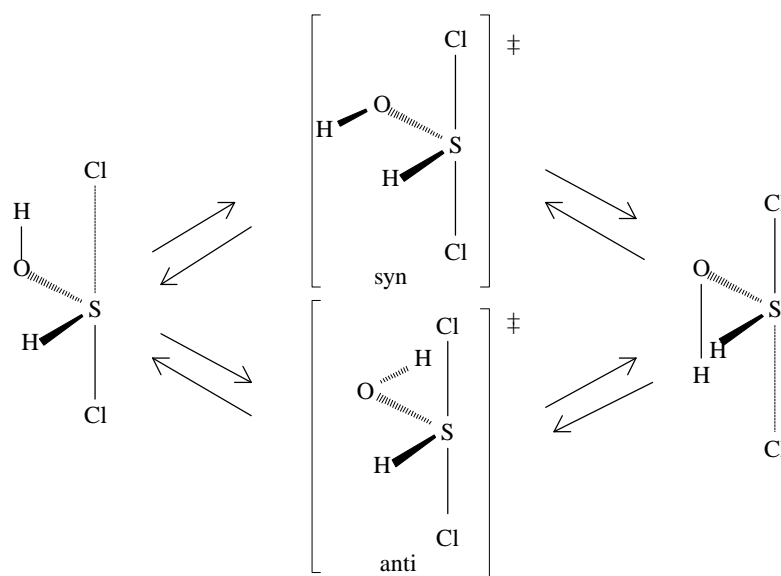


4. A Cl-S(H)OH-Cl molekula ab iníció egyensúlyi geometriája és egy disszociációs csatornája. A CT2 módszer. A DFT módszerek teljesítőképessége kéntartalmú molekulák esetében

- III. Csonka, G. I., Loos, M., Kucsman, A., and Csizmadia, I. G., Ab Initio study of the energy hypersurface of uneven sulfuranes. Dissociation of HCl from Cl-SH(OH)-Cl, Chem. Phys. Lett., **230** (1994) 203.
- IV. Csonka, G. I., Loos, M., Kucsman, A., and Csizmadia, I. G., Ab Initio geometry optimization of the Cl-S(H)OH-Cl uneven sulfurane with the inclusion of electron correlation, J. Mol. Struct. (Theochem), **315** (1994) 29.
- VII. Csonka, G. I. and Anh, N., The ability of the MP2 and MP3 methods to model the QCISD(T) basis set extension effects for the hydrogen atoms in molecules, Proceedings of First Electronic Computational Chemistry Conference (1995).
- VIII. Csonka, G. I., Anh, N., and Réffy, J., The performance of Generalized Gradient Approximation DFT methods with gaussian basis sets: Sulfur and Chlorine-containing molecules, Proceedings of First Electronic Computational Chemistry Conference (1995).

4.1. Bevezetés

A Cl-S(H)OH-Cl molekulában egyszerűbb HF számítások szerint^{1,2,3} a két Cl-S kötés nem egyforma hosszú. Megvizsgáltam, hogy az elektronkorreláció figyelembevételével számított MP2 és CCSD(T) eredmények alátámasztják-e ezt. Analizáltam a kötéshossz különbség okát és annak egyik következményét, HCl kihasadását a molekulából. Megtaláltam a szulfuránok előállításakor tapasztalt nehézségek egyik lehetséges eredetét is. Az energia különbségek kiszámításához a G2(MP2) módszert és annak általam módosított változatát használtam. Külön figyelmet fordítottam a bázis növelési hatásokra és a DFT módszerek alkalmazhatóságára kéntartalmú vegyületek esetén.



4.1. ábra. A Cl-S(H)OH-Cl molekula két azonos energiájú aszimmetrikus egyensúlyi konformációja és két szimmetrikus (C_s) anti és szin átmeneti állapota.

4.2. Eredmények

4.1. táblázat. A Cl-S(H)OH-Cl molekula különböző módszerekkel számított egyensúlyi geometriája. Az alapértelmezés RHF módszer, az MP2 és CCD módszereket külön jelöltük.^a

Geometriai paraméter	Módszer / bázis				
	3-21G(d)	6-31G(d)	CEP-121G(d)	MP2/6-311G(d)	CCD/6-311G(d)
S-Cl(1)	248,48	249,52	241,59	234,90	236,07
S-Cl(2)	208,88	208,34	211,72	219,67	218,51
S-O	160,07	159,86	161,17	162,71	162,49
S-H	131,69	131,90	133,32	134,33	134,58
O-H	98,12	96,36	95,85	97,12	96,62
Cl(1)-S-Cl(2)	173,12	174,27	174,22	174,05	173,98
O-S-Cl(1)	84,41	84,63	85,97	87,96	87,68
H-S-Cl(1)	82,76	82,87	84,28	86,33	85,95
H-O-S	111,27	107,37	107,57	108,29	108,66

^a A kötéstávolságokat pm-ben, a kötésszögeket °-ban adtam meg.

- Megállapítottam, hogy az MP2 és CCD/6-311G(d) módszer szerint a Cl-S(H)OH-Cl molekula aszimmetrikus formája stabilabb, mint az átmeneti állapotnak tekinthető szimmetrikus C_s forma. Az MP2 és CCD egyensúlyi geometria azt mutatja, hogy az OH csoport hidrogénje felé eső Cl(1)-S kötés 15-18 pm-rel hosszabb, mint az ellenkező irányban álló Cl(2)-S kötés [III].
- Az MP2/6-311G(d) egyensúlyi geometria felhasználásával végzett CCSD(T)/6-311G(d) számítások szerint a Cl-S(H)OH-Cl molekulában az O-H csoport forgási gátmagassága 3,61 kcal/mol az anti átmeneti állapot irányában számítva és 5,08 kcal/mol a szin átmeneti állapot irányában számítva. Tapasztalatunk szerint az RHF/CEP számítások a korrelált számításokkal egyező gátmagasságot adnak. Ez az egyezés a HF módszer és a CEP bázisok hibáinak kiegyenlítéséből adódik [III].
- Tanulmányoztam a Cl-S(H)OH-Cl molekula legfelső betöltött molekulapályáit. Az RHF/6-31G(d) számítások szerint a HOMO-1 és -2 molekulapályák az OH hidrogénhez közelebb eső Cl(1) atomi pályái. A következő két molekulapálya a másik, Cl(2) atom pályáiból alakul ki. A következő két pálya (HOMO-5 és -6) az oxigén magányos párjainak és az S-Cl(2) kötés pályáinak erős kölcsönhatását mutatja. Ez a kölcsönhatás felelős az S-Cl(2) kötés megrövidüléséért [III].
- MP2/6-311G(d) szinten tanulmányoztam, hogy a Cl-S(H)OH-Cl molekulában az S-Cl(1) kötés további nyújtása milyen geometria és energia változásokat okoz. Eredményeink alapján a Cl(1) atom és az OH csoport hidrogénatomja közötti kölcsönhatás elegendően erős ahhoz, hogy az S-Cl(1) kötés nyújtásakor az OH kötés is elszakadjon és egy HCl molekula lépjen ki. A Cl-S(H)OH-Cl molekula többféleképpen is disszociálhat, de a molekula aszimmetriája és torzult szerkezete - a hosszabb S-Cl(1) kötés - jelzi az egyik lehetséges disszociációs utat, a HCl kihaladását [IV].
- Az általam javasolt CT2 módszerrel a következő módon lehet egy molekula energiáját 0 K hőmérsékleten kiszámítani:

$$E_{CT2}(0) = E[CCSD(T)/6-311G(d)] + \Delta E'(MP2) + E(ZPE), \quad (4.1)$$

ahol $\Delta E'(MP2) = E[MP2/6-311+G(3df,2p)] - E[MP2/6-311G(d)]$

és $E(ZPE)$ a HF/6-31G(d) szinten számított, 0,893 konstanssal skálázott zérus pont

energia. A számításokhoz MP2=FC/6-31G(d) szinten optimalizált geometriát használtam. A módszer lényegesen gyorsabb a Pople és mtsai által ajánlott G2(MP2) módszernél, viszont hasonló jó eredményt ad. A sebesség növekedés a gyorsabb MP2 geometria optimalizálásból és főleg a legdrágább CCSD(T) módszer esetén a kisebb bázis használatából adódik (a CT2 módszerben nem alkalmazunk a hidrogének polarizációs függvényeket) [IV].

4.2 táblázat. 32 kiválasztott molekula $\Delta E = E(6-311G(d)) - E(6-311G(d,p))$ energiacsökkenése MP2, MP3 és QCISD(T) módszerekkel számítva, Hartree egységekben, csökkenő sorrendben. A Cl-S(H)OH-Cl molekula (19) és a disszociáció két lehetséges terméke (4) és (9) félkövér karakterekkel van szedve.

Molekula	$\Delta E(\text{MP2})$	$\Delta E(\text{MP3})$	$\Delta E(\text{QCISD(T)})$
1 NaH	-0,0068	-0,0075	-0,0067
2 LiH	-0,0072	-0,0082	-0,0078
3 OH gyök	-0,0145	-0,0146	-0,0148
4 Cl-S(H)O	-0,0142	-0,0146	-0,0148
5 CH ₂ triplett	-0,0151	-0,0162	-0,0161
6 MgH ₂	-0,0156	-0,0179	-0,0174
7 CH ₂ singlett	-0,0162	-0,0175	-0,0174
8 BeH ₂	-0,0148	-0,0174	-0,0176
9 HCl	-0,0174	-0,0176	-0,0176
10 OH ⁻	-0,0176	-0,0176	-0,0177
11 HF	-0,0182	-0,0179	-0,0182
12 CH ₃ ⁺	-0,0188	-0,0204	-0,0205
13 SiH ₂ triplett	-0,0207	-0,0228	-0,0220
14 CH ₃ gyök	-0,0224	-0,0242	-0,0239
15 SiH ₂ singlett	-0,0222	-0,0246	-0,0241
16 BH ₃	-0,0226	-0,0255	-0,0254
17 CH ₂ OH ⁺	-0,0242	-0,0255	-0,0257
18 NH ₂ ⁻	-0,0258	-0,0265	-0,0263
19 Cl-SH(OH)-Cl	-0,0283	-0,0293	-0,0290
20 H ₂ O	-0,0291	-0,0292	-0,0295
21 NH ₃	-0,0285	-0,0296	-0,0295
22 ClH ₂ ⁺	-0,0293	-0,0299	-0,0298
23 NH ₄ ⁺	-0,0288	-0,0301	-0,0301
24 SH ₂	-0,0296	-0,0308	-0,0302
25 AlH ₃	-0,0271	-0,0311	-0,0307
26 CH ₄	-0,0299	-0,0323	-0,0318
27 H ₃ O ⁺	-0,0313	-0,0319	-0,0323
28 SiH ₃ gyök	-0,0314	-0,0351	-0,0341
29 PH ₃	-0,0363	-0,0392	-0,0382
30 SH ₃ ⁺	-0,0374	-0,0393	-0,0386
31 PH ₄ ⁺	-0,0428	-0,0467	-0,0459
32 SiH ₄	-0,0420	-0,0473	-0,0463

- Vizsgálataim szerint az MP2 módszer egyes fémes és fémorganikus hidridek, valamint kationok esetében (MgH₂, BeH₂, CH₃⁺, SiH₂ (singlett), BH₃, AlH₃, SiH₃ gyök, PH₄⁺ és SiH₄) közelíti legrosszabbul a QCISD(T) (4.2 táblázat) és a CCSD(T) eredményeket (4.2

táblázat). Ezekben az esetekben a hiba elérheti a 0.0020-0.0040 Hartree-t (1-2 kcal/mol). Az átlagos hiba 0.0014 Hartree (0.9 kcal/mol). A statisztikai analízis szerint az illeszthető nulla tengelymetszetű egyenes iránytangense 1.057 ($R^2 = 0.990$). Néhány esetet leszámítva az MP2 módszer megfelelő pontossággal tudja visszaadni a bázis bővítésének hatását. Az MP3 módszerrel még jobb eredményt kapunk, mert az MP2 számára nehéznek bizonyult esetekben is jó közelítést ad. Az illeszthető nulla tengelymetszetű egyenes iránytangense 0,988 ($R^2 = 0.998$). A G2(MP2) módszerben szereplő QCISD(T) módszer lecserélése CCSD(T)-re elvileg javítja a módszer megbízhatóságát, de megjegyezzük, hogy az általunk vizsgált molekulákban a két módszer azonos eredményeket ad [VII].

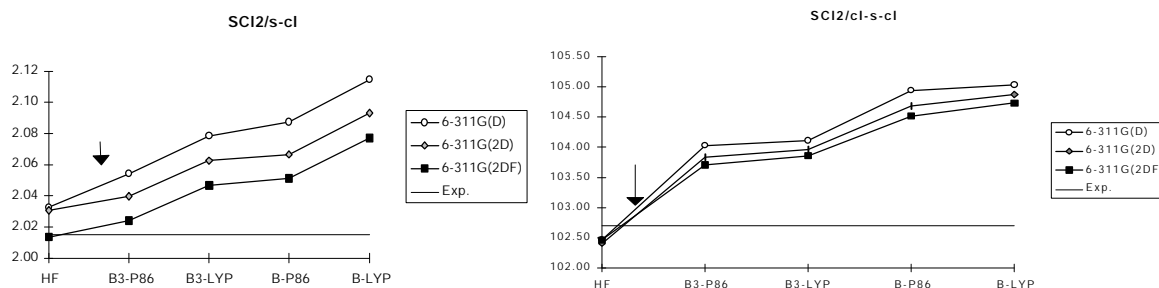
4.3. táblázat. A HCl, Cl-S(H)O és Cl-S(H)OH-Cl molekulák számított teljes és zéruspont rezgési energiái (ZPE) (Hartree) és a Cl-S(H)OH-Cl \Rightarrow HCl + Cl-S(H)O reakció disszociációs energiája (kcal/mol). ^{a)}

	HCl	Cl-S(H)O	Cl-SH(OH)-Cl	$\Delta E(\text{dissoc.})$
CCSD(T)/6-311G(d)	-460,24573	-932,92718	-1393,16041	-7,84
MP2/6-311G(d)	-460,22658	-932,88737	-1393,10106	-8,09
MP2/6-311G(d,p)	-460,24400	-932,90156	-1393,12938	-10,14
MP2/6-311+G(2d,p)	-460,26487	-932,99096	-1393,24616	-6,07
MP2/6-311+G(3df,p)	-460,29712	-933,08496	-1393,37291	-5,75
MP2/6-311+G(3df,2p)	-460,29874	-933,08612	-1393,37617	-5,45
QCISD(T)/6-311G(d)	-460,24577	-932,92842	-1393,16123	-8,13
QCISD(T)/6-311G(d,p)	-460,26336	-932,94324	-1393,19022	-10,27
E(ZPE) ^{b)} HF/6-31G(d)	0,00649	0,01773	0,02756	-2,09

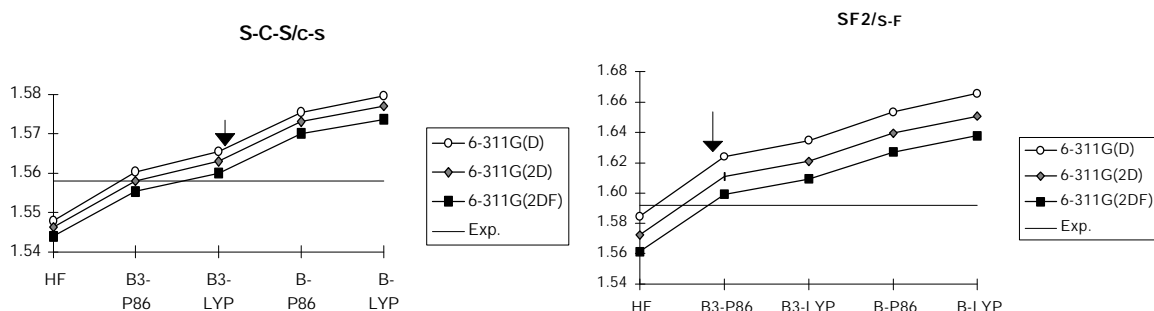
^{a)} MP2=FC/6-31G(d) egyensúlyi geometriával számítva.

^{b)} 0.893-mal korrigált érték.

- A Cl-S(H)OH-Cl molekula HCl-re és Cl-S(H)O-ra történő disszociációját G2(MP2) és az általam javasolt CT2 szinten tanulmányoztam. Mindkét módszer közel azonos eredményt adott, a G2(MP2) módszer -7,68 kcal/mol, a CT2 módszer, (4.1) egyenlet, -7,29 kcal/mol disszociációs energiát jósol (v.ö. 4.3 táblázat). Megjegyezzük, hogy a G2(MP2) módszerben alkalmazott magasabb szintű, empirikus korrekciók itt kiesnek, mivel a reakció során a párosítatlan elektronok száma nem változik. Ez a viszonylag jó egyezés mindkét számítás jó minőségét alátámasztja. Az a tény, hogy a Cl-S(H)OH-Cl egy viszonylag magas energiájú energia minimumban található a HCl-hez és HS(O)Cl-hez képest, arra utal, hogy a szulfurán szintézis energia szempontjából kedvezőtlen. A HCl S=O kötésre történő addíciójához ezért ebben az esetben energia befektetésre van szükség [IV].



4.2 ábra. Az SCl_2 molekula különböző DFT módszerekkel számított egyensúlyi S-Cl kötéstávolsága (Å) és Cl-S-Cl kötésszöge ($^\circ$). A nyíllal jelölt érték az MP2/6-311G(d) módszerrel számított érték.



4.3 ábra. A CS_2 és az SF_2 molekulák különböző DFT módszerekkel számított egyensúlyi kötéstávolságai (Å). A nyíllal jelölt érték az MP2/6-311G(d) módszerrel számított érték.

- A Cl_2S , a Cl_2S_2 , a ClS_2H , a CS_2 és az F_2S molekulák különböző GGA- és ACM-DFT módszerekkel számított egyensúlyi geometriája alapján megállapítható hogy a bázis minőségének javítása fokozatos Cl-S, C-S és F-S kötés rövidülést okoz. A módszerek közül a bázistól függetlenül a legrövidebb kötést a HF módszer adja. A Coulomb korreláció figyelembevétele kötéshossz növekedést okoz. Megállapítható, hogy a DFT módszerek között ebből a szempontból egy meglehetősen szigorú sorrend van. A legrövidebb kötést a B3P86 módszer adja, majd ennél egyre hosszabb kötéstávolságokat kapunk a B3LYP, a B-P86 és a B-LYP módszerrel. Az MP2 módszerrel számított kötéshossz általában a B3P86 és B3LYP módszerekhez közeli eredményt ad (4.2. és 4.3. ábra). A kötésszögek esetében a bázistól való függés kicsi, és módszertől való függés hasonló a kötéshosszak esetében tapasztalható függéshez (4.2 ábra) [VIII].

Irodalomjegyzék

- 1 M. Loos, J.-L. Rivail, Á. Kucsman, I.G. Csizmadia, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 230 (1991) 143.
- 2 M. Loos, J.-L. Rivail, Á. Kucsman, I.G. Csizmadia, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* 74 (1993) 441.
- 3 Á. Kucsman, E. A. Innes, I.G. Csizmadia, *Can. J. Chem.* 1994 (72) 2153.