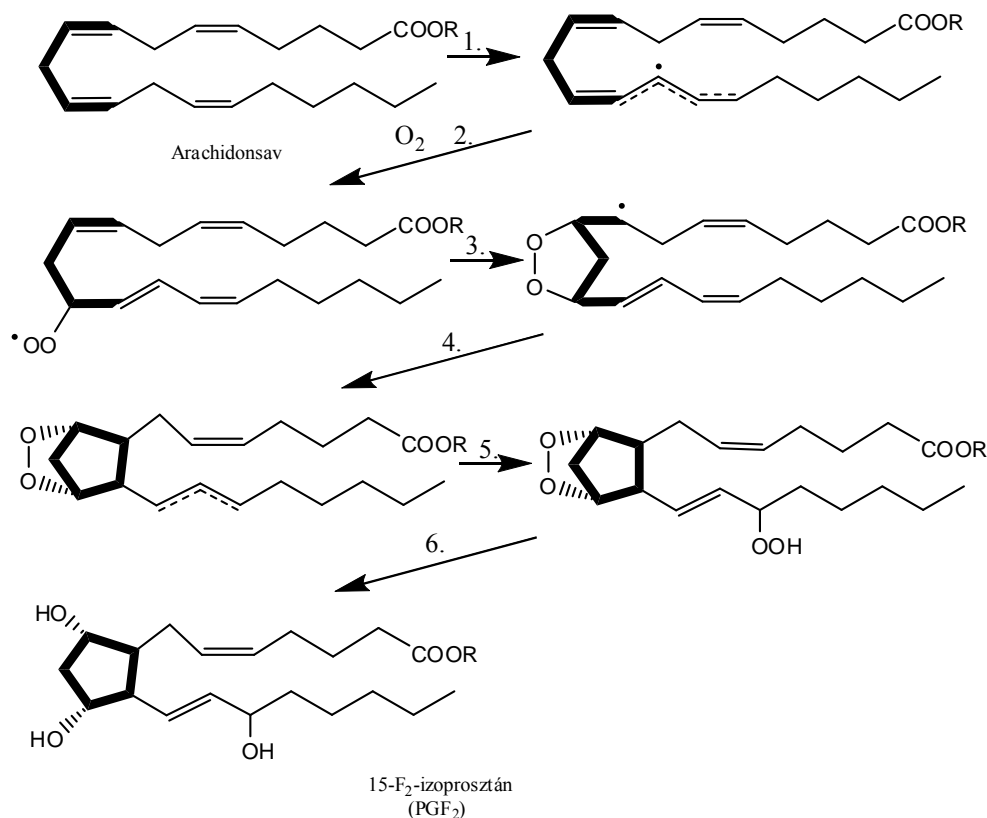
21. ábra. A nemterminális addíciót követő reakciólépések átmeneti állapotainak és termékeinek szerkezetei BH&HLYP/6-31G(d) szinten.

Az energetikailag kedvezőbb gyűrűzáródási reakció ($NT1_K$) során ciklopentanol-3-il gyök ($PNT1_K$) képződik (**19. ábra**). Habár ezen reakcióhoz tartozó gát viszonylag nagy, $70,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ tűnik (**5. táblázat**), de az átmeneti állapot relatív entalpiája még mindig $45,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al alacsonyabban van az $1,4$ -pentadién + $\bullet OH$

kiindulási entalpiaszinthez képest. További érdekesség, hogy a gyűrűképződési lépés exoterm folyamatnak bizonyul ($\Delta_r H^\circ(\text{NT1}_K) = -78,4 \text{ kJ mol}^{-1}$), és az így képződött gyök $194,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al stabilabb a kiindulási reaktánsokhoz képest. A gyűrűzáródás átmeneti szerkezetében a két terminális szén nagy távolságban helyezkedik el egymástól ($2,231 \text{ \AA}$). Ez a távolság a termék esetén már csak $1,533 \text{ \AA}$, ami megfelel egy átlagos egyszeres C-C kötés kötéshosszának. Az átmeneti állapotra jellemző két kötésszög változása is megfigyelhető: C-C \cdots C szög $87,8^\circ$ -ról $104,2^\circ$ -ra nő és hasonló tapasztalható a C \cdots C-C szög esetén is, ami $88,6^\circ$ -ról $103,4^\circ$ -ra változik (**21. ábra**).

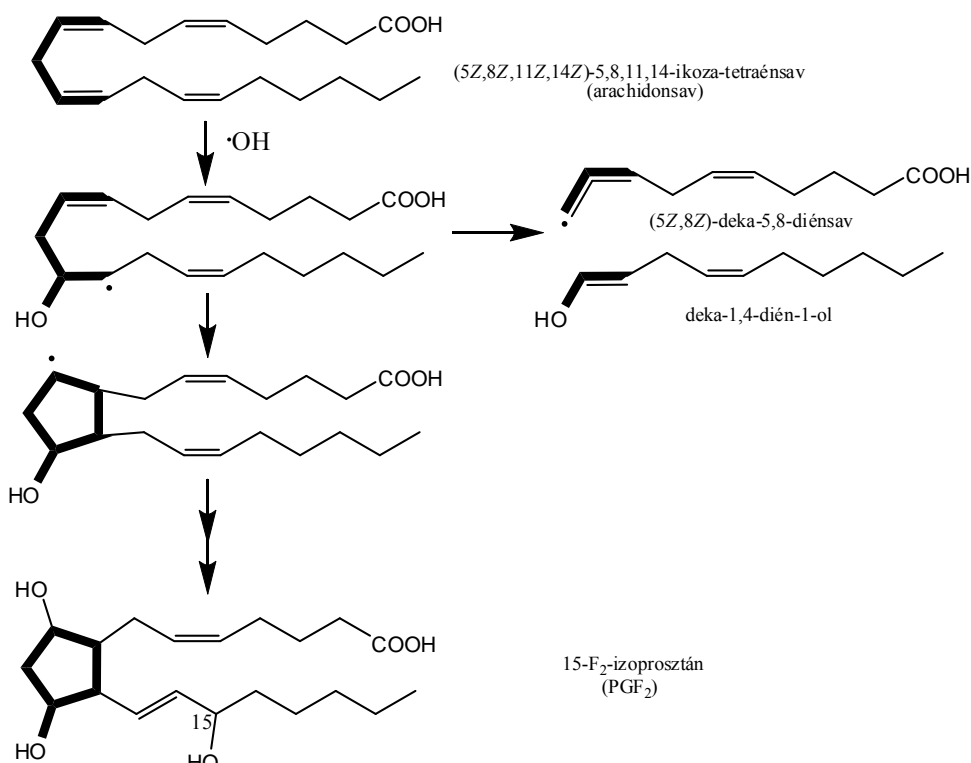
A másik reakció (NT2_K) során a hidroxicsoport melletti szén-szén kötés hasad fel, és így vinil-alkohol, illetve allilgyök képződik (PNT2_K). Ez az erősen termék típusú átmeneti állapoton keresztül lejátszódó reakciólépés enyhén endoterm (**5. táblázat**, $\Delta_r H^\circ(\text{NT2}_K) = 20,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), melynek gátmagassága $90,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. A visszairányú folyamathoz tartozó, nagy $70,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -os aktiválási entalpián kívül a negatív reakcióentalpia érték ($-25,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) nem kedvez a bimolekulás lépésnek, azaz egy feltételezett egyensúly esetén is a reakció erősen a lehasadás irányába mutat.

A fent bemutatott absztrakciós reakció, illetve nemterminális addíciót követő reakciók, a sejtmembránokban lejátszódó nemenzimatisz folyamatokra is magyarázatot adhatnak. A reaktív oxigén tartalmú molekulák (ROS) tehetők felelőssé a membránokban lejátszódó degeneratív folyamatokért [58]. Ezen gyökös mechanizmusú reakciókkal szemben a sejtek védekezhetnek, illetve felhasználhatják saját anyagaik előállítására (pl. 15-F₂-izoprosztán). Egy ilyen feltételezett mechanizmust mutat **22. ábra**.



22. ábra. A 15-F₂-izoprosztán molekula egy feltételezett bioszintézise. A megvastagított vonalak az ebben a fejezetben vizsgált 1,4-pentadiénnel analóg [60].

Számos szerző a prosztaglandinok bioszintézisére ezt a soklépéses enzimátikus mechanizmust fogadta el [60]. A mechanizmus első lépése után képződő konjugált (biallyil típusú) gyökre egy triplétt oxigén addíciónalódik (**22. ábra**, 2. lépés), ami először endoperoxidot képez (**22. ábra**, 3. lépés). A következő lépésekben a ciklopentán gyűrű záródását követően a peroxid kötés felhasad, ami két hidrogént felvéve, illetve további OH-csoport beépülésével ($\bullet\text{OOH}$ gyökön keresztül) eredményezi a 15-F₂-izoprosztán molekulát. A reakciót ciklooxygenázok (COX) katalizálják. *Morrow* és munkatársai *in vitro* és *in vivo* kísérleteikben [65,66] azt találták, hogy arachidonsavból COX hiányában is, izoprosztánok racém elegye képződik nagy mennyiségben. Összevetve a kísérleti eredményeiket az 1,4-pentadién + $\bullet\text{OH}$ reakciórendszerre kapott számítási eredményeinkkel, a következő nenzimátikus mechanizmust lehet feltételezni (**23. ábra**):



23. ábra. Az 1,4-pentadién + $\cdot\text{OH}$ reakciójának analógiája alapján a PGF₂ prosztagladin egy lehetséges nemenzimatisz szintézis útvonala (balra). Foszfolipid zsírsavegységének bomlási termékei (jobbra). A megvastagított molekularészlet megfelel a modellként használt 1,4-pentadién + $\cdot\text{OH}$ reakciórendszernek.

Az így kapott kémiai kép, azért is érdekes, mert „energetikai lejtőn,” juthatunk el az ötös gyűrű záródásáig, illetve a hidroxilcsoportot képező γ -helyzetű gyökcentrum logikus választ adhat a következő OH-csoport elhelyezkedésére is. A másik lehetséges reakcióút, a szénlánc rövidülése során – az arachidonsav esetében – dekadiénsav, illetve dekadiénol képződik. Ez utóbbi a megfelelő aldehiddé képes alakulni. A nemenzimatisz lipidperoxidáció során zsírsavlánc bomlástermékeként kimutattak különböző telített, telítetlen és többszörösen telítetlen aldehideket is [67]. Arachidonsav esetén, például a 2-hidroxi-4-dekadienalt detektálták az oxidáció termékeként [68]. Az éttermekben használatos sütőolajokban és zsírokban a sütés következtében – a fentiekhez hasonló módon – aldehyd típusú bomlástermékek képződnek (pl. dekadienal [69]).

3.2.2. Az 1,4-pentadién-3-il gyök vizsgálata

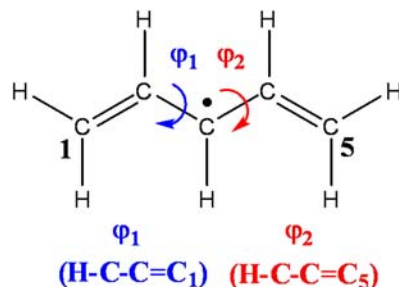
Az 1,4-pentadién-3-il gyök potenciális energiafelülete

Mint láthattuk a 1,4-pentadién + $\cdot\text{OH}$ reakciórendszer egyik kedvezményezett reakciólépése az allilhelyzetű hidrogénelvonás volt. Ennek egyik terméke a

1,4-pentadién-3-il gyök elektronszerkezete régóta kihívást jelent mind a kísérleti technikák [70,71,72], mind pedig a kvantumkémia eljárások számára [73,74,75].

Az előző fejezetben láthattuk, hogy a 4-pentén-2-ol-1-il gyök (PNT_{0K}) gyűrűzáródás termodinamikailag kedvezményezett, amely során ciklopentanol-3-il gyök (PNT_{1K}) képződik. Vizsgáltuk, hogy a 1,4-pentadién-3-il gyök képes-e alacsony hőmérsékleten spontán gyűrűs szerkezet kialakítására. Ehhez meg kell néznünk, hogy a ciklopentenil gyök izomere a 1,4-pentadién-3-il milyen konformációs sajátságokkal rendelkezik, képes-e gyors konformációváltásra, ehhez a feltérképeztük a gyök rotációs potenciális energiafelületét.

A konformációanalízis elvégzéséhez szükséges a szisztematikusan változtatandó torziós szögek (φ_1 és φ_2) definiálása, ahogy azt a **24. ábra** mutatja. Lépésközként 5° választottam, a számolások bejárták a teljes konformációs teret ($0^\circ < \varphi_i < 360^\circ$, $i = 1$ és 2). A rotációs potenciális energiafelület feltérképezésére relaxált scan technikát használtam.



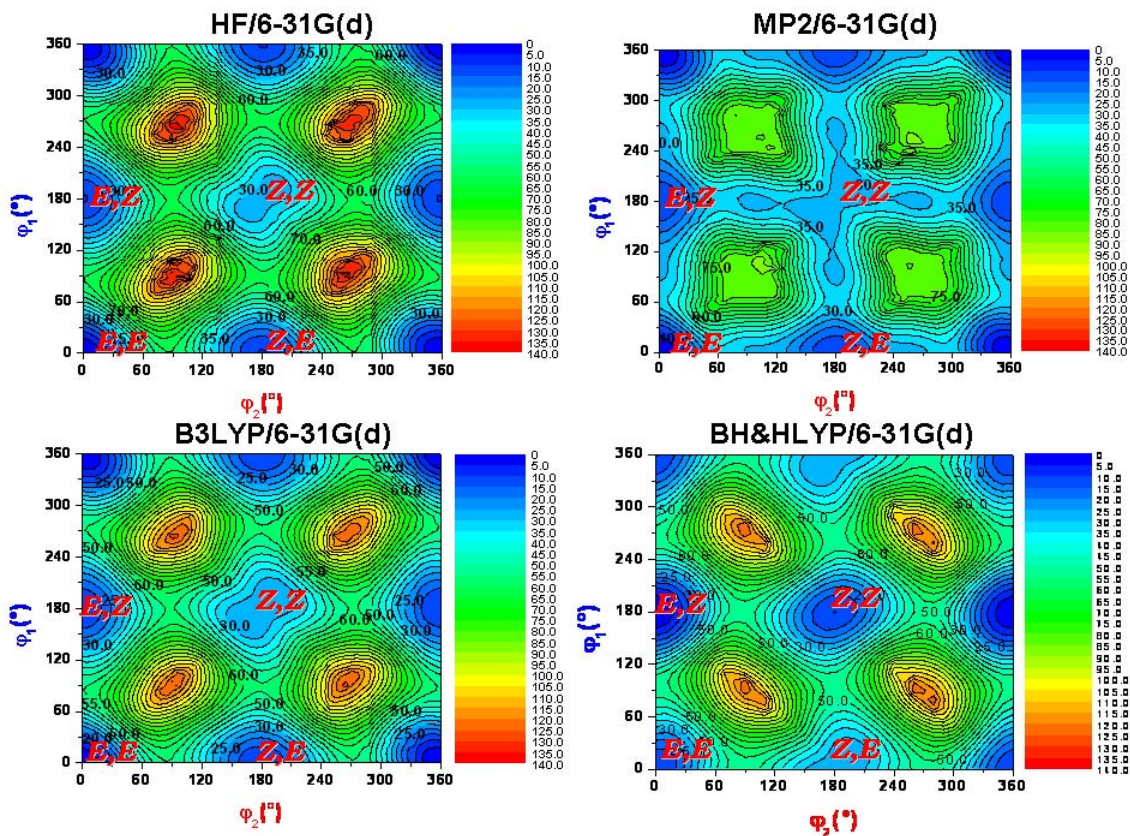
24. ábra. A torziósszögek definíciója.

Ahogy az a **1. táblázat**ban is feltüntettem, a vizsgált rotációs potenciális energiafelület számítása HF, MP2, B3LYP és BH&HLYP módszerekkel történt 6-31G(d) bázis mellett. A fent leírtaknak megfelelően számított potenciális energiafelületeket a **25. ábra** mutatja.

Az (*E,E*)-konformerre vonatkoztatott relatív energiákat azonosan színekkel jeleztem, így minden ábrán az azonos szín azonos relatív energiát jelöl. Így könnyen észrevehető, hogy a MP2 felület jelentősen eltér a többitől. A DFT felületek (B3LYP, BH&HLYP) a HF felülettel az alapvető sajátságok tekintetében nagy hasonlóságot mutatnak.

Referenciaként a QCISD/6-31G(d) módszert is használtam a rotációs potenciális energiafelület keresztmetszetek optimalálására [75]. Egyrészt a $(0^\circ, \varphi_2)$ keresztmetszet az

$(E,E) \rightarrow (Z,E)$ átmenet, másrészt $(\varphi_1, 180^\circ)$ keresztmetszet a $(Z,E) \rightarrow (Z,Z)$ átmenetvizsgálatához, harmadrészt a $(\varphi_1, \varphi_2 = \varphi_1)$ az átló mentén haladva. Ez utóbbit azért vizsgáltuk, mert a MP2 felületen az $50^\circ < \varphi_1 < 130^\circ$ és az $50^\circ < \varphi_2 < 130^\circ$ régióban egy plató található (25. ábra). Eredményeink azt mutatták, hogy a QCISD felülethez inkább a HF és a DFT módszerrel kapott energiagörbe hasonlít jobban [75].

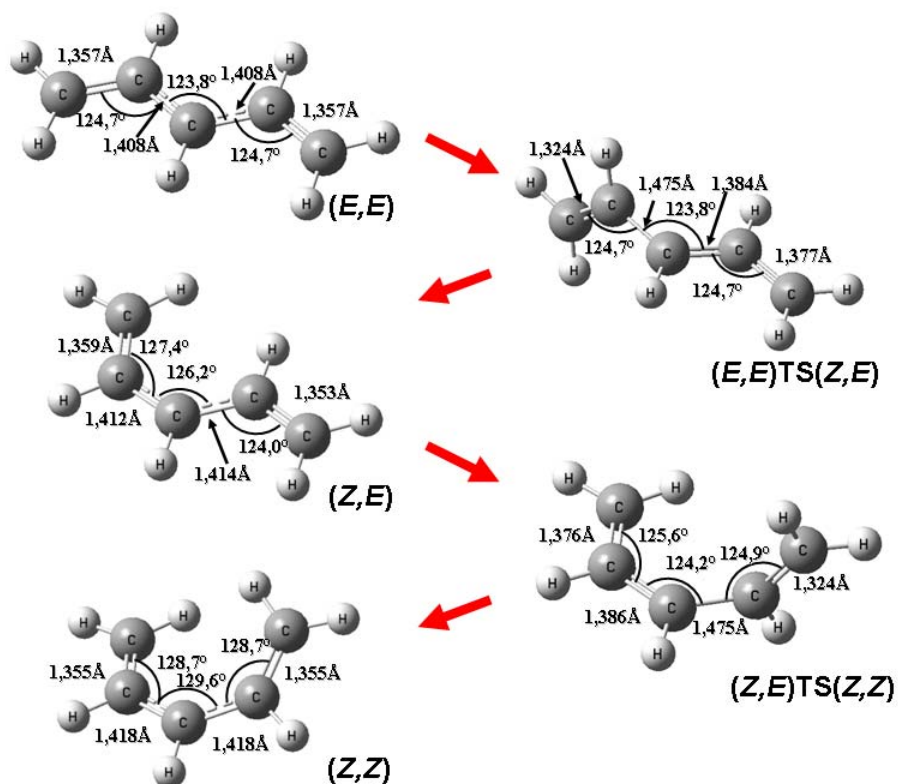


25. ábra. A 1,4-pentadién-3-il gyök energiafelülete (kJ mol^{-1}) HF, MP2, B3LYP és BH&HLYP szinteken számolva. Számításokat a 6-31G(d) bázis mellett végeztem.

Mivel közvetlen reakcióutat nem találtam a (E,E) és a (Z,Z) konformer között, így most rátérek a gyűrűképződés háromlépéses mechanizmusának bemutatására.

A potenciális energiafelület kritikus pontjai

A potenciális energiafelületek összevetése után most a felület kritikus pontjaira fókuszálunk. Ahogy az a következő ábrán látható, az (E,E) -konformer C_{2v} szimmetriával rendelkezik (26. ábra).



26. ábra. A BH&HLYP/6-31G(d) szinten optimált 1,4-pentadién-3-yl konformerek és átmeneti állapotok geometriai paraméterei.

Amíg az *(E,E)*-konformerben két szélső szén-szén kötés hossza tipikus kettőskötésnek (1,357 Å) felel meg, addig a belső két C-C kötésre az egyszeres és a kétszeres kötés közötti átmenet jellemző (1,408 Å). Az *(E,E)TS(Z,E)* átmeneti állapotban az elfordulás tengelyét képező C-C kötés hossza jelentősen megnyúlik (1,475 Å), közel egyszeres szén-szén kötésre jellemző kötéstávolságot veszi fel. A mellette levő belső C-C kötéshossz csökken (1,384 Å) és a forgástengelytől legtávolabbi kettőskötés megnyúlik (1,377 Å) és a közelebbi lerövidül (1,324 Å). Ennek következményeképpen a teljes delokalizáció felbomlik egy monoallil típusú elektronrendszerre, illetve egy vinilcsoportra. A C_s szimmetriájú *(Z,E)*-konformer C-C kötései már alig térnek el a kiindulási *(E,E)*-konformerétől, a legnagyobb eltérés sem nagyobb, mint 0,006 Å. A következő, *(Z,E)TS(Z,Z)* átmeneti állapotra jellemző kötéstávolságok nagyon hasonlóak az *(E,E)TS(Z,E)* esetén mért értékekhez⁸, annyi eltéréssel, hogy a kötések sorrendje éppen fordított. A képződött C_2 szimmetriájú *(Z,Z)*-konformerben a belső C-C kötések 0,010 Å-mal bizonyulnak hosszabbnak az *(E,E)*-konformerhez képest. A bemutatott

kritikus pontok különböző kvantumkémiai módszerekkel kapott relatív energiaértékeit az **6. táblázat** mutatja. Ez jó alkalmat teremt arra, hogy a különböző módszerek összehasonlítsuk.

6. táblázat. A 1,4-pentadién-3-il konformerei, illetve konformációs változáshoz tartozó átmeneti állapotok az (*E,E*)-konformerre vonatkoztatott relatív energiaértékei különböző kvantumkémiai módszerekkel számítva. Az energiaszámolásokhoz minden esetben BH&HLYP/6-31G(d) geometriát használtam (kJ mol^{-1}).

Energiaszámítási módszer	(<i>E,E</i>)TS(<i>Z,E</i>)	(<i>E,Z</i>) (<i>Z,E</i>)	(<i>Z,E</i>)TS(<i>Z,Z</i>)	(<i>Z,Z</i>)
BH&HLYP/6-31G(d)	51,2	10,1	51,8	26,2
HF/6-311G(d,p)	56,3	10,3	57,8	29,2
MP2/6-311G(d,p)	27,6	10,8	26,3	25,6
B3LYP/6-311G(d,p)	51,6	10,5	52,5	26,1
B3LYP/6-311+G(3df,2p)	51,7	10,6	52,7	26,5
BH&HLYP/6-311+G(3df,2p)	50,1	10,5	50,7	26,9
G3MP2	39,1	8,8	38,0	22,2
QCISD(T)/cc-pVTZ	43,1	8,8	42,3	22,1
CCSD(T)/cc-pVDZ ^a [73]	-	9,0	-	23,0
QCISD/6-31G(d) [74]	42,0	-	42,0	-

^a: a számított relatív energiához az geometriák QCISD/cc-pVDZ szinten optimaláltak, frekvenciaszámítás ROHF/cc-pVDZ módszerrel történt.

A különböző szinteken végzett energiaszámításokat összevetve látható, hogy a HF és a DFT eljárások közel 10 kJ mol^{-1} -al túlbecslik a gátmagasságokat a magasabb szintű számításokhoz képest [G3MP2, QCISD, QCISD(T) és CCSD(T)]. A MP2 szintű számítások viszont ugyanilyen mértékben alulbecslik a gátmagasságot.

A konformerek energiaszintjeiben nagyobb eltérés csak a (*Z,Z*)-konformer esetén tapasztalható. Amíg a BH&HLYP/6-31G(d) $26,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nak becsli a (*Z,Z*)-konformer relatív energiáját, addig HF módszerrel számolva 3 kJ mol^{-1} -al nagyobbak adódik ($29,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). A másodrendű perturbáció következtében ez a relatív energiakülönbség $25,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ -ra csökken. Ez az érték közel hasonló a többi DFT módszer esetén is. A G3MP2 és a QCISD(T)/cc-pVTZ számítások esetén a (*Z,Z*)-konformer energiája továbbcsökken ($22,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $22,1 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Továbbá az is látható, hogy G3MP2 és a QCISD(T)/cc-pVTZ szintű számítások egymással konzisztensnek mondhatóak (**6. táblázat**). A gátmagasságok körülbelül 4 kJ mol^{-1} ugyan eltérnek, de a konformerek relatív energiája szinte teljesen megegyezik.

Egyúttal az irodalomban fellelhető CCSD(T) és QCISD eredmények is jó egyezést mutatnak a számított eredményeinkkel [73,74].

Az $(E,E) \rightarrow (Z,E)$ konformációváltáshoz tartozó G3MP2 aktiválási energia 39,1 kJ mol⁻¹. A $(Z,E) \rightarrow (Z,Z)$ átalakulás átmeneti állapotának G3MP2 relatív energiája csupán 1,1 kJ mol⁻¹-al kisebb.

A konformációváltás G3MP2//BH szinten számított termokémiai adatait, illetve az egyensúlyi állandóit (K) a **7. táblázat** mutatja. A különböző konformerek entrópiája alig tér el egymástól és a TS esetén is csak kismértékű entrópia csökkenés tapasztalható (-6,1 és -8,5 J mol⁻¹ K⁻¹). Az egyensúlyi állandókból könnyen kikövetkeztethető egyensúly esetén a konformerek mennyisége minden elemi lépésben $((E,E) \rightarrow (E,Z) \rightarrow (Z,E) \rightarrow (Z,Z))$ két nagyságrenddel csökken, és az alábbi sorrendet mutatja: $(E,E) > (E,Z) = (Z,E) > (Z,Z)$.

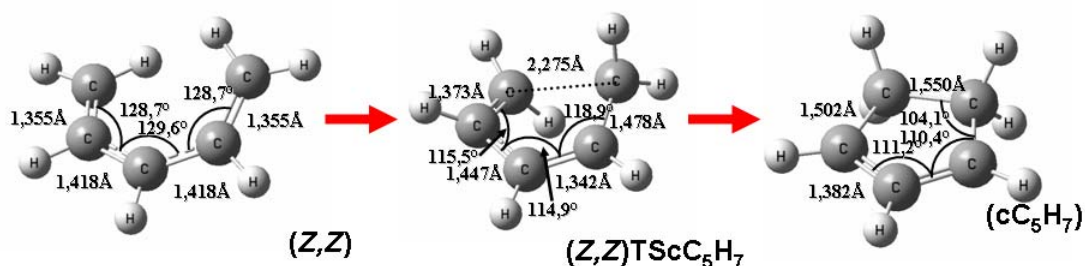
7. táblázat. A 1,4-pentadien-3-il gyök konformációs változásainak termokémia sajátosságai G3MP2//BH szinten (reakció-entalpia $\Delta_{\text{rel}}H^\circ$, az adott gyök standard entrópiája S° ; reakció során bekövetkező entrópia-változás $\Delta_{\text{rel}}S^\circ$, reakció-szabadentalpia $\Delta_{\text{rel}}G^\circ$).

	$\Delta_{\text{rel}}H^\circ$ kJ mol ⁻¹	S° J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_{\text{rel}}S^\circ$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta_{\text{rel}}G^\circ$ kJ mol ⁻¹	K
(E,E)	0,0	311,4	0,0	0,0	
$(E,E)\text{TS}(Z,E)$	37,9	305,3	-6,1	39,7	
$(Z,E) = (E,Z)$	8,8	313,0	1,6	8,4	$3,44 \times 10^{-2}$
$(Z,E)\text{TS}(Z,Z)$	36,5	302,9	-8,5	39,0	
(Z,Z)	22,0	311,8	0,4	21,8	$1,49 \times 10^{-4}$
$(Z,Z)\text{TScC}_5\text{H}_7$	149,0	296,0	-15,3	153,6	
cC_5H_7	-32,3	295,0	-16,4	-27,4	$6,41 \times 10^4$

A számunkra érdekes (Z,Z) -konformer gyűrűzáródását a **27. ábra** szemlélteti. A $(Z,Z)\text{TScC}_5\text{H}_7$ átmeneti állapotban a kötésszögek körülbelül 10°-kal térnek el a (Z,Z) -konformerben mértéktől, ezzel szemben az összes C-C kötés meglazul. A legnagyobb kötéstávolság-növekedés meghaladja az 0,1 Å is, ami a szerkezet jelentős feszülésére utal. Ez utóbbit a magas relatív entalpiaérték (149,0 kJ mol⁻¹) is alátámaszt.

A reakció terméke egy C_{2v} szimmetriájú ciklopent-2-én-il gyök, mely két metilénsoportot leszámítva, nagyban hasonlít az allilgyökre. Egyedül a delokalizációban résztvevő szenek által bezárt szög kisebb (111,2 °). Nem is meglepő a cC₅H₇ izomer

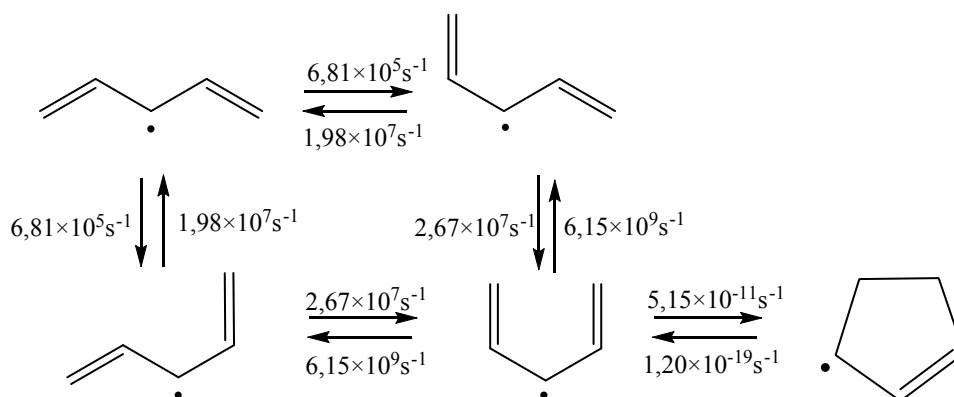
stabilitása ($-32,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), hiszen a rezonanciastabilizált monoallilgyök mellett egy C-C kötés is létrejött.



27. ábra. A (Z,Z)-1,4-pentadien-3-il gyök gyűrűzáródási reakciójának mechanizmusa.

Reakciósebességek

A fenti termokémiai adatok ismeretében, a konformációváltásra vonatkozó egyedi nagynyomású sebességi állandó is számítható (28. ábra).



28. ábra. A 1,4-pentadien-3-il gyök konformációs változásainak és a gyűrűzáródási reakció sebességi állandói 298,15 K-en.

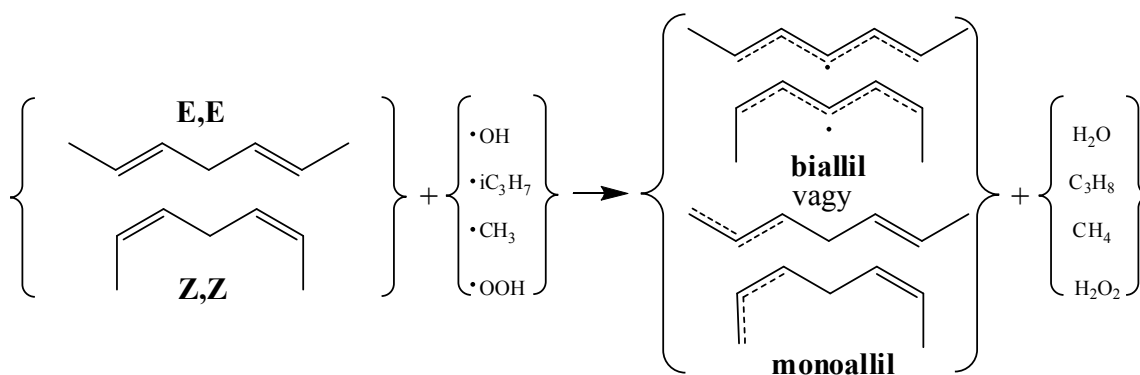
A 28. ábra alapján a (Z,Z)-konformer képződése lassú folyamat, ráadásul, ahogy az az egyensúlyi állandóból is látható, kialakulása termodinamikailag nem kedvezményezett. Azonban a belőle képződő cC₅H₇ gyök a legstabilabb C₅H₇ izomer ($\Delta_{\text{rel}}G^\circ = -27,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Képződéséhez viszont szükséges a (Z,Z)-konformer jelenléte, mivel nincs elemi lépés a többi konformer és a cC₅H₇ gyök között. Mindezek mellett, hogy a gyűrűzáródáshoz tartozó entalpiagát rendkívül magas ($149,0 \text{ kJ mol}^{-1}$), így az egyensúly beállása lassú.

Habár a 1,4-pentadién-3-il gyök egy elég egyszerű modellje a foszfolipidek többszörösen telítetlen szénhidrogénláncából származó biallil típusú gyöknek, de annyi

megállapítható, hogy ez a típusú gyűrűzáródási reakció nem játszódhat le szobahőmérsékleten.

3.3. Mono- és biallilgyökök képződése

A 2,5-heptadién molekulát tekinthetjük a 1,4-pentadién modell kiterjesztésének, ami egyszerre alkalmas, a monoallil és a biallil típusú gyökök képződésének modellezésére (29. ábra). Ebben a fejezetben a 2,5-heptadién két „tisztá” geometriai izomerjét (2*Z*,5*Z* és 2*E*,5*E*) és a belőlük képződő „tisztá” gyököket vizsgáltuk [76]. Korábbi munkánk eredménye alapján [77], a globális minimumnak megfelelő konformereket használtam kiindulási szerkezetként.



29. ábra. A vizsgált reakciók sémái

3.3.1. Gyökforrások

Gyökforrásként hidroxil (•OH), izopropil- (•C₃H₇), metil- (•CH₃) és hidroperoxilgyököket (•OOH) használtam. Amint az a korábbi fejezetben olvasható (3.2.1. fejezet), a membránalkotó PUFA láncainak gyökös reakciói egyrészt biomolekulák szintézisútvonalai, másrészt felelősek a membránok degradációjáért is [78].

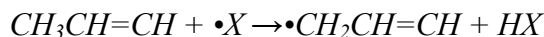
Számos cikk tárgyalja az enzimátikus lipidperoxidáció folyamatát [60,78], az első lépésnek tekintett biallilgyök képződéséhez szükséges gyökforrást a legtöbb esetben nem tüntetik fel, vagy különböző reakciópartner szerepel a reakcióban (jellemzően hidroxil-, illetve alkilperoxilgyök). Nincs ez másképpen a nemenzimátikus oxidáció esetén sem [66]. Így vizsgáltuk mind az •OH, mind az •OOH gyököket is, mint lehetséges gyökforrásokat, amelyek képesek elvonni a biallilhelyzetű hidrogéneket. Az alkilgyökök (az izopropil és a metil) a telített láncú foszfolipidekből képződő gyökök

hidrogénelvonási reakcióinak modellezésére szolgálnak. A metilgyök a láncvégi gyökcentrumot, az izopropil a telített oldallánc közepén elhelyezkedő szekunder gyököket modellezi. Az alkilgyökös reakciók egyúttal a zsírsavláncok közötti, hidrogénelvonási reakción alapuló gyökcentrum vándorlási sebesség becslésére alkalmasak lehetnek.

Korábbi tapasztalataink szerint (**3.1 fejezet**), a hidrogénelvonási reakciók esetén BH&HLYP/6-31G(d) geometria elegendően jónak bizonyult, úgyhogy ebben a fejezetben ezen a szinten optimált geometriákat használtam. Energiaszámolásainkhoz két modell teljesítőképességét mutatom be:

- (a) a gyorsan számítható BH&HLYP/6-311+G(3df,2p) (további jelölése BH&HLYP) és
- (b) jóval lassabb G3MP2 kompozit módszert (G3MP2//BH).

Habár a 2,5-heptadién molekulák standard képződési entalpia-értékei nem ismertek, így a kvantumkémiai modelljeink teljesítőképességét, termokémiai pontosságát az alábbi módon teszteltem. A alábbi reakcióban szereplő összes molekula kísérleti standard képződéshője ($\Delta_{f,\text{exp}}H^\circ$) ismert, így a kísérleti standard reakcióentalpia ($\Delta_{r,\text{exp}}H^\circ$) számítható:



A számított értékeket a **8. táblázatban** gyűjtöttem össze, és ezeket az értékeket hasonlítottam össze a BH&HLYP és G3MP2//BH szinten számított 2*E*,5*E*-heptadién monoallilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók entalpiaváltozásával. Azért esett a választásom az 2*E*,5*E*-heptadién izomerre, mert ebben az esetben a sztérikus hatások minimálisak.

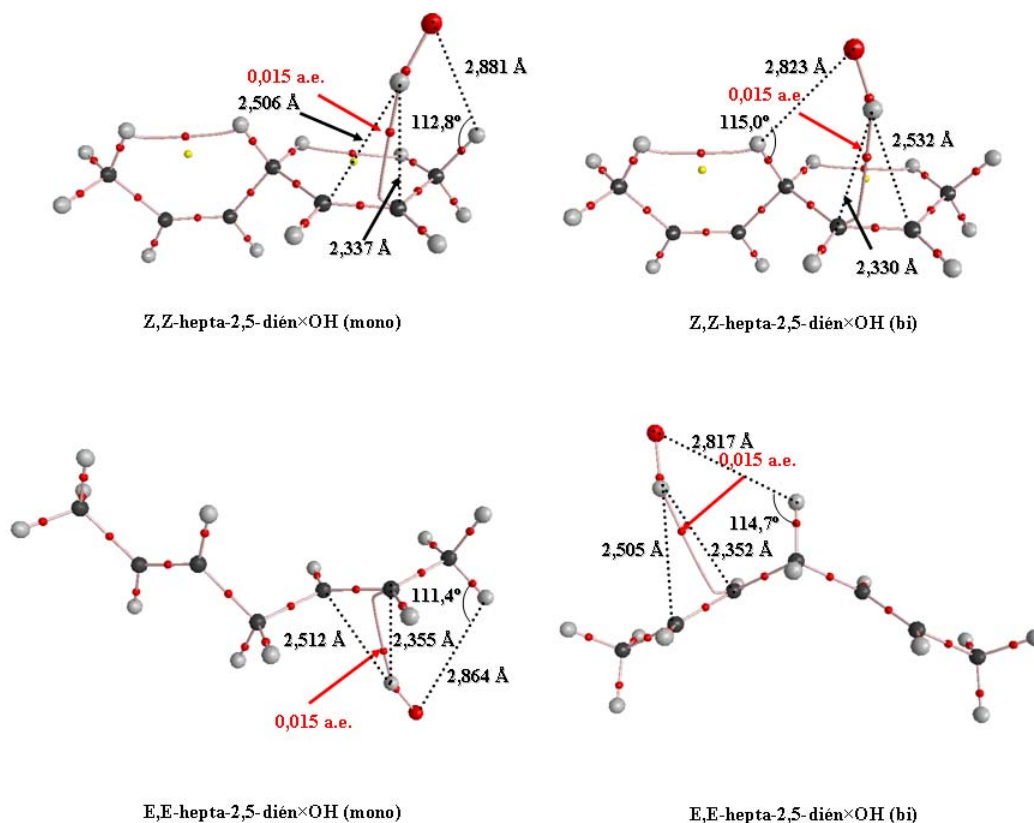
8. táblázat. A $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \bullet\text{X} \rightarrow \bullet\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH} + \text{HX}$ reakciók kísérleti standard képződési entalpiából számított reakcióentalpia-értékek ($\Delta_{r,\text{exp}}H^\circ$), illetve a különböző szinteken számított *E,E*-heptadién monoallilhelyzetű hidrogénelvonáshoz tartozó reakcióentalpia-értékei (kJ mol^{-1}). A zárójelben a megfelelő kísérleti értéktől való eltérés szerepel (kJ mol^{-1}).

X	$\Delta_{r,\text{exp}}H^\circ$	G3MP2//BH	BH&HLYP
•OH	-127,8	-127,3(0,5)	-119,1(8,7)
•CH ₃	-70,7	-69,5(1,2)	-78,2(-8,7)
•i-C ₃ H ₇	-40,5	-46,4(-5,9)	-49,3(-2,9)
•OOH	2,5	2,7(0,2)	5,1(-2,4)

Eredményeink azt mutatják, hogy habár a BH&HLYP sűrűségfüggő gyorsan számítható, de jelentősen veszít a pontosságból ($\pm 8,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). A G3MP2//BH kompozit

modell jó teljesített, amit a hasonló reakciókra számított reakcióentalpia-értékek a kísérleti értékekkel való összevetése is mutat. A legnagyobb eltérés az izopropil reakció esetén tapasztalható ($-5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), a többi esetben jelentősen kisebb abszolút eltérés kaptam ($\leq 1,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Így a további tárgyalás során csak a G3MP2//BH eredményeket mutatom be.

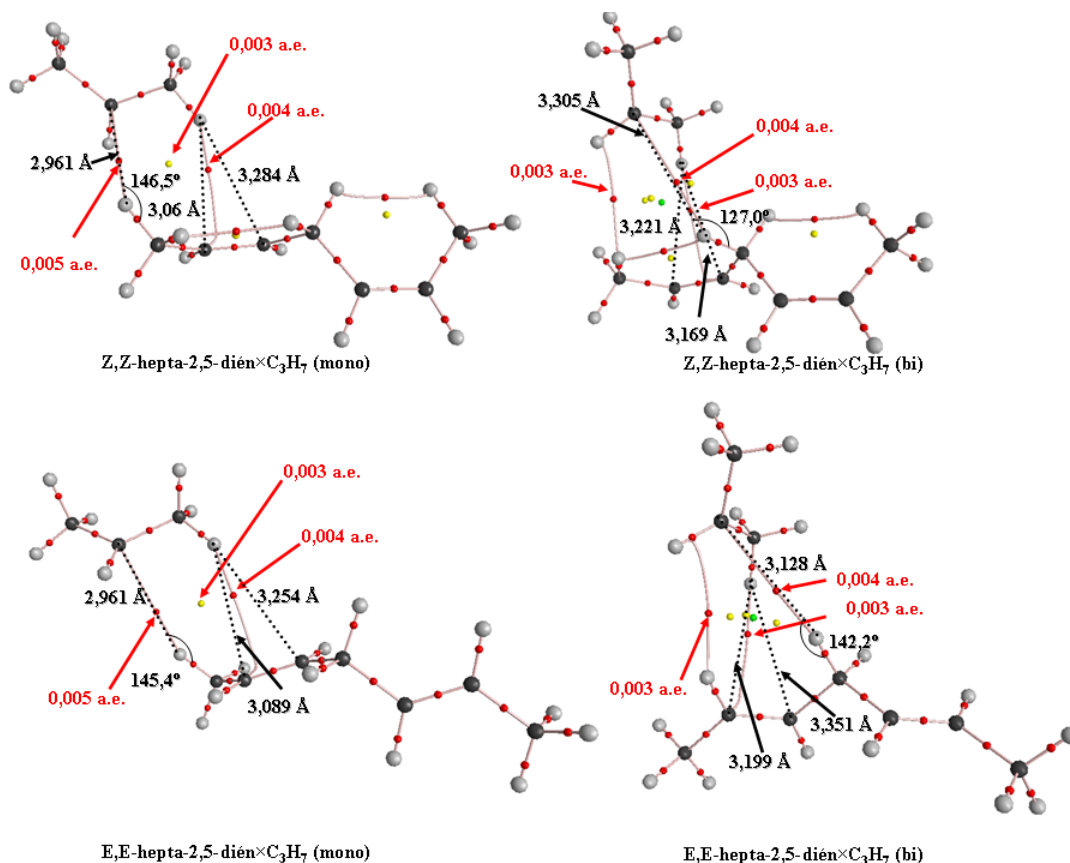
3.3.2. Komplexek képződése



30. ábra. A hidrogén-elvonási reakciót megelőző heptadién-OH komplexek szerkezete. Az elektronsűrűség kritikus pontok: a piros pontok a kötés-kritikus pontokat jelöli ($\text{---}\bullet$), míg a sárga pontok a gyűrű-kritikus pontokat mutatja (\bullet). A pirossal jelölt számok megadják a kötés-kritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)

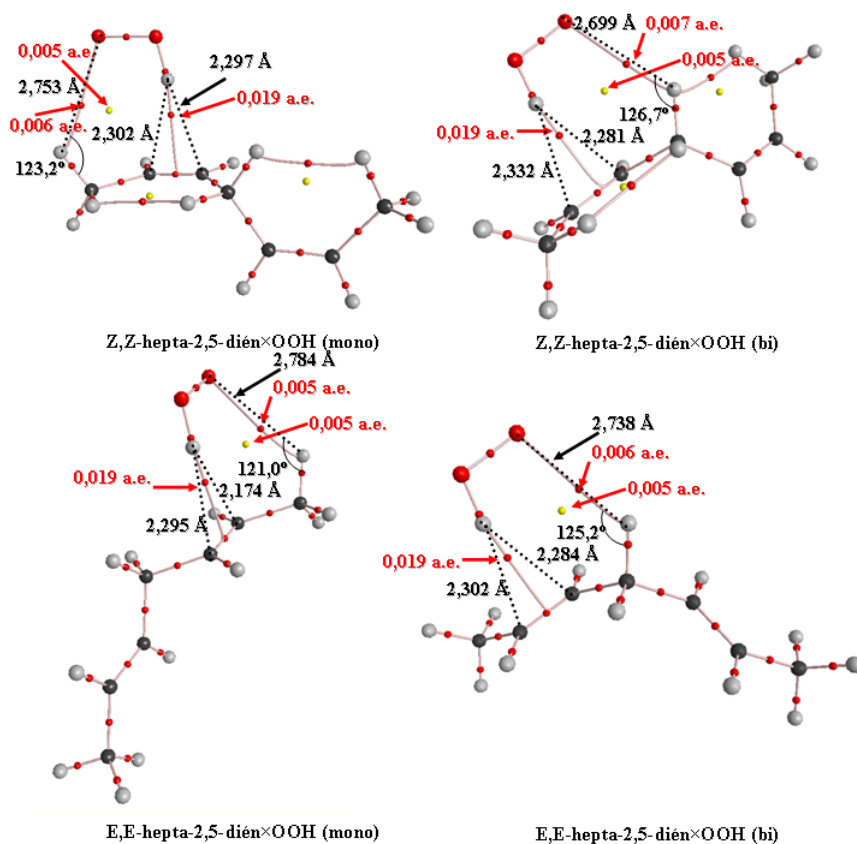
A vizsgált reakciók esetében, csak a metil gyökös elvonásnál nem találtam reakció előtti komplexet. A **30. ábra** - a korábbi terminológiát használva - csak a külső $\bullet\text{OH}$ -komplexeket mutatja, hiszen csak ezekből indulhat ki indirekt absztrakció. Ezek a komplexek viszont nagy hasonlóságot mutattak mind a korábban tárgyalt propén + $\bullet\text{OH}$ (**3.1. fejezet**), mind a 1,4-pentadién + $\bullet\text{OH}$ (**3.2.1. fejezet**) reakciórendszerek esetében

találattal: mindkét esetben a hidroxilgyök oxigénje (O) az elvonható hidrogén irányába (H_{abs}) mutat. Az $O \cdots H_{abs}$ távolságokat összehasonlítva (**30. ábra**), a monoallilhelyzetű absztrakció előtti komplexekben egy kicsit nagyobb távolságokat kaptam (2,881 és 2,864 Å) a biállilhelyzetű hidrogénelvonáshoz tartozó komplexekhez képest (2,823 és 2,817 Å). Az izopropil-heptadién komplexek esetén, az absztrahálható hidrogén (H_{abs}) és a gyökcentrum szén közötti távolságok ($C-H_{abs}$) éppen ellentétes viselkedést mutatnak (**31. ábra**). A $\bullet OOH$ -komplexek esetén az $\bullet OH$ -komplexekkel egyező trendet figyelhetünk meg (**32. ábra**). A $\bullet OH$ -komplexek esetén, a komplexet alkotó két fragment távolságát jellemző $O-H_{abs}$ viszonylag kicsi, 2,8 Å körüli értéket vesz fel. Ez a távolság az $\bullet OOH$ -heptadién komplexekben nagyjából azonos (2,8-2,7 Å). Az izopropil-komplexek esetén a hasonló paraméter, a $C-H_{abs}$ távolság, viszonylag nagynak, 2,9-3,3 Å adódik.



31. ábra. A hidrogén-elvonási reakciót megelőző heptadién-izopropil komplexek szerkezete. Az elektronsűrűség kritikus pontok: a kis piros pontok a kötés-kritikus pontokat jelöli (—●—), míg a sárga pontok a gyűrű-kritikus pontokat mutatja (●). A zöld pont a kalitka kritikuspontot (●) szimbolizálja. A pirossal jelölt számok megadják kötés-kritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)

Hasonló trendet találhatunk a gyökök gyökcentruma melletti hidrogén és a kettős kötés kialakításában résztvevő szének közötti távolságokban: ezen távolságok az •OH-komplexek estén 2,3-2,5 Å között változnak, míg az •OOH-komplexek esetén mindenesetben közel 2,3 Å-nak adódnak. Ez a távolság az izopropil komplexek esetén a legnagyobbak (2,9-3,4 Å). Az is megfigyelhető, hogy az •OOH-heptadién komplexek esetén az O-O kötés szinte teljesen párhuzamosan helyezkedik el a C=C kettős kötéssel. AIM analízisből származó kötéskritikus pontokban számított elektronsűrűségi értékeket vizsgálva, az •OH- és az •OOH-komplexek esetén viszonylag nagy, egymáshoz hasonló értékeket kaptam (és 0,015 és 0,019 a.e.). Ez az érték az izopropilgyök komplexe esetén kevesebb, mint a harmada (0,003-0,004 a.e.). Összehasonlításképpen, a kovalens kötések esetén az kötéskritikus pont elektronsűrűsége több mint egy-két nagyságrenddel is nagyobb ($\rho_e(\text{BCP}) = 0,2-0,4 \text{ a.e.}$).

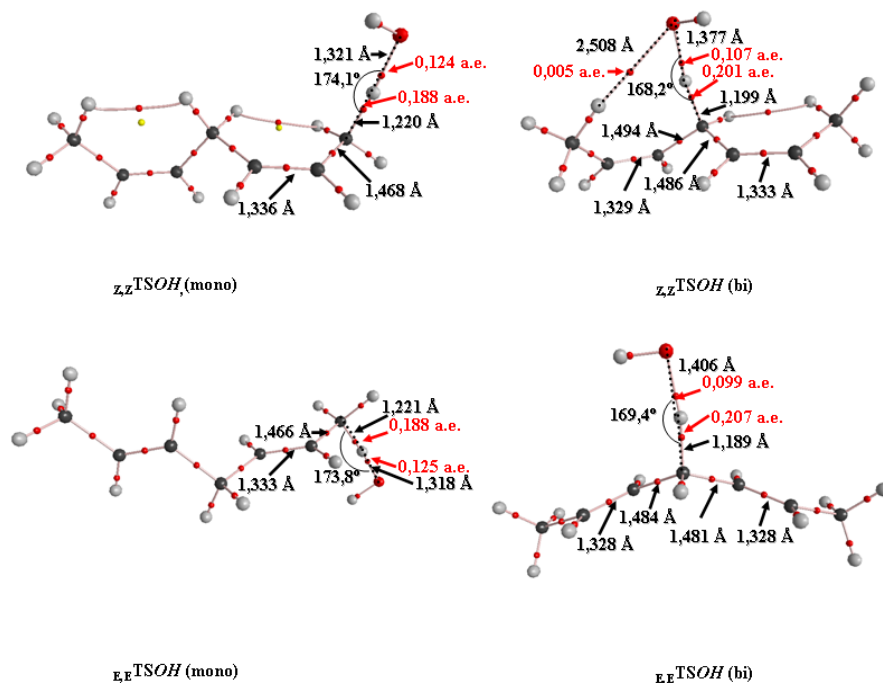


32. ábra. A hidrogén-elvonási reakció előtti heptadién-OOH komplexek szerkezete. Az elektronsűrűség kritikus pontok: a kis piros pontok a kötéskritikus pontokat jelöli (—●—), míg a sárga pontok a gyűrűkritikus pontokat mutatja (●). A pirossal jelölt számok megadják kötéskritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)

Érdeemes megjegyezni, hogy az izopropil-komplexek AIM analízise során nemcsak $\pi\cdots\text{H}$ kölcsönhatás, hanem $\text{C}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ kölcsönhatás ($\rho_{\text{e}} = 0,004\text{-}0,005$ a.e.) és $\sigma\cdots\text{H}$ kölcsönhatások ($\rho_{\text{e}} = 0,003$ a.e.) is megfigyelhetőek. Hasonlóan az előbbihez, a hidroxperoxil komplexek esetén kimutatható volt a $\text{C}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ kölcsönhatáshoz hasonló $\text{O}\cdots\text{H}_{\text{abs}}$ kölcsönhatás ($\rho_{\text{e}} = 0,006\text{-}0,007$ a.e.) is.

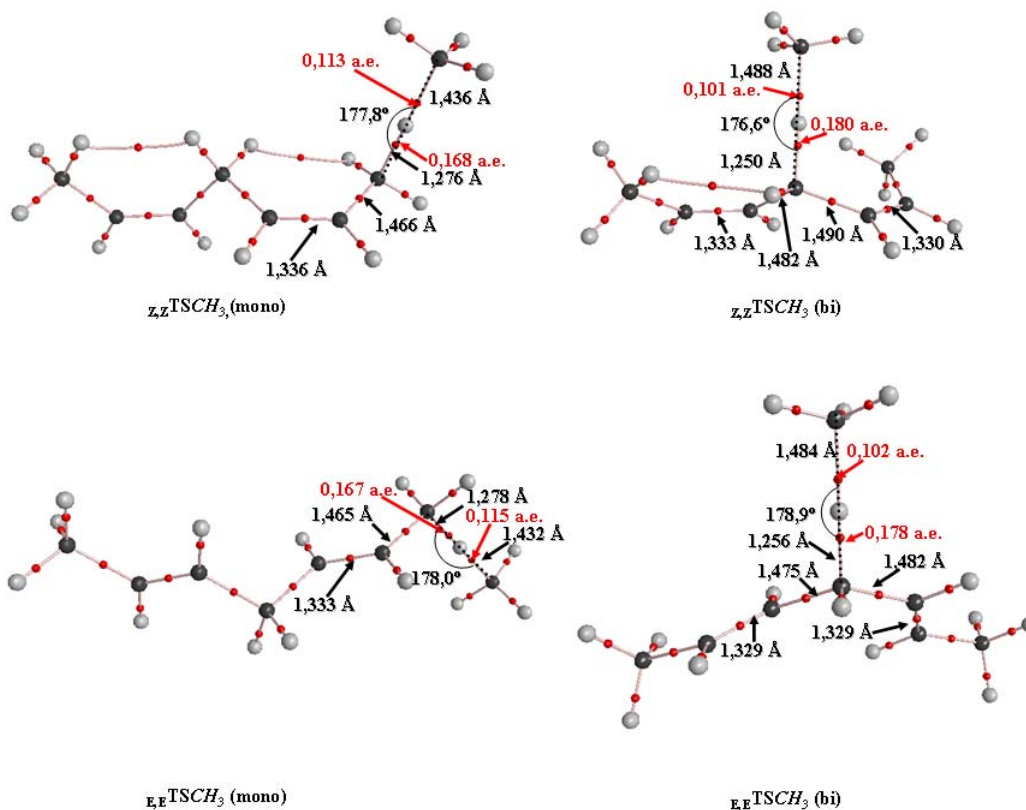
3.3.3. Átmeneti állapotok

Az azonos gyökforrású, de különböző izomerekhez tartozó átmeneti állapot szerkezetek nagy hasonlóságot mutatnak. Ezzel szemben a monoallil és a biállilhelyzetű hidrogénelvonások karakterisztikus különbséget mutattak a felhasadó C-H_{abs} és a képződő $\text{H}_{\text{abs}}\cdots\text{O}$ távolságokban. A monoállilhelyzetű absztrakció esetén ez a távolság $0,030 \pm 0,008$ Å-mel nagyobbak adódtak a biállilhelyzetűhöz képest. A képződő kötés (X-H_{abs}), ellentétes trendet mutat: a biállil típusú gyök képződéséhez tartozó TS-ek esetén a távolság sokkal nagyobbak adódtak, mint a monoállil TS-ek esetén ($0,055 \pm 0,007$ Å).

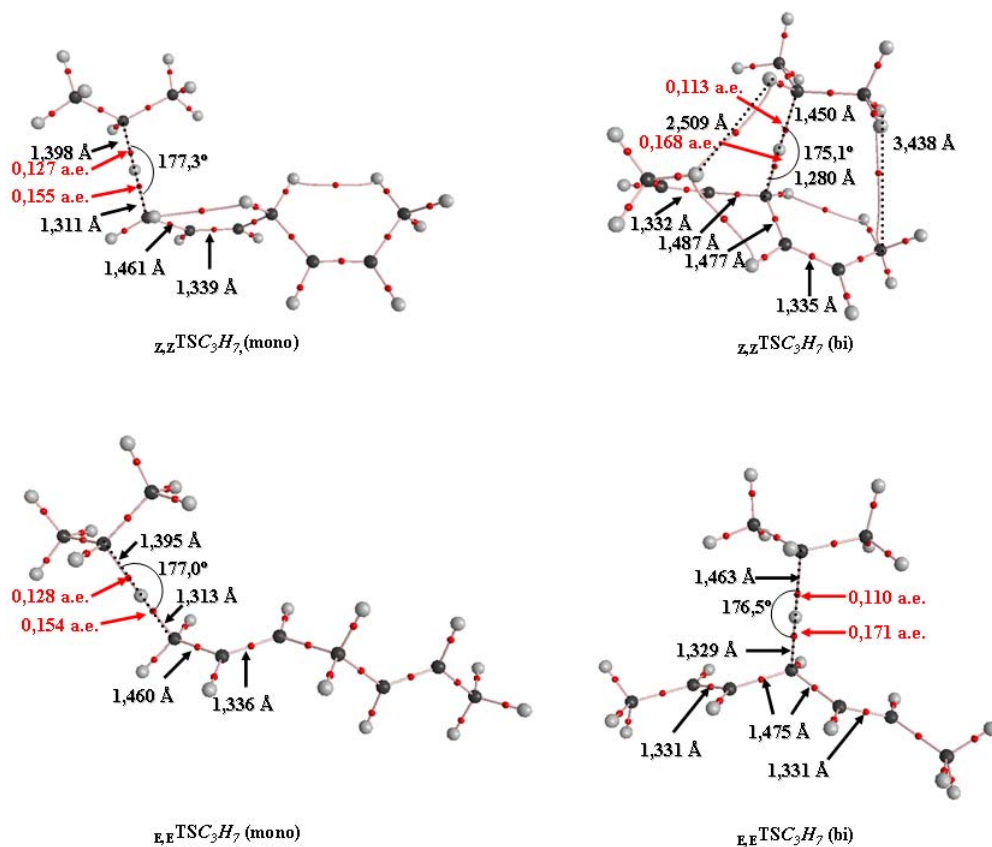


33. ábra. A hidroxilgyökkel történő hidrogén leszakítási reakcióhoz tartozó átmeneti állapot szerkezetek: 2Z,5Z-heptadién monoállilhelyzetű ($z,z\text{-TSOH}(\text{mono})$) és biállilhelyzetű ($z,z\text{-TSOH}(\text{bi})$) absztrakció esetén; 2E,5E-heptadién monoállilhelyzetű ($e,e\text{-TSOH}(\text{mono})$) és biállilhelyzetű ($e,e\text{-TSOH}(\text{bi})$) hidrogénelvonási reakció. A kis piros pontok a kötéskritikus pontokat jelöli ($\text{---}\bullet\text{---}$), míg a sárga pontok a gyűrűkritikus pontokat mutatja (\bullet). A pirossal jelölt számok megadják kötéskritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)

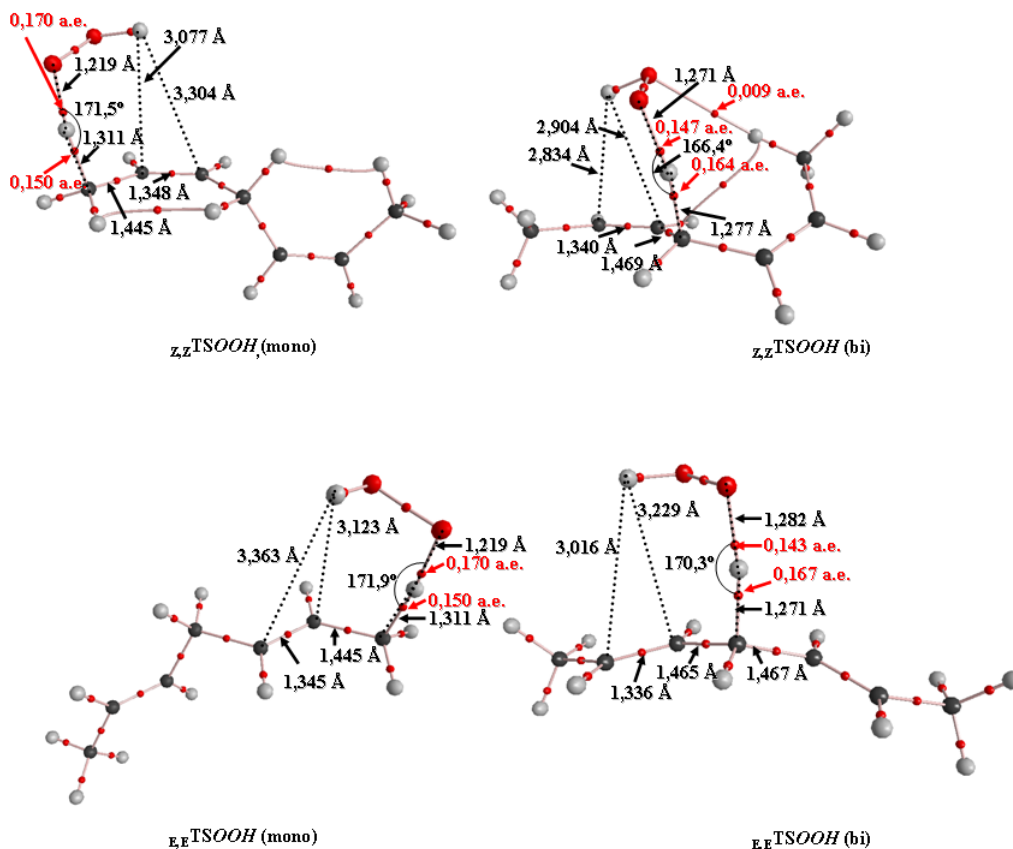
Általánosan kijelenthető, hogy a vizsgált esetekben a TS szerkezetek reaktáns karakterisztikájúak. A hidroxilgyök monoallilhelyzetű reakcióiban [TSOH(mono)], az $O\cdots H_{abs}\cdots C$ kötősszög 174° körülnek adódott, ami a biállil képződéshez tartozó TS-ek [TSOH(bi)] esetén $168\text{-}169^\circ$ -ra csökkent (**33. ábra**), azaz a biállilhelyzetű absztrakciós TS-ek esetén jelentősebb a lineáritól való eltérés.



34. ábra. A metilgyökkel történő hidrogén leszakítási reakcióhoz tartozó átmeneti állapot szerkezetek: $2Z,5Z$ -heptadién monoallilhelyzetű (z,z - $TSCH_3$ (mono)) és biállilhelyzetű (z,z - $TSCH_3$ (bi)) absztrakció esetén; $2E,5E$ -heptadién monoallilhelyzetű (e,e - $TSCH_3$ (mono)) és biállilhelyzetű (e,e - $TSCH_3$ (bi)) hidrogénelvonási reakció. A kis piros pontok a kötőskritikus pontokat jelölik (—●—). A pirossal jelölt számok megadják a kötőskritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)



35. ábra. A izopropilgyökkel történő hidrogén leszakítási reakcióhoz tartozó átmeneti állapot szerkezetek: $2Z,5Z$ -heptadién monoallilhelyzetű ($z,z\text{TSC}_3\text{H}_7(\text{mono})$) és biállilhelyzetű ($z,z\text{TSC}_3\text{H}_7(\text{bi})$) absztrakció esetén; $2E,5E$ -heptadién monoallilhelyzetű ($e,e\text{TSC}_3\text{H}_7(\text{mono})$) és biállilhelyzetű ($e,e\text{TSC}_3\text{H}_7(\text{bi})$) hidrogén- elvonási reakció. A kis piros pontok a kötéskritikus pontokat jelölik (—●—). A pirossal jelölt számok megadják kötéskritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)



36. ábra. A hidroperoxilgyökkel történő hidrogén leszakítási reakcióhoz tartozó átmeneti állapot szerkezetek: *z,z*-heptadién monoallilhelyzetű (*z,z*-TSOOH(mono)) és biállilhelyzetű (*z,z*-TSOOH(bi)) absztrakció esetén; *2E,5E*-heptadién monoallilhelyzetű (*e,e*-TSOOH(mono)) és biállilhelyzetű (*e,e*-TSOOH(bi)) hidrogén-elvonási reakció. A kis piros pontok a kötés-kritikus pontokat jelölik (—●—). A pirossal jelölt számok megadják kötés-kritikus pontban számított elektronsűrűséget atomi egységekben (a.e.)

A metil-, illetve az izopropilgyök reakcióihoz tartozó TS szerkezetekben a $C \cdots H_{\text{abs}} \cdots C$ szög közel kolineáris (**34. ábra** és **35. ábra**). Ahogy a **36. ábra** mutatja, a hidroperoxilgyök vizsgált reakcióinak TS szerkezetei mutatják a legnagyobb eltérést a kolinearitástól ($O \cdots H_{\text{abs}} \cdots C$ szög 170° körüli értéket vesz fel).

9. táblázat. Az átmeneti állapot szerkezetekben a felhasadó ($C \cdots H_{\text{abs}}$) és a képződő ($X \cdots H_{\text{abs}}$) kötésekhez tartozó kötés-kritikus pontok elektronsűrűség-értékei atomi egységekben.

$\rho_e(\text{BCP})$	$C \cdots H_{\text{abs}}$	$X \cdots H_{\text{abs}}$
•OH	0,188-0,201	0,099-0,124
•CH ₃	0,167-0,180	0,101-0,115
•izo-C ₃ H ₇	0,154-0,171	0,110-0,128
•OOH	0,150-0,167	0,143-0,170

A TS szerkezetek AIM analizisét elvégezve, a felhasadó ($C\cdots H_{\text{abs}}$) és a képződő ($X\cdots H_{\text{abs}}$) kötések kötéskritikus pontjaiban számolt elektronsűrűség-értékeit összehasonlítva, a legnagyobb eltérés a hidroxilgyökös reakciók esetén tapasztalható (**9. táblázat**). Ez azzal magyarázható, hogy a kicsi elektronsűrűsödés az oxigén és az absztrahálható hidrogén között már elegendő, hogy a folyamat lejátszódjon. A legkisebb különbség a TSOOH-k esetén figyelhető meg, a két érték aránya közel 1.

3.3.4. A termodinamikai függvények és a reakciók kinetikájának vizsgálata

A hidrogénelvonási reakciót megelőző komplexek képződéséhez tartozó termokémiai adatokat a **10. táblázat** foglalja össze.

10. táblázat. Standard komplex képződési entalpiák ($\Delta H_{\text{comp}}^{\circ}$), entrópiák ($\Delta S_{\text{comp}}^{\circ}$) és szabadentalpiák ($\Delta G_{\text{comp}}^{\circ}$).

	X	<i>cisz – cisz (Z,Z)</i>		<i>transz – transz (E,E)</i>	
		monoallil	biállil	monoallil	biállil
$\Delta H_{\text{comp}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	•OH	-10,9	-11,1	-10,5	-9,6
	•CH ₃	-	-	-	-
	•izo-C ₃ H ₇	-3,1	-5,7	-2,9	-4,1
	•OOH	-21,4	-22,3	-21,5	-19,6
$\Delta S_{\text{comp}}^{\circ}$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	•OH	-96,5	-99,0	-99,1	-98,9
	•CH ₃	-	-	-	-
	•izo-C ₃ H ₇	-91,9	-90,0	-90,1	-88,9
	•OOH	-105,4	-108,6	-115,0	-109,7
$\Delta G_{\text{comp}}^{\circ}$ kJ mol ⁻¹	•OH	17,9	18,4	19,1	19,9
	•CH ₃	-	-	-	-
	•izo-C ₃ H ₇	24,3	21,1	24,0	22,4
	•OOH	10,0	10,1	12,8	13,1

A komplex képződési entalpiája ($\Delta H_{\text{comp}}^{\circ}$) a hidroxil komplexek esetén -10 kJ mol⁻¹-nak adódott. Az •OH-komplex entalpiájához viszonyítva az izopropil komplex képződési entalpiája körülbelül fele akkora (-5 kJ mol⁻¹). A hidroperoxil komplexeinek képződési entalpiája kétszerese az •OH-komplexnek. A komplex képződése nagy negatív entrópia-változással ($\Delta S_{\text{comp}}^{\circ}$) jár [-96,5-(-115,0) J mol⁻¹ K⁻¹]. Ennek következtében szobahőmérsékleten ezek a komplexek nem stabilak, amint azt a

pozitív komplex képződési szabadentalpia-értékek jelzik ($\Delta G^{\circ}_{\text{comp}}$). Ez az érték a $\bullet\text{OOH}$ -komplex esetén a legkisebb (10 kJ mol^{-1}).

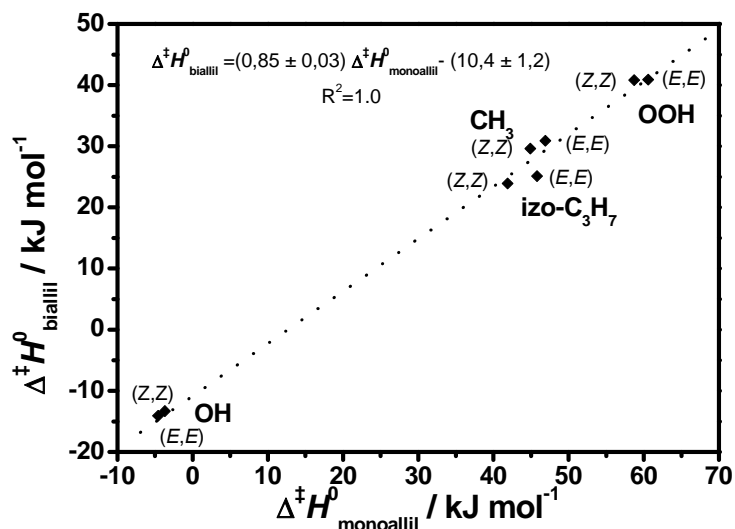
A monoallilhelyzetű hidroperoxil gyökös H-absztrakció ($\Delta_r H^{\circ} = 2,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) kivételével az összes vizsgált reakció exoterm (**11. táblázat**). Általánosságban igaz az, hogy az izopropil reakciói $49,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al exotermebbek, mint a $\bullet\text{OOH}$ reakciói. További $23,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al növekszik a folyamat exotermicitása, ha az izopropilgyököt metilgyökre cseréljük. A legexotermebb reakciók a hidroxilgyökkel történő hidrogénelvonási reakciók. A legnegatívabb reakcióentalpia-érték a *Z,Z*-heptadién és a hidroxil biallilhelyzetű hidrogénelvonási reakciójához tartozik ($-178,7 \text{ kJ mol}^{-1}$).

11. táblázat. A vizsgált hidrogén-elvonási reakciókhoz tartozó G3MP2//BH standard reakció- és aktiválási entalpia-értékek ($\Delta_r H^{\circ}$ és $\Delta^{\ddagger} H^{\circ}$) kJ mol^{-1} -ban, valamint standard aktiválási entrópiák ($\Delta^{\ddagger} S^{\circ}$) $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ -ban.

	X	<i>cisz – cisz (Z,Z)</i>		<i>transz – transz (E,E)</i>	
		monoallil	biallil	monoallil	biallil
$\bullet\text{OH}$	$\Delta_r H^{\circ}$	-130,5	-178,7	-127,3	-174,3
	$\Delta^{\ddagger} H^{\circ}$	-4,6	-14,1	-3,7	-13,3
	$\Delta_r S^{\circ}$	12,4	11,8	12,4	8,3
	$\Delta^{\ddagger} S^{\circ}$	-113,6	-128,0	-112,9	-116,0
$\bullet\text{CH}_3$	$\Delta_r H^{\circ}$	-72,7	-120,9	-69,5	-116,5
	$\Delta^{\ddagger} H^{\circ}$	44,9	29,6	46,9	30,9
	$\Delta_r S^{\circ}$	-13,3	-13,8	-13,3	-17,3
	$\Delta^{\ddagger} S^{\circ}$	-123,5	-133,7	-126,1	-127,1
$\bullet\text{izo-C}_3\text{H}_7$	$\Delta_r H^{\circ}$	-49,6	-97,8	-46,4	-93,4
	$\Delta^{\ddagger} H^{\circ}$	41,9	23,9	45,8	25,1
	$\Delta_r S^{\circ}$	-16,5	-17,1	-16,5	-20,6
	$\Delta^{\ddagger} S^{\circ}$	-158,6	-169,1	-152,6	-159,6
$\bullet\text{OOH}$	$\Delta_r H^{\circ}$	-0,5	-48,7	2,7	-44,3
	$\Delta^{\ddagger} H^{\circ}$	58,7	40,8	60,6	40,9
	$\Delta_r S^{\circ}$	0,2	-0,3	0,2	-3,8
	$\Delta^{\ddagger} S^{\circ}$	-143,8	-159,4	-147,1	-148,8

Összehasonlítva a *Z,Z*-, illetve az *E,E*-izomerekhez tartozó reakcióentalpiákat, a $3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al a *Z,Z* izomer reakciói exotermebbnek. A monoallil- és a biallilgyök közötti relatív stabilitás különbséget tekintve a biallil $47,6 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al bizonyul stabilabbnak. Ennek magyarázata, hogy míg a monoallilgyök esetén 3 elektron 3 szénen, addig a biallil esetén, 5 elektron 5 szénen delokalizálódik.

Megvizsgálva a standard aktiválási entalpiaértékeket ($\Delta^\ddagger H^\circ$), azt tapasztalható, hogy ezen értékek a monoallilhelyzetű absztrakciók esetében a legmagasabbak. Ha ábrázoljuk a monoallil képződéshez tartozó $\Delta^\ddagger H^\circ$ értékek függvényében a biállilhez tartozó hasonló értékeket akkor, lineáris összefüggést kaptam (37. ábra).



37. ábra. Lineáris összefüggés a monoallil ($\Delta^\ddagger H^\circ_{\text{monoallil}}$) és a biállil ($\Delta^\ddagger H^\circ_{\text{biállil}}$) képződéshez tartozó standard aktiválási entalpiák között.

Az 37. ábra és a 11. táblázat alapján, a legnagyobb aktiválási entalpiaértékek az $\bullet\text{OOH}$ monoallilhelyzetű reakcióihoz tartoznak ($58,7$ és $60,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). A két érték csak kevéssel tér el a két izomer esetén. Ehhez képest a biállilhelyzetű hidrogénelvonási reakcióhoz tartozó aktiválási entalpia $18\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$ -al kisebb. A metilgyökös monoallilhelyzetű absztrakció esetén ez az érték $44,9$ (Z,Z), illetve $46,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ -nak (E,E) adódik. Az aktiválási entalpia metilgyök biállilhelyzetű absztrakciója esetén körülbelül 16 kJ mol^{-1} -al kisebb a monoallilhelyzetű hidrogénelvonási reakció entalpiagátjához képest. Az izopropil monoallilhelyzetű reakciójának aktiválási entalpiagátja csak egy kicsit kisebb, mint a metilgyök hasonló reakciójában. A biállilhelyzetű reakció esetén ez az érték 24 kJ mol^{-1} körüli értékre csökken. A legalacsonyabb aktiválási entalpia az $\bullet\text{OH}$ gyök hidrogénelvonási reakciói esetén kaptam. A kiindulási szinthez képesti relatív entalpiaérték minden esetben negatív. Amíg az átmeneti állapot relatív entalpiája monoallilhelyzetű absztrakció esetén -4 kJ mol^{-1} , addig a biállil képződésnél -14 kJ mol^{-1} érték adódott. Az entalpiagátban a két izomer esetén jelentős eltérés itt sem tapasztalható. A reakció előtti komplex entalpiaszintjéhez viszonyítva a kétféle absztrakciós reakció átmeneti állapotának entalpiaértékét, akkor a monoallilhelyzetű reakció esetében az

entalpiagát 6,2 (Z,Z), illetve 6,8 kJ mol⁻¹ (E,E). Biallil képződés esetén ez enyhén negatív -3,0 (Z,Z) és -3,7 kJ mol⁻¹ (E,E).

Eriksson és munkatársai [59] a lipidperoxidáció első két lépését vizsgálták (**22. ábra**) sűrűségfacionál módszerek segítségével (MPWB1K/MG3S//MPWB1K/6-31+G(d,p)). Számolásaikat a modellként használt 3Z,6Z-nonadiénre és linolénsavra is elvégezték. A számítási eredményeiket, illetve a G3MP2//BH-mal kapott értékeket a **12. táblázatban** gyűjtöttem össze.

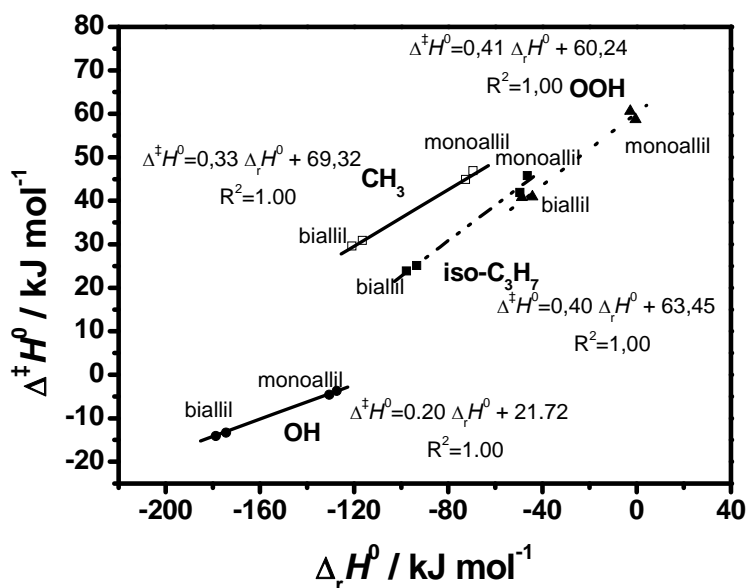
12. táblázat. A heptadién + •OH hidrogén-elvonási reakciók standard komplexképződési ($\Delta G^{\circ}_{\text{comp}}$), reakció- és aktiválási szabadentalpia-értékei ($\Delta_r G^{\circ}$ és $\Delta^{\ddagger} G^{\circ}$) G3MP2//BH, illetve ugyanezen értékek 3Z,6Z-nonadién + •OH reakció esetén MPWB1K/MG3S//MPWB1K/6-31+G(d,p) (A) szinten. Zárójelben a $\Delta_r G^{\circ}$ (G3MP2//BH)- $\Delta_r G^{\circ}$ (A) értékek szerepelnek.

Módszer	R ₁ R ₂ X	<i>cisz – cisz (Z,Z)</i>		<i>transz – transz (E,E)</i>	
		-C ₄ H ₇ -H monoallil	-CH ₃ -C ₃ H ₅ biallil	-C ₄ H ₇ -H monoallil	-CH ₃ -C ₃ H ₅ biallil
G3MP2//BH [76]	$\Delta G^{\circ}_{\text{comp}}$	17,9	18,4	19,1	19,9
	$\Delta_r G^{\circ}$	-134,2	-182,2	-131,0	-176,8
	$\Delta^{\ddagger} G^{\circ}$	29,3	24,1	30,0	21,3
A [59]	$\Delta G^{\circ}_{\text{comp}}$	24,3(-6,4)	21,3(-2,9)	-	-
	$\Delta_r G^{\circ}$	-152,7(18,5)	-169,0(-13,2)	-	-
	$\Delta^{\ddagger} G^{\circ}$	30,5(-1,3)	38,9(-14,8)	-	-

Mint látható, a reakciószabadentalpia-értékek ($\Delta_r G^{\circ}$) jelentős eltérést mutatnak mind a monoallil (18,5 kJ mol⁻¹), mind biallil (-13,2 kJ mol⁻¹) képződés esetén. Ennek következményeként a biallil és a monoallil stabilitása közötti szabadentalpia-különbség 16,3 kJ mol⁻¹-ra csökken a tisztán sűrűségfacionál módszer esetén (A). Ez a különbség jelentősen nagyobb, 58,0 kJ mol⁻¹-nak adódik G3MP2//BH-lal számítva. Habár a komplexek stabilitás-értékei ($\Delta G^{\circ}_{\text{comp}}$) közel azonosnak mondható mindkét módszer esetén, addig az aktiválási szabadentalpia-értékben ($\Delta^{\ddagger} G^{\circ}$) az abszolút eltérés 14,8 kJ mol⁻¹ a biallil esetében.

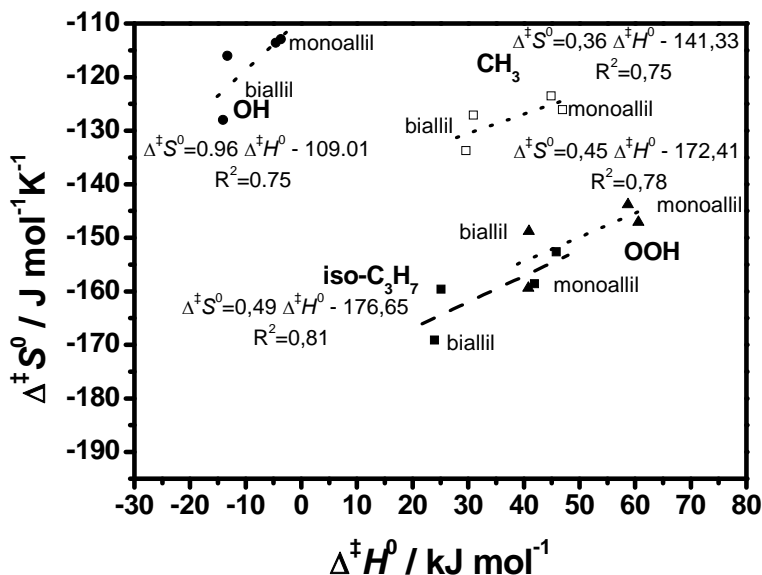
A vizsgált reakciókat csoportosíthatjuk az Evans-Polányi diagram segítségével (**38. ábra**). Alapvetően 3 fajta meredekségű egyenes található a diagramon, hiszen a •OOH és az izopropilgyökös reakciók meredeksége (0,41 és 0,40), illetve tengelymetszete (60,24 és 63,45 kJ mol⁻¹) gyakorlatilag azonos. A metil gyökös

reakciókhoz tartozó egyenes enyhén eltér az $\bullet\text{OOH}$ és az izopropil reakciókhoz tartozó egyenesektől. Ez nem meglepő, hiszen a metilgyökös reakció – kiindulási komplex hiányában – direkt hidrogénelvonásnak tekinthető, míg a $\bullet\text{OOH}$ és az izopropil esetében első lépésben komplex képződik, amely csak egy magas gáton keresztül képes termékirányba továbbalakulni. Ahogy az $\bullet\text{OH}$ egyenese mutatja a hidroxil gyökös reakciók teljesen más karakterisztikát mutatnak, a másik három gyökforráshoz képest. A meredekség körülbelül a fele az előzőekhez képest (0,20) tengelymetszet pedig harmada ($21,72 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ez a pszeudó gátnélküli indirekt hidrogénelvonás egy van der Waals komplexen keresztül, a kiindulási energianívóhoz képest alacsonyabb energiájú átmeneti állapottal alakul tovább termékekké.



38. ábra. Az aktiválási entalpia a standard reakcióentalpia függvényében (Evans-Polányi ábrázolás). Jelölések: $\bullet\text{CH}_3$ (□), $\bullet\text{iso-C}_3\text{H}_7$ (■), $\bullet\text{OOH}$ (▲) és $\bullet\text{OH}$ (●).

Hasonló karakterisztikát mutat a 39. ábra, ahol a standard aktiválási entrópiát ($\Delta^\ddagger S^\circ$) ábrázoltam a standard aktiválási entalpia ($\Delta^\ddagger H^\circ$) függvényében. Megjegyzendő, hogy ebben az esetben az egyenesek illesztésének jósága romlott az Evans-Polányi diagramon kapottakhoz képest.



39. ábra. A standard aktiválási entrópia ($\Delta^\ddagger S^\circ$) és entalpia ($\Delta^\ddagger H^\circ$). Jelölések: \bullet CH₃ (\square), \bullet iso-C₃H₇ (\blacksquare), \bullet OOH (\blacktriangle) és \bullet OH (\bullet).

A bimolekulás reakciók nagynyomású sebességi állandóját a konvencionális átmeneti állapot elmélet segítségével számíthatjuk (2.4. fejezet). A reakció előtti komplexek bonyolíthatnák a számítás módját, de instabilitásuk miatt ($\Delta G^\circ_{\text{comp}} \approx 20,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, 10. táblázat) élettartalmuk kicsi. Ezért a reakciósebesség becslésekor a reakció előtti komplexek hatásától eltekintettem. A 2*E*,5*E*-heptadién monoallilhelyzetű absztrakcióihoz tartozó sebességi állandók - az \bullet OH kivételével - jó egyezést mutatnak a kísérleti propén + X (X = \bullet OH, \bullet CH₃, \bullet izo-C₃H₇ és \bullet OOH) reakciósebességi állandóval (13. táblázat), mely megerősíti a számítási eredményeinket és a használt módszere alkalmasságát is.

Egyrészt látható, hogy a biallilhelyzetű absztrakciók sebességi állandói legalább egy nagyságrenddel nagyobbak a monoallilhelyzetű absztrakcióinál. A monoallilhelyzetű elvonási reakciók esetén a 2*Z*,5*Z*-izomer reakciósebessége kissé gyorsabb (1,31-3,2-szorosa) a 2*E*,5*E*-izomeréhez viszonyítva. A biallilhelyzetű esetben fordított sebességi arány tapasztalható. Külön érdekesség, hogy a számított hidroxil gyökös absztrakció sebessége közel hét nagyságrenddel nagyobb a többi reakcióhoz képest. Ezek alapján feltételezhető, hogy a PUFA láncok lipidperoxidációjának első lépését, a hidrogénelvonást, hidroxilgyök inicializálja.

13. táblázat. Átmenetiállapot-elmélettel számított nagynyomású bimolekulás sebességi állandók ($\text{cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Zárójelben a gyökforrásonkénti relatív sebességek találhatóak.

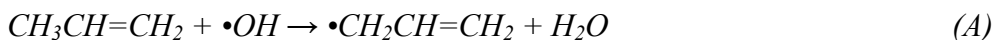
X	$k_{\text{propén+X}}(\text{exp})$	<i>cisz – cisz (Z,Z)</i>		<i>transz – transz (E,E)</i>	
		monoallil	biállil	monoallil	biállil
		$k_{\infty}^{298,15\text{K}} (\text{G3MP2//BH})$			
•OH	$7,69 \times 10^{-13}$ [79]	$7,65 \times 10^{-11}$ (1,31)	$6,19 \times 10^{-10}$ (10,60)	$5,84 \times 10^{-11}$ (1,00)	$1,92 \times 10^{-9}$ (32,88)
•CH ₃	$9,93 \times 10^{-20}$ [80]	$1,48 \times 10^{-19}$ (3,02)	$2,07 \times 10^{-17}$ (422,69)	$4,90 \times 10^{-20}$ (1,00)	$2,80 \times 10^{-17}$ (571,1)
•izo-C ₃ H ₇	$1,18 \times 10^{-21}$ [79]	$2,45 \times 10^{-21}$ (2,34)	$9,87 \times 10^{-19}$ (943,88)	$1,05 \times 10^{-21}$ (1,00)	$1,94 \times 10^{-18}$ (1853,83)
•OOH	$3,24 \times 10^{-24}$ [79]	$1,65 \times 10^{-23}$ (3,2)	$3,48 \times 10^{-21}$ (673,58)	$5,16 \times 10^{-24}$ (1,00)	$1,20 \times 10^{-20}$ (2329,38)

4. Összefoglaló

A természetben a telítetlen és többszörösen telítetlen szénhidrogének számos gyökös reakcióban vesznek részt, mint például a légkörben megtalálható szerves anyagok oxidációja vagy a membránokban fellépő oxidatív stressz. A modern kvantumkémiai eljárásoknak köszönhetően, a számításon alapuló kémia lehetőséget nyújt, hogy molekuláris szinten is betekinthessünk a makroszkopikus változásba. A számításon alapuló kémia hasznos eszköz, például a fontos reakcióutak kiválasztásához, amelyek segítségével egy valószínű reakció mechanizmus javasolható. Ez különösen fontosá válik összetett reakciók esetén, ahol a reakciópartnerek rövid élettartalmúak, mint a gyökös reakciók. Különösen fontosak ezek az információk, mert ezen reaktánsok kísérleti detektálása rendkívül nehézkes.

A kvantumkémiai módszerek rövid ismertetése után, a használt kompozit modellek (G3MP2, G3MP2B3 and G3MP2//BH) felépítését mutattam be. Ezután az elektron hullámfüggvény Bader-féle analízisének (Atoms In Molecules) rövid összefoglalására került sor. A számított termokémiai mennyiségek segítségével, a nagynyomású reakciósebességi állandó számítását ismertettem.

A dolgozatban a fő hangsúlyt a telítetlen szénhidrogének $\bullet\text{OH}$ gyökkel való reakciójára fektettem. Ahhoz, hogy az ilyen típusú reakciókra hasznos kémiai információval rendelkezünk, szükséges nagy pontosságú, viszonylag gyorsan számítható kvantumkémiai modellre. Ezért szisztematikusan megvizsgáltam a különböző kvantumkémiai modelleket (HF, MP2 és különböző sűrűségfüggvények) teljesítőképességét az allilhelyzetű hidrogén-eltávolítási reakciócsatornán:

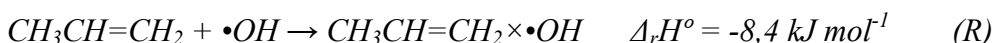


A CCSD/6-31G(d) szinten számított geometriai paraméterek jól visszaadták a kísérletekből nyert egyensúlyi szerkezeteket, ezért azt feltételeztük, hogy az átmeneti állapot számításánál is jól teljesít. Ez alapján azt kaptuk, hogy amíg a HF szinten számított TS geometria lazábbnak, addig a MP2 kompaktabbnak bizonyult a CCSD átmeneti állapothoz képest. Az általában jól teljesítő B3LYP funkcionállal számított potenciál felületen az allil típusú átmeneti állapot nem volt megtalálható. A többi sűrűségfüggvény esetében (B3PW91, B1B95, B1B95, B1LYP, MPW1PW91, PBE1PBE és BHH) az átmeneti állapotok irreálisan reaktáns típusú karakterisztikát

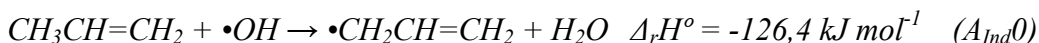
mutatott a CCSD szintű TS-hez képes. A BH&HLYP hibrid funkcionállal számított TS szerkezet viszont jól egyezést adott CCSD/6-31G(d)-vel eredményekkel. Mindemellett a mindkét módszerrel két allilhelyzetű átmeneti állapot szerkezet volt meghatározható.

Az $A_{\text{Ind}0}$ és az $A_{\text{Dir}0}$ átmeneti állapotokból indított belső reakciókoordináta számítások jelentős eltéréseket mutattak. Az $A_{\text{Ind}0}$ esetében átmeneti állapot összeköttetésben van az addíciós reakciókból ismert van der Waals komplexszel (R), ezért ezt a csatornát indirekt allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciónak nevezzük. Az $A_{\text{Dir}0}$ átmeneti állapotból kiinduló számítás esetén ilyen reakciócsatornát nem találtam, ezért direkt hidrogénelvonási reakciónak nevezzük. Mindkét hidrogénabsztrakciós reakció esetén, termék oldalon meghatároztam egy gyenge komplexet, amit víz és allilgyök képez (PC0). Ezen komplex kis stabilitása és a reakció erősen exoterm volta miatt a PC0 könnyen elbomolhat, így a reakció végtermékeként vízmolekula és allilgyök képződik. Az allilgyök (C_3H_5) a legegyszerűbb konjugált gyök, amelyben három elektron három szénen delokalizálódik. A delokalizációnak köszönhetően ezen gyök stabilitás viszonylag nagy, amit a reakció nagy exotermicitása is mutatott.

Nagy pontosságú energiaszámoláshoz a reakció-entalpiát számítottuk CCSD(T), QCISD(T) számos báziskészlettel, illetve G3MP2 módszerrel, amit összevettem a kísérleti értékekkel. Azt találtuk, hogy a G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d), QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) és a QCISD(T)/cc-pVTZ módszerekkel kapott entalpia-értékek jó egyezést mutattak a kísérleti eredményekkel. A jó teljesítőképességének, illetve a gyors számíthatóságának köszönhetően a propén + •OH reakciórendszer teljes potenciálfelületét G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) szinten számítottuk. A propén + •OH reakciórendszer legfontosabb reakciócsatornái közül három van der Waals komplex képződésén (R) keresztül megy végbe:

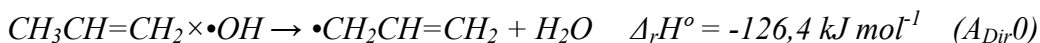


Ilyen indirekt reakció az indirekt allilhelyzetű hidrogénelvonás ($A_{\text{Ind}0}$), terminális addíció (T0), valamint a nemterminális addíció (NT0):

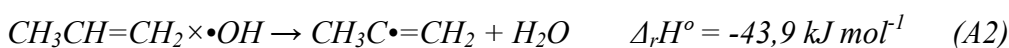
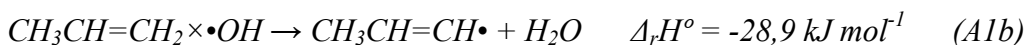
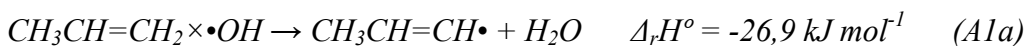


Az összes bemutatott indirekt reakció erősen exotermek és negatív látszólagos aktiválási entalpiájúak ($A_{\text{Ind}0}$: $-0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T0$: $-5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ és $NT0$: $-6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A direkt allilhelyzetű hidrogénlevonás ($A_{\text{Dir}0}$) szintén lejátszódhat kis pozitív aktiválási entalpiával ($0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$):



Ezen kívül további direkt hidrogénlevonási reakciók átmeneti állapotait és termékeit is meghatároztam:



Ezek mindegyike enyhén exotermnek bizonyult. A számított potenciális energiafelülete alapján bemutattam a propén + $\bullet\text{OH}$ reakciórendszer egy lehetséges kinetikai modelljét.

A többszörösen telítetlen zsírsavak oxidációjának modelljéül szolgáló 1,4-pentadién + $\bullet\text{OH}$ reakciót QCISD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/6-31G(d) szinten vizsgáltam. Kétféle van der Waals komplexet találtam, amelyek közül a külső komplex képződése a kiindulási lépése az indirekt biállil hidrogénlevonási (A_K), terminális ($T0_K$) és a nemterminális $\bullet\text{OH}$ -addíciós ($NT0_K$) reakcióknak. Ezen reakciókhoz tartozó átmeneti állapotok entalpiaszintje a reaktánsok szintje alatt található, így ezen szekunder reakciókat gyorsnak tekinthetjük. A nemterminális addukt reaktívnek bizonyult, hiszen a két alacsonyan fekvő átmeneti állapottal rendelkező reakciócsatornát sikerült találnom. Az egyik kedvezményezett reakció gyűrűzáródás, amely során ciklopentanol-3-il gyök képződik ($NT1_K$), a másik az addukt allilgyökre és vinil-alkoholra történő disszociációja ($NT2_K$). A 1,4-pentadién + $\bullet\text{OH}$ reakcióinak analógiája alapján, az arachidonsav nemezimikus oxidációja szintén modellezhető. Így javaslatot tehettem egy olyan reakciómechanizmusra, amelybe izoprosztánok öttagú gyűrűs szerkezete termodinamikailag kedvezményezett úton, molekuláris oxigén jelenléte nélkül is képződhet. A disszociációs csatorna pedig magyarázza az oxidációs kísérletekben észlelt zsírsavláncok rövidülését és a telítetlen aldehidek képződését is.

Számításaink szerint 1,4-pentadién-3-il gyök képződése a látszólagos negatív aktiválási entalpiájának köszönhetően az 1,4-pentadién + $\bullet\text{OH}$ reakciórendszer egyik kedvezményezett reakciója. A 1,4-pentadién-3-il gyök a legegyszerűbb nyílt láncú

biállilgyök, amely elektronrendszerében öt elektron delokalizálódik öt szénen. Hasonlóan a monoállilgyökhöz, ezen delokalizáció stabilizálja a gyököt, így a hidrogénelvonási reakció erősen exoterm. A kétdimenziós potenciális energiafelület feltérképezésével megmutattuk, hogy a (1*E*,4*E*)-pentadién-3-il gyökből csak 3 lépéses mechanizmussal képződhet ciklopent-2-enil gyök. Ezen reakciómechanizmus nem kedvezményezett a gyűrűzáródáshoz tartozó nagy aktiválási entalpia ($149.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) miatt, habár a ciklopent-2-enil gyök 32.3 kJ mol^{-1} -mal kisebb entalpiájú a (1*E*,4*E*)-pentadién-3-il gyökhöz képest. A számolásaim során másik két konformer (a (1*E*,4*Z*)-pentadién-3-il és a (1*Z*,4*Z*)-pentadién-3-il gyökök) termokémiai mennyiségeit is meghatároztam.

A mono-, illetve biállilgyökök (*Z,Z*)- és (*E,E*)-hepta-2,5-diénből hidrogén absztrakcióval való képződését szintén vizsgáltuk. Gyökforrásként $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{izo-C}_3\text{H}_7$, $\bullet\text{OOH}$ és $\bullet\text{OH}$ gyökökkel használtam. Ezen számításainkhoz szintén G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) módszert használtuk. A biállil típusú gyök stabilitása $47,6 \pm 0,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ -kal nagyobbak adódott, mint a monoállil típusú gyöké.

A vizsgált hidrogénelvonási reakciókat három csoportra oszthatóak:

- (1) metilgyökös direkt H-absztrakció;
- (2) magas aktiválási entalpiájú indirekt hidrogénelvonás, ami az $\bullet\text{izo-C}_3\text{H}_7$, $\bullet\text{OOH}$ gyökös reakciókat jellemzi; illetve
- (3) az $\bullet\text{OH}$ gyök indirekt reakciója, amihez negatív látszólagos aktiválási entalpia tartozik.

Ezt az osztályozást az Evans-Polányi diagram, illetve az aktiválási entrópia - aktiválási entalpia diagram is alátámasztja. A OOH-hepta-2,5-dién komplexek bizonyultak vizsgált komplexek közül a legstabilabbnak ($-19,6$ - $22,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ között). Átmeneti állapot elmélet segítségével a 2,5-heptadién reakciók szobahőmérsékletre vonatkozó sebességi állandóit számítottam, amiből megállapítottam, hogy a hidroxilgyökös hidrogénelvonás mind a mono- mind a biállilgyök képződése esetén gyorsnak bizonyult. Ezen reakciók sebességi állandói 5.84×10^{-11} és $1.92 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molekula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ közöttinek adódtak. A többi gyök esetén a sebességi állandók körülbelül hét nagyságrenddel bizonyult kisebbnek.

5. Summary

Radical reactions of unsaturated and polyunsaturated hydrocarbons are involved in many processes from oxidative degradation of organic compounds in the atmosphere to lipidoxidation in membranes. Due to the performance of modern quantum chemical methods, computational chemistry is able to give a molecular insight into experimental processes. As a useful tool, for instance, it helps to choose the relevant reaction pathways which have to be part of the proposed mechanism of the reaction studied. This is important for fast reactions such as radical reactions, since their detection is rather complicated or close to impossible.

After a short introduction of popular quantum chemical methods, the construction of composite methods (G3MP2, G3MP2B3 and G3MP2//BH) was described. Then, the concept of 'Atoms In Molecules' theory for analysis of the electron wavefunction was summarized. Using the calculated thermochemical properties, the absolute rate constant and its temperature dependency is presented.

Reactions of unsaturated hydrocarbons with the $\bullet\text{OH}$ radical were studied in my dissertation. To obtain chemical information about these reactions, one has to find an appropriate level of theory, which can describe the system accurately enough in reasonable time. For this reason, several quantum chemical models such as HF, MP2 and various DFT functionals were tested on the following allylic hydrogen abstraction pathway (H-abstraction):

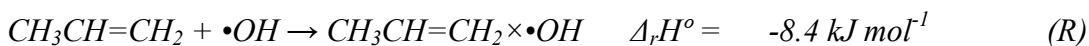


The CCSD/6-31G(d) level of theory reproduced quite well the experimental equilibrium geometries for both the reactants and products, so this level of theory is assumed to be able to give reasonable transition state geometry as well. Based on this, we found that HF gave a more diffuse whereas MP2 a more compact TS structure compared to that of CCSD. The popular B3LYP was not able to localize this transition state. All the density functionals tested (B3PW91, B1B95, B1B95, B1LYP, MPW1PW91, PBE1PBE and BHH) showed the allylic H-abstraction TS to be unrealistically reactant-like compared to the CCSD one. Geometries obtained by the BH&HLYP hybrid functional were in a good agreement with those obtained at the CCSD/6-31G(d) level of theory. Additionally, the CCSD/6-31G(d) level of theory is able to locate two kinds of transition

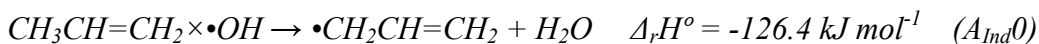
states as BH&HLYP also does. Intrinsic Reaction Coordinate (IRC) calculations starting from the two transition states were performed and minimal energy pathway (MEP) has been obtained. MEP prove different behaviour of these minimal energy pathways (direct and indirect). Namely, in the case of the indirect allylic H-abstraction, the transition state is connected to a van der Waals complex (R) which is known as an intermediate in the •OH-addition reaction. There is no pre-reaction complex for direct allylic H-abstraction. Finally, product complex (PC0) was also characterized, which is composed of water and allyl radical. However, it is lack of kinetic relevance since its stability is quite small. Beyond a water molecule, the products of this reaction are the allyl radical which is the simplest conjugated radical which involving three electrons delocalized on three carbon atoms. Due to this delocalization, this radical has an increased stability as the exothermicity of the allylic H-abstraction also shows.

To obtain accurate energetics of this reaction, the standard reaction enthalpies calculated via combining of CCSD(T) and QCISD(T) methods with a variety of basis sets were compared with experimental results. Furthermore, G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) enthalpies were also computed. Amongst these calculations, G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) and QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) QCISD(T)/cc-pVTZ single point calculations were consistent with the experimental result. Due to the good performance and computational prize, the reaction system of the •OH radical with propene was studied at the G3MP2//BH&HLYP/6-31G(d) level of theory.

Three of the four dominant channels occurred *via* a van der Waals complex formation:

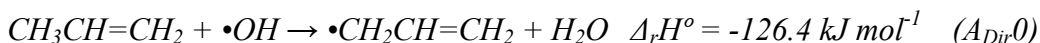


These were the indirect allylic H-abstraction (A_{Ind0}), the terminal (T0) and the non-terminal (NT0) •OH-additions:

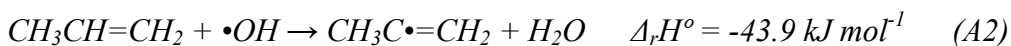
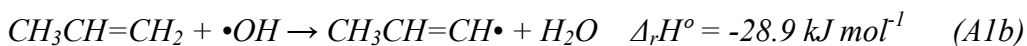
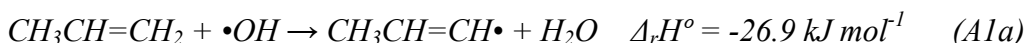


All the indirect reactions studied were exothermic with quasi negative activation enthalpy (-0.9 kJ mol⁻¹ for A_{ind0} , -5.4 kJ mol⁻¹ for T0 and -6.6 kJ mol⁻¹ for NT0).

The direct allylic H-abstraction (A_{Dir0}) occurred with small positive enthalpy barrier (0.7 kJ mol^{-1}):



The remaining H-abstraction reactions were found to be direct and slightly exothermic:



Using the calculated potential energy surface, a possible kinetic model was discussed for the propene + $\bullet OH$ reaction system.

As a prototype of lipid oxidation of polyunsaturated fatty acids, the reactions of 1,4-pentadiene with the $\bullet OH$ radical were studied using the QCISD(T)/cc-pVTZ//BH&HLYP/6-31G(d) level of theory. One of the pre-reaction complexes was shown to be a springboard for the indirect bisallylic hydrogen abstraction (A_K), terminal ($T0_K$) and non-terminal $\bullet OH$ addition ($NT0_K$) reactions. The enthalpy of the transition states of the A_K , $T0_K$ and $NT0_K$ reactions was found to be lower than that of the reactants, so all these reactions are supposed to be fast. The non-terminal adduct is found to be reactive, since $NT0_K$ has two low-lying consecutive reaction channels. The first channel is a five-membered ring closing ($NT1_K$) and the second channel is a bond scission which results an allyl radical and a vinyl alcohol ($NT2_K$). An analogous reaction pathway in which arachidonic acid took the place of 1,4-pentadiene was presented to demonstrate these radical pathways in the biological system. To the best of our knowledge, this is the first mechanistic evidence for obtaining an isoprostane-like frame without the presence of molecular oxygen. The bond scission pathway could be also a good example for formation of short fatty acids and dieneols (tautomers of unsaturated aldehydes).

The formation of 1,4-pentadiene-3-yl radical was favoured in 1,4-pentadiene + $\bullet OH$ reaction due to the negative activation enthalpy of hydrogen abstraction. The 1,4-pentadiene-3-yl radical is the simplest bisallylic radical which has conjugated electron structure, where five electrons are delocalized on five carbon atoms. Its ring formation resulted cyclopent-2-ene-yl radical which is found to be unfavoured

due to the three step-mechanism with a high activation enthalpy for ring-closing reaction ($149.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), however the cyclopent-2-ene-yl radical had a smaller enthalpy value with 32.3 kJ mol^{-1} compared to the (1*E*,4*E*)-pentadiene-3-yl radical. As our 2-D potential surface scan showed, there was no alternative isomerization pathway. The thermochemistry of the other two isomers ((1*E*,4*Z*)-pentadiene-3-yl and (1*Z*,4*Z*)-pentadiene-3-yl radical) of the 1,4-pentadiene-3-yl radical was calculated.

Conjugated radicals, containing a different number of delocalized electrons, can be also formed *via* H-atom abstractions with $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\bullet\text{OOH}$ and $\bullet\text{OH}$ radicals from (*Z,Z*)- and (*E,E*)-hepta-2,5-dienes. These reactions and the relative stability of the different allyl-type radicals formed were studied using BH&HLYP/6-311+G2(3df,2p)//BH&HLYP/6-31G(d) and G3MP2//BH level of theory. The bisallyl type radicals were found to be more stable, with about $47.6 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, than monoallyl type radicals.

Three types of the H-atom abstractions were distinguished: direct H-abstraction with CH_3 , indirect abstraction with a higher barrier height with $\bullet\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\bullet\text{OOH}$ radicals and H-abstraction with indirect quasi negative activation enthalpy by $\bullet\text{OH}$ radical. These findings were also confirmed by the activation entropy *versus* activation enthalpy as well as the Evans-Polányi plots. The van der Waals complexes were explored and the OOH-hepta-2,5-diene complexes were found to be the most stable (from -19.6 to $-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). The room temperature rate constants were calculated with conventional transition state theory. Formations of monoallyl and bisallyl radicals through H-abstraction with $\bullet\text{OH}$ were fast; the calculated rate constants were found to be from 5.84×10^{-11} to $1.92 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at room temperature.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszöneti illeti Dr. Viskolcz Bélát, a témavezetőmet, amiért lehetőséget adott képességeim továbbfejlesztésére. A témaválasztásával segítette, hogy megismerhessem számításon kémiai módszerek hatékonyságát, ezáltal is megmutatva azokat a lehetőségeket, amelyek az elméleti kémiában rejlenek. Szintén köszönöm Csizmadia G. Imre professzor úrnak, hogy a különleges kémiai látásmódjával, megváltoztatta a tudományról alkotott korábbi elképzeléseimet, nem utolsósorban a cikkek elkészítése során nyújtott hatalmas segítségéért.



Mennyasszonyomnak, Dorogházi Emmának is hálás vagyok, amiért végig támogatott abban, hogy ez a dolgozat létrejöhessen. Ezen kívül köszönet illeti, Labádi Mátét, aki nélkülözhetetlen segítségemre volt a számomra áthidalhatatlan számítástechnikai problémák megoldásánál.



Dr. Jójárt Balázs és Abou-Abdo Tamás javaslatainak köszönhető, hogy a dolgozat tartalma nemcsak számomra, hanem mások számára is érthetővé válhatott. Köszönetet szeretnék mondani szüleimnek is. Dolgozatomat édesapám, Szőri Mihály emlékének szentelem.



7. Függelék

7.1. Egyelektron kvantumkémiai modellek (Bázisok)

A bázisfüggvények néhány formai követelmény kivételével teljesen szabadon választhatóak, hisz a SCF automatikusan kiválasztja a megfelelő függvényeket, és a rossznak tekinthető függvények együtthatóit annyira lecsökkenti, hogy végül elhanyagolhatóan kicsikké válnak. Csakhogy számítási kapacitás végeessége korlátot szab az alkalmazható bázisfüggvény mennyiségét illetően, ezáltal már a bázisok minősége kihatással van a számítási eredményre. Tehát olyan bázisfüggvényeket kell választani, amelyek esetén a kételektron integrálok minél gyorsabban számíthatóak, mivel a számítások időigényének legnagyobb részét ezek számítása teszi ki. Elméletileg a következő lehetőségek közül válogatni:

(A) A hidrogén atom megoldására kapott analitikus függvények alkalmazása. Ezek ortonormáltak, azaz elvárható lenne tőlük, hogy jó minőségű bázisfüggvényként biztosítsanak az SCF-számításokhoz. Azonban az integrálok számítása – nagy rendszerek esetén - heroisztikus erőfeszítéseket igényelne, így hát mást kell keresni.

(B) Slater-típusú pályák (STO):

$$\chi_{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (69)$$

Ahol a n az effektív főkvantumszám, ζ variációs paraméter, N a normálási tényező és $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ a hidrogénszerű gömbfüggvények. Azonban a belőlük képzett integrálok kifejtése nehéz.

(C) Gauss-típusú pályák (GTO):

$$g_{kpq} = N x^k y^p z^q e^{-\zeta r^2} \quad (70)$$

Ahol k , p és q együttesen jelent $(l=k+p+q)$ egy adott impulzusmomentum-kvantumszámot (l), egy s, p vagy d típusú függvényt.

Ha megvizsgáljuk a Slater- és a Gauss-típusú függvények alakját, akkor láthatjuk, hogy az STO függvény sokkal meredekebb az atommag közelében, mint a GTO. Ezáltal az STO jobban közelíti a “valós” hullámfüggvényt. Viszont sokkal lassabb az STO-val, mint a GTO-val történő számolás, hiszen a GTO-k integráljain és deriváltjain kívül még a szorzatuk is GTO-t eredményez, ezért ezek használata a számolások során sokkal kedvezőbbnek bizonyulnak. A GTO-k - bár a minőségük szempontjából kifogásokat

emelhetünk – nagyon hasznosak, mivel az integrálok gyorsan, analitikusan számíthatóak, lehetővé teszik a bázisfüggvények számának növelését, ily módon javítva tovább a számítási eredményeinket. A GTO-k jó tulajdonságai lehetővé teszik, hogy a jóminőségű STO-kat is GTO-k lineárkombinációjával állítsuk össze:

$$\chi_{STO} = \sum_{i=1}^r d_i g_i \quad (71)$$

(A lineárkombinációban szereplő g_i függvényeket primitív Gauss-függvényeknek nevezik, az így definiált bázist pedig, kontrahált bázisnak.) Az ily módon kapott lineárkombináció STO minőségű lesz, de megőrzi a GTO-k számítástechnikai előnyeit is, ezek után nem meglepő, hogy a GTO vált a legtöbb ma használatos bázis alapjául.

Természetesen előzetesen optimálni kell a ζ exponenseken kívül a d_i koefficienseket is, amelyek változatlanul maradnak az SCF-számítások során, és így sok számítási kapacitást takarítanak meg.

Ezek alapján különböző úgynevezett kontrakciós sémák alakultak ki, amelyekből az alábbiakban bemutatjuk az általam alkalmazottakat. Még mielőtt ezt megtehetnénk, egy kis kitérőt kell tennünk, hogy tisztán lássuk, mit is értünk a minimális bázis, illetve a n-szeres zéta bázis fogalmak alatt.

A bázisnak legalább annyi függvényből kell állnia, mit amennyi az elektronok száma, de emellett tükröznie kell az atom szimmetriaviszonyait (pl.: a p típusú függvényekből három vagy annak többszöröse szükséges). A fenti feltételeknek megfelelő bázist minimális bázisnak mondjuk. (Hasonló a hétköznapi értelemben vett atompálya fogalomhoz.)

Az n-szeres zéta bázis, megadja, hogy a bázis a minimális bázisnak hányszorosa. (kétszeres zéta bázis, double zeta, DZ megkétszerezi az atompályákat.) Ugyanilyen módon származtathatóak a háromszoros zéta (triple zeta, TZ), a négyszeres zéta (quadruple zeta, QZ),... bázisok.

7.1.1. Pople-féle bázisrendszer

John A. Pople és munkatársai dolgozták ki a felhasított vegyérték (split valence) bázist [81]. A Pople-féle bázisok szimbólumrendszere számokból, betűkből és egyéb karakterekből (pl.: -, * és/vagy +) épül fel. Az első szám a belső pályák összetételére utal,

míg a kötőjel utáni számok a vegyértékhéjat jellemzik. A belső pályák egyszeres zéta minőségűek és minden pályát az első számnak megfelelő számú primitív Gauss-függvényből állnak (a 6-31G esetén 6). A vegyérték annyiszoros zéta minőségű (DZ), ahány a számjegy áll kötőjel után (6-31G esetén kétszeres zéta, DZ; 6-311G esetén háromszoros zéta, TZ). Pl.: a 6-31G bázisban a belső pályákat 6 primitív Gauss-függvény lineáris kombinációjával állítjuk elő. A vegyértékhéj DZ minőségű, egy darab három primitív Gauss-függvényből és egy darab 1 primitív Gauss-függvényből álló pályával írjuk le. (Bővebb bemutatását a **7.2 fejezet** tartalmazza.)

A bázisokat kiegészíthetjük polarizációs és diffúz függvényekkel. A polarizációs függvények a bázist flexibilisebbé teszik, hatásuk általában észrevehetően javítja az elektronszerkezet leírását, sokszor nélkülözhetetlenek bizonyulnak. A * és a ** szimbólumok a bázishoz hozzáadott polarizációs függvényeket jelölik. A szimbólumok helye mindig a G betű mögött van (G a Gauss-függvényre utal), de emellett más jelölésrendszert is használhatunk. A G betű után zárójelben is megadhatjuk a polarizációs függvényeket. A zárójelben a vessző előtti jelölések a nehéz atomokhoz hozzáadott polarizációs függvényeket jelölik, míg a vessző utániak a hidrogénhez adandókat. Így (3df,2p) jelölés például, azt jelenti, hogy a bázisnövelés nehéz atomokon 3 sorozat d függvénnyel és egy sorozat f függvénnyel, illetve hidrogéneken 2 sorozat p függvénnyel történik. A 6-31G* és a 6-31G(d) jelölés azonos, továbbá a 6-31G** és a 6-31G(d,p) szimbólumok ugyanazt a bázist jelölik.

A + és a ++ szimbólumok a diffúz függvényekre utalnak. A szimbólumok helye mindig a G betű előtt van. A diffúz függvények a kisebb impulzusmomentumkvantumszámú és kis kitevőjű függvényeket jelentenek, és általában gyengén kölcsönható rendszerek és anionok vizsgálatánál bizonyulnak hasznosnak. Amíg a + szimbólumot akkor alkalmazzuk, ha csak a nehéz atomokra szándékozunk diffúz függvényeket tenni, addig a ++ jelölés a bázisfüggvények számát úgy növeli, hogy minden atomra tesz diffúz függvényeket.

7.1.2. Dunning korreláció-konzisztens bázisrendszere

Az a megfigyelés, hogy az egyedi bázisfüggvényekből származó, differenciális korrelációs energiahozzájárulások jól definiált csoportokba esnek, vezettek a korreláció-konzisztens bázisok koncepciójához.

Mielőtt belemerülnénk a bázisok felépítésébe, meg kell említeni, hogy a szimbólumrendszer egy rövidítést takar; például a cc-pVDZ jelölés, a correlation consistent polarized valenced double-zeta rövidítése, ami magyarul annyit tesz, hogy a bázis korreláció-konzisztens, polarizációs függvényeket tartalmaz és vegyérték kétszeres zéta minőségű. A bázisrendszer további bázisai ugyan ilyen módon származtathatóak a TZ, QZ, 5Z, ... bázisok. Az így kapott bázisokat rendre a cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z szimbólumok jelölik. A primitív és a kontrahált (contracted) készletek méreteit a **14. táblázat** mutatja be. A kerek zárójelben a primitív készletet találhatjuk, míg a szögletes a kontrahált készletet foglalja magába.

14. táblázat. A Dunning korreláció-konzisztens bázisai [82,83].

Atomok	H, He	B-Ne	Al-Ar
cc-pVDZ	(4s1p)	(9s4s1d)	(12s8p1d)
	[2s1p]	[3s2s1d]	[4s3p1d]
cc-pVTZ	(6s2p1d)	(10s5p2d1f)	(15s9p2d1f)
	[3s2p1d]	[4s3p2d1f]	[5s4p2d1f]
cc-pVQZ	(7s3p2d1f)	(12s6p3d2f1g)	(16s11p3d2f1g)
	[4s3p2d1f]	[5s4p3d2f1g]	[6s5p3d2f1g]
cc-pV5Z	(8s4p3d2f1g)	(14s8p4d3f2g1h)	(20s12p4d3f2g1h)
	[5s4p3d2f1g]	[6s5p4d3f2g1h]	[7s6p4d3f2g1h]

Jól ismert, hogy a kiegészítő diffúz függvények adhatók hozzá a standard atomi bázisokhoz. A diffúz függvények szintén fontos szerepet játszhatnak a gerjesztett állapotok pontos leírásában, valamint az atomi és molekuláris rendszerek esetén a nagytávolságú kölcsönhatások leírásában. A kiegészítő diffúz függvények hozzáadását a cc-pVxZ bázisokhoz az aug- előtag (augmented) hozzáillesztésével jelöljük. Az így kapott aug-cc-pVxZ bázisok úgy képezhető a cc-pVxZ-ből, hogy az atomokhoz felvett minden típusú függvény egy-egy diffúz függvénnyel bővül.

A diffúz függvénnyel kiterjesztett korreláció-konzisztens bázisok (aug-cc-pVxZ) esetén, a diffúz függvények exponenseit az anionok energiáira optimalizálták, de *Feller* részletes tanulmányában [84] javasolja a kiterjesztett bázisok alkalmazását az atomi és a molekuláris sajátságok modellezésére is. Természetesen, további sorozat diffúz függvények hozzáadására is van lehetőség (pl.: két sorozat diffúz függvény esetén a d-aug- prefixumot használjuk).

A korreláció-konzisztens bázisok a leggyorsabban konvergáló és a legeredményesebb atomi energiák számítására alkalmas, Gauss-függvényeket tartalmazó bázisrendszerek.

Az itt tárgyalt bázisfüggvény családokon kívül természetesen továbbiak is megtalálhatóak az irodalomban [85,86], de ezek a dolgozat mélyebb megértéséhez nem járulnak hozzá, ezért tárgyalásuktól eltekintek.

7.2. Bázisfüggvények felépülése

Tekintsük a szénatom 6-31G báziskészletet [87] a Gaussian03-nak megfelelő formátumban:

```

C      0
S      6      1.00
          3047.5249000          0.0018347
          457.3695100          0.0140373
          103.9486900          0.0688426
          29.2101550          0.2321844
          9.2866630          0.4679413
          3.1639270          0.3623120
SP     3      1.00
          7.8682724          -0.1193324          0.0689991
          1.8812885          -0.1608542          0.3164240
          0.5442493          1.1434564          0.7443083
SP     1      1.00
          0.1687144          1.0000000          1.0000000
****

```

Ahol az első szimbólum megadja a héj típusát (pl.: S) és a hozzájuk tartozó megkötéseket adja meg. Erre példa SP eset, ahol a hatványkitevők $\zeta_{s_i} = \zeta_{p_i}$ feltétel mellett lettek meghatározva, oly módon, hogy a kapott függvények a legjobb illeszkedést adják a legkisebb négyzetek módszerével mind az S, mind a P Slater-pályára. A következő oszlopban a kontrakció foka van feltüntetve, ami nem más, mint a primitív Gauss-függvények száma (az S esetén 6). Az ezt követő szám a primitív

Gauss-függvények együtthatóinak skálafaktora, ami jelen esetben 1,00. Ezen értékek alatt három oszlopban vannak feltüntetve a primitív Gauss-függvények hatványkitevői (pl.: $\zeta = 3047,5249000$), majd az s , illetve a p függvények kontrakciós együtthatói (pl.: $d=0,0018347$).

Amíg az s ($l=0$) pálya esetén a primitív Gauss-függvény ($g_s(r, \zeta)$) a következő:

$$g_s(r, \zeta) = \left(\frac{2\zeta}{\pi} \right)^{3/4} \cdot e^{-\zeta r^2}$$

, addig a p ($l=1$) pályák esetén:

$$g_{p_x}(r, \zeta) = \left(\frac{128\zeta^5}{\pi^3} \right)^{1/4} \cdot x \cdot e^{-\zeta r^2}$$

A fentiek ismeretében az atomtörzshöz tartozó $\chi_{1s}(r)$ pálya felírható a következőképpen:

$$\begin{aligned} \chi_{1s}(r) &= \sum_{i=1}^6 d_{1s_i} g_{1s_i}(r, \zeta_{1s_i}) = \\ &= \underbrace{0.0018347 \cdot \left(\frac{2 \cdot 3047.5249}{\pi} \right)^{3/4}}_A \cdot e^{-3047.5249r^2} + \underbrace{0.0140373 \cdot \left(\frac{2 \cdot 457.36951}{\pi} \right)^{3/4}}_B \cdot e^{-457.36951r^2} + \\ &+ \underbrace{0.0688426 \cdot \left(\frac{2 \cdot 103.94869}{\pi} \right)^{3/4}}_C \cdot e^{-103.94869r^2} + \underbrace{0.2321844 \cdot \left(\frac{2 \cdot 29.210155}{\pi} \right)^{3/4}}_D \cdot e^{-29.210155r^2} \\ &+ \underbrace{0.4679413 \cdot \left(\frac{2 \cdot 9.286663}{\pi} \right)^{3/4}}_E \cdot e^{-9.286663r^2} + \underbrace{0.362312 \cdot \left(\frac{2 \cdot 3.163927}{\pi} \right)^{3/4}}_F \cdot e^{-3.163927r^2} \end{aligned}$$

A vegyértékhéjhoz tartozó $\chi_{2s}(r)$ pálya esetén:

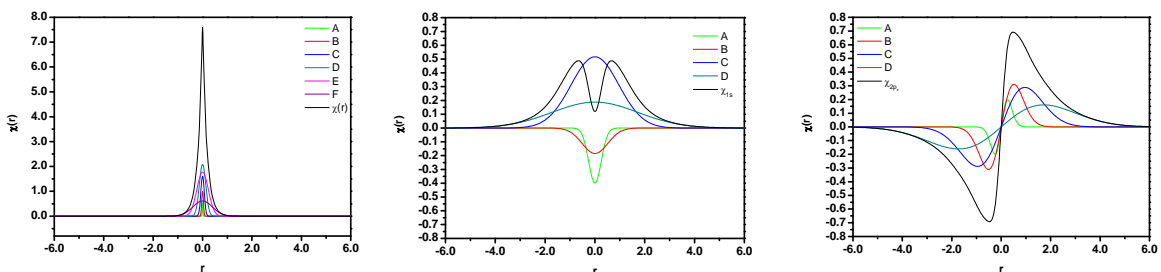
$$\begin{aligned} \chi_{2s}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{2s_i} g_{2s_i}(r, \zeta_{2s_i}) + \sum_{i=1}^1 d'_{2s_i} g_{2s_i}(r, \zeta_{2s_i}') = \\ &= \underbrace{-0.1193324 \cdot \left(\frac{2 \cdot 7.8682724}{\pi} \right)^{3/4}}_A \cdot e^{-7.8682724r^2} + \underbrace{-0.1608542 \cdot \left(\frac{2 \cdot 1.8812885}{\pi} \right)^{3/4}}_B \cdot e^{-1.8812885r^2} \\ &+ \underbrace{1.1434564 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0.5442493}{\pi} \right)^{3/4}}_C \cdot e^{-0.5442493r^2} + \underbrace{d'_{2s} \cdot 1.0 \cdot \left(\frac{2 \cdot 0.1687144}{\pi} \right)^{3/4}}_D \cdot e^{-0.1687144r^2} \end{aligned}$$

Ugyanekkor a $\chi_{2p_x}(r)$ pályát a következő egyenlettel írható le:

$$\begin{aligned} \chi_{2p_x}(r) &= \sum_{i=1}^3 d_{2p_i} g_{2p_i}(r, \zeta_{2p_i}) + \sum_{i=1}^1 d'_{2p_i} g_{2p_i}(r, \zeta_{2p_i}') = \\ &= \underbrace{0.0689991 \cdot \left(\frac{128 \cdot 7.8682724^5}{\pi^3} \right)^{1/4}}_A \cdot x \cdot e^{-7.8682724r^2} + \underbrace{0.316424 \cdot \left(\frac{128 \cdot 1.8812885^5}{\pi^3} \right)^{1/4}}_B \cdot x \cdot e^{-1.8812885r^2} \end{aligned}$$

$$+ \underbrace{0.7443083 \cdot \left(\frac{128 \cdot 0.5442493^5}{\pi^3} \right)^{1/4}}_C \cdot x \cdot e^{-0.5442493r^2} + d'_{2p_x} \cdot \underbrace{1 \cdot \left(\frac{128 \cdot 0.1687144^5}{\pi^3} \right)^{1/4}}_D \cdot x \cdot e^{-0.1687144x^2}$$

A d'_{2s} és d'_{2p_x} paramétereket a HF-eljárás során optimaljuk. Hasonló kifejezés felírható mind a p_y és a p_z pályák esetére is. Szemléltetésként a kapott pályafüggvényeket (χ_{1s} , χ_{2s} és χ_{2p_x}) és komponenseit (A, B, C, D, E és F). A következő ábrákon ábrázoltam.



40. ábra. Az χ_{1s} , χ_{2s} és χ_{2p_x} pályák kompozíciója Gauss-típusú pályák lineárkombinációjával.

A báziskészlet tulajdonságainak javítására természetesen a fenti báziskészlet tovább bővíthető diffúz, illetve polarizációs függvényekkel, a korábban leírtak szerint.

8. Irodalomjegyzék

- ¹ IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition, **1997**.
- ² Herzberg, G.: *The spectra and structures of simple free radicals* Dover Publications; New Edition **1989**.
- ³ Gomberg, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, 22, 757.
- ⁴ Xu, C.; Xiea, D.; Zhang, D.H.; Lin, S.Y.; Guoc, H. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244305.
- ⁵ Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*, 3rd Edition; Oxford University Press, **1999**.
- ⁶ Bergamini, C. M.; Gambetti, S.; Dondi, A.; Cervellati, C. *Current Pharmaceutical Design* **2004**, 10, 1611.
- ⁷ Martin, A.; Mayer J. *Nutrition Reviews* **2003**, 61, 69.
- ⁸ Ren, X.; Brune, W. H.; Mao, J.; Mitchell, M. J.; Leshner, R. L.; Simpás, J. B.; Metcalf, A. R.; Schwab, J. J.; Cai, C.; Li, Y.; Demerjian, K. L.; Felton, H. D.; Boynton, G.; Adams, A.; Perry, J.; Hed, Y.; Zhou, X.; Houd J. *Atmos. Environ.* **2006**, 40, 252.
- ⁹ Lewis, A. C.; Hopkins, J. R.; Carpenter, L. J.; Stanton, J.; Read, K. A.; Pilling, M. J. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 1963.
- ¹⁰ Levine, I.: *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, **1998**.
- ¹¹ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- ¹² Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 8554.
- ¹³ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- ¹⁴ Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 45, 11623.
- ¹⁵ Riley, K. E.; Op't Holt, B. T.; Merz, K. M., Jr. *J. Chem. Theo. Comp.* **2007**, 3, 407.
- ¹⁶ C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- ¹⁷ Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968.
- ¹⁸ Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256.
- ¹⁹ Henry, D. J.; Parkinson, C. J.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7927.
- ²⁰ Curtiss, L. A.; Redfern, P.C.; Raghavachari, K.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys. A* **1999**, 111, 4703.
- ²¹ Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7650.
- ²² Szori, M.; Fittschen, C.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. *J. Chem. Theory Comp.* **2006**, 2, 1575.
- ²³ Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 993.
- ²⁴ Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules-A Quantum Theory*; University of Oxford Press, **1990**.
- ²⁵ Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- ²⁶ Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- ²⁷ GaussView, Version 3.09, Dennington II, R.; Keith, T.; Millam, J.; Eppinnett, K.; Hovell, W. L.; Gilliland, R.; Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS, 2003.

- ²⁸ Biegler-Konig, F.; Schonbohm, J.; Bayles, D. *J. Comp. Chem.* **2001**, 22, 545.
- ²⁹ Taatjes C. A.; Hansen, N.; McIlroy, A.; Miller, J. A.; Senosiain, J. P.; Klippenstein, S. J.; Qi, F.; Sheng, L. S.; Zhang, Y. W.; Cool, T. A.; Wang, J.; Westmoreland, P. R.; Law, M. E.; Kasper, T.; Kohse-Hoinghaus, K. *Science* **2005**, 208, 1887.
- ³⁰ Miller, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J. *Proc. Combust. Inst.* **2005**, 30, 43.
- ³¹ Poppe, D.; Brauers, T.; Dorn, H.-P.; Karl, M.; Mentel, T.; Schlosser, E.; Tillmann, R.; Wegener, R.; Wahner, A. *J. Atmos. Chem.* **2007**, 57, 203.
- ³² Tsai, W. Y.; Chan, L. Y.; Blake, D. R.; Chu, K. W. *Atmos. Chem. Phys.* **2006**, 6, 3281.
- ³³ Blake, D. R.; Smith, T. W.; Chen, T. Y.; Whipple, W. J.; Rowland F. S. *J. Geophys. Res. Atmospheres* **1994**, 99, 1699.
- ³⁴ Read, K. A.; Lewis, A. C.; Salmon, R. A.; Jones, A. E.; Bauguitte, S. *Tellus* **2007**, 59B, 22.
- ³⁵ Atkinson, R.: *Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph No. 2, 1994.*
- ³⁶ Alvarez-Idaboy, J. R.; Diaz-Acosta, I.; Vivier-Bunge, J. R. *J. Comp. Chem.* **1998**, 8, 811.
- ³⁷ Diaz-Acosta, I.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, J. R. *Int. J. Chem. Kin.* **1999**, 31, 29.
- ³⁸ Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3715.
- ³⁹ Selcuki, C.; Aviyente, V. *J. Mol. Model* **2001**, 11, 398.
- ⁴⁰ Cvetanovic, R. J. *12th International Symposium on Free Radicals Laguna Beach, CA, 1976.*
- ⁴¹ Byrd, E. F. C.; Sherrill, C. D.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9736.
- ⁴² Sosa, C.; Schlegel, H. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4193.
- ⁴³ CCCBD, NIST Standard Reference Database Release 14, Sept **2006**, (<http://srdata.nist.gov/cccbdb>).
- ⁴⁴ Somnitz, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3844.
- ⁴⁵ Vakhtin, A. B.; Murphy, J. E.; Leone, S. R. *Phys. Chem. A* **2003**, 107, 10055.
- ⁴⁶ Atkinson, R.; Pitts, J. N. Jr. *J. Chem. Phys.*, **1975**, 63, 3591.
- ⁴⁷ Biermann, H. W.; Harris, H. W.; Pitts, J. N. *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 2958.
- ⁴⁸ Smith, R. H. *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 1596.
- ⁴⁹ Zellner, R.; Lorentz, K. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 984.
- ⁵⁰ Smith, G. P.; Fairchild, P. W.; Jeffries, J. B.; Crosley, D. R. *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1269.
- ⁵¹ Tully, F. P.; Goldsmith, J. E. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 116, 345.
- ⁵² Baldwin, R. R.; Hisham, M. W. M.; Walker, R. W. *20th International Symposium on combustion 1984.; The Combustion Institute Pittsburg, 1985*, 20, 743.
- ⁵³ Spangenberg, T.; Kohler, S.; Hansmann, B.; Wachsmuth, U.; Abel, B.; Smith, M. A. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 7527.
- ⁵⁴ Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F. Jr.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version February 2006 (<http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>)
- ⁵⁵ Hippler, H.; Viskolcz, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3591.
- ⁵⁶ Senosiain, J. P.; Klippenstein, S. J.; Miller, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6960.
- ⁵⁷ Szöri, M.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. *J. Chem. Theory Comp.* **2008** (*elfogadva*)
- ⁵⁸ Saran, M. *Free Radical Research* **2003**, 37, 1045.
- ⁵⁹ Tejero, I.; González-Lafont, A.; Lluch, J. M.; Eriksson, L. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5684.
- ⁶⁰ McMurry, J. E.; Begley, T. P.: *The Organic Chemistry of Biological Pathways* Roberts and Company Publishers **2005** (ISBN 0-9747077-6).
- ⁶¹ Mark, R. J.; Lovell, M. A.; Markesbery, W. R.; Uchid, K.; Mattson, M. P. *J Neurochemistry* **1997**, 68, 255.
- ⁶² Battin-Leclerc, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2072.
- ⁶³ Skjoth-Rasmussen, M. S.; Glarborg, P.; Ostberg, M.; Johannessen, J. T.; Livbjerg, H.; Jensen, A. D.; Christensen, T. S. *Combustion and Flame* **2004**, 136, 91.
- ⁶⁴ Held, T. J.; Dryer, F. L. *Int. J. Chem. Kin.* **1998**, 30, 805.
- ⁶⁵ Davis, T. A.; Gao, L.; Yin, H.; Morrow, J. D.; Porter, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14897.
- ⁶⁶ Yin, H.; Gao, L.; Tai, H. H.; Murphey, L. J.; Porter, N. A.; Morrow J. D. *J. Biol. Chem.* **2007**, 282, 329.
- ⁶⁷ Kawai, Y.; Takeda, S.; Terao, J. *Chem. Res. Toxicol.* **2007**, 20, 99.
- ⁶⁸ Mlakar, A.; Spiteller, G. *Chemistry and Physics of Lipids* **1996**, 79, 47.

-
- ⁶⁹ Andrikopoulos, N. K.; Chiou, A.; Mylona, A.; Boskou, G.; Dedoussis, G. V. Z. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, 106, 671.
- ⁷⁰ Egger, K. W.; Benson, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 241.
- ⁷¹ Clark, K. B.; Culshaw, P. N.; Griller, D.; Lossing, F. P.; Simoes, J. A. M.; Walton, J. C. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5535.
- ⁷² Griller, D.; Ingold, K. U.; Walton, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 758.
- ⁷³ Martinez C.; Cooksy, A. L. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 2295.
- ⁷⁴ Fort, R. C.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Org. Chem.* **1992**, 58, 211.
- ⁷⁵ Szori, M.; Viskolcz B. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2003**, 666, 153.
- ⁷⁶ Szori, M.; Abou-Abdo, T.; Fittschen, C.; Csizmadia, I.G.; Viskolcz, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1931.
- ⁷⁷ Law, J. M. S.; Szori, M.; Izsak, R.; Penke, B.; Csizmadia, I.G.; Viskolcz, B. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 6100.
- ⁷⁸ Spiteller, G. *Free Radical Biology and Medicine* **2006**, 41, 362.
- ⁷⁹ Tsang, W. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, 20, 221.
- ⁸⁰ Kinsman, A.C.; Roscoe, J.M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, 26, 191.
- ⁸¹ Veszprémi Tamás, Fehér Miklós: *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása* Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **2002**.
- ⁸² Dunning, T.H. Jr. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- ⁸³ Woon, D.E.; Dunning, T.H. Jr. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 2975.
- ⁸⁴ Feller, D., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 7059.
- ⁸⁵ Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- ⁸⁶ S. Huzinaga, Ed., J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki: *Gaussian Basis Sets For Molecular Calculations*, Elsevier, **1984**.
- ⁸⁷ EMSL Basis Set Library, maintained by EMSL, Pacific Northwest National Laboratory (<https://bse.pnl.gov/bse/portal>).