

S_N2-Reaktionen von Halogenid-Ionen mit Halogenalkanen: Übergangszustände, Geschwindigkeitskonstanten und kinetischer Isotopeneffekt

Einleitung

Die Grundlagen der makroskopischen chemischen Kinetik sollten Ihnen aus der Vorlesung beziehungsweise aus Lehrbüchern bekannt sein, sie werden deshalb an dieser Stelle nicht im Detail wiederholt. Die Anwendung der entsprechenden grundlegenden Gesetze der Reaktionskinetik, sowie verschiedener Näherungsansätze für die Beschreibung komplexer Reaktionen, konnten Sie bereits in den bisherigen Versuchen sowohl auf experimenteller als auch rein theoretischer (Versuch K7) Ebene vertiefen.

Im Rahmen dieses Versuchs nähern wir uns nun der Kinetik auf einer stärker mikroskopischen Ebene an als es bisher der Fall war, besser bezeichnet als chemische Reaktionsdynamik.¹ Dabei untersuchen wir den Reaktionsverlauf direkt auf atomarer beziehungsweise molekularer Ebene und versuchen, auf dieser Grundlage die makroskopischen kinetischen Größen der Reaktion abzuleiten. Wir fokussieren uns folglich auf *Elementarreaktionen*, die zwischen *einzelnen* Atomen beziehungsweise Molekülen ablaufen. Dabei bedienen wir uns bei der Versuchsdurchführung zunächst moderner Methoden der Quantenchemie, um die Potentialhyperfläche der uns interessierenden Reaktion zu erschließen. Um schließlich darauf aufbauend die makroskopische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion abzuleiten, verwenden wir die auf Grundlage der statistischen Mechanik entwickelte Theorie des aktivierten Komplexes.

Gegenstand dieses Versuchs ist der in der Chemie zentrale S_N2-Reaktionsmechanismus, welcher experimentell und quantenchemisch über die letzten Dekaden hinweg an unzähligen Systemen akribisch untersucht wurde. Im Rahmen der Aufgabe werden Sie die S_N2-Reaktionen einer Reihe von Halogenid-Ionen mit Halogenalkanen in der Gasphase berechnen, um anschließend die erhaltenen Werte mit den Ergebnissen aus Experimenten zu vergleichen. Zudem wird ein weiteres Ziel sein, anhand dieser Reaktionen den kinetischen Isotopeneffekt für einen H/D-Austausch im System zu untersuchen.

Theoretische Grundlagen

Für die Entwicklung und Anwendung der *Theorie des aktivierten Komplexes*, die wir im Zuge unserer Untersuchungen benötigen, ist das Konzept der Potentialhyperfläche ein zentraler Baustein. In Versuchs S1 haben Sie die quantenmechanische Formulierung der Potentialhyperfläche bereits kennengelernt, und wir wollen uns die wichtigsten Aspekte nochmals in Erinnerung rufen.

Ausgehend von der Schrödingergleichung für den stationären Zustand (keine Zeitabhängigkeit) kann man durch die Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung die Bewegung der Elektronen und Kerne voneinander separieren. Als Ergebnis erhält man die elektronische Schrödingergleichung,

$$H_e(r, R)\Psi_e = (E(R) - V_{KK}(R))\Psi_e(r, R), \quad (1)$$

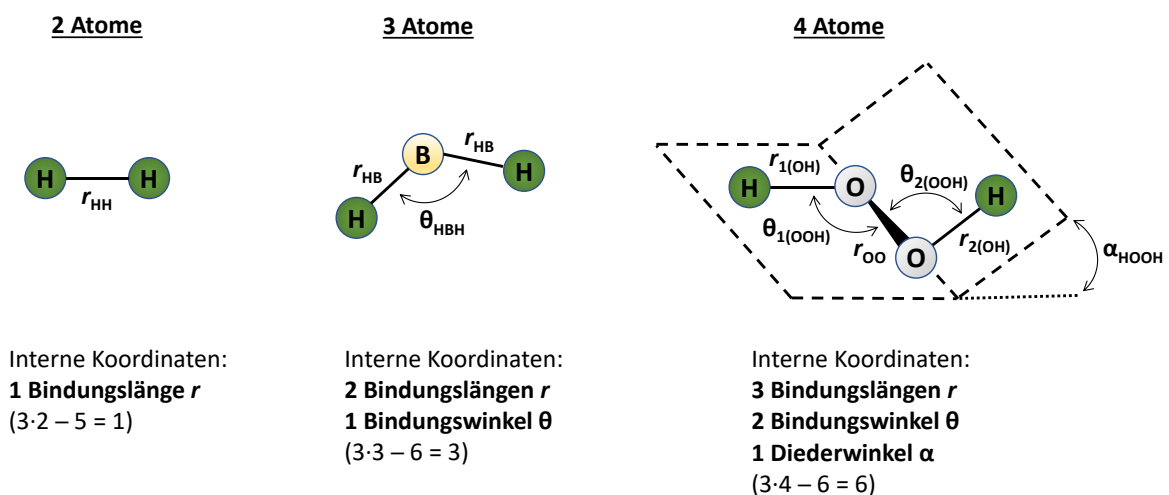
¹ Die Reaktionsdynamik ist ein umfangreiches, äußerst aktives Forschungsfeld der Physikalischen Chemie, sowohl hinsichtlich experimenteller wie auch theoretischer Arbeiten. Für weiterführende Informationen, die über die hier behandelten Grundlagen hinausgehen, sei an dieser Stelle auf Lehrbücher der Physikalischen Chemie verwiesen.

in der die potentielle Energie der Kern-Kern-Wechselwirkung als konstanter Parameter eingeht ($V_{KK}(R) = \text{const.}$), da die Positionen der Kerne als ruhend angenommen werden (die kinetische Energie der Kerne ist null, die Koordinaten R aller Kerne sind fixiert). Aus Gleichung 1 ist ersichtlich, dass sich die *potentielle Energie* $V(R)$ des Systems für eine bestimmte Kernanordnung aus den Beiträgen $E(R)$, dem Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators, und $V_{KK}(R)$, der Kern-Kern-Wechselwirkungsenergie, zusammensetzt. Sie wird oftmals schlicht als *Gesamtenergie* bezeichnet.

Man kann nun die elektronische Schrödingergleichung für eine Reihe von unterschiedlichen Kernanordnungen lösen. In Abhängigkeit von der Anzahl der Atome N erhält man dabei eine $3N$ -dimensionale Fläche, da die Position jedes Atoms im Raum durch drei kartesische Koordinaten definiert ist. Daraus leitet sich die Bezeichnung als *Hyperfläche* ab. Oftmals greift man bei der Betrachtung von Potentialhyperflächen jedoch nicht auf das kartesische Koordinatensystem zurück. Stattdessen wird die gegenseitige Anordnung der Atome über *Funktionen* ihrer kartesischen Koordinaten definiert, die invariant bezüglich der Translation und Rotation des Gesamtsystems sind: den internen Koordinaten.

Interne Koordinaten und die Potentialhyperfläche

Interne Koordinaten sind typischerweise Atom-Atom-Abstände, Winkel zwischen drei Atomen, oder Dieder- und sogenannte Out-of-plane-Winkel zwischen vier Atomen. Ein System bestehend aus N Atomen besitzt *mindestens* $3N-6$ oder, falls das System nur zweiatomig ist, $3N-5$ *voneinander unabhängige* interne Koordinaten. Die Parameterreduzierung begründet sich damit, dass die potentielle Energie des Systems nur von der relativen Lage der Atome zueinander abhängt. Sie ändert sich nicht bei einer Translation oder Rotation des Gesamtsystems.² Werden *mehr* Koordinaten als diese Mindestanzahl definiert, spricht man von redundanten internen Koordinaten (was beispielsweise eine gängige Praxis bei Algorithmen zur Strukturoptimierung ist). Beachten Sie, dass wenn in diesem Zusammenhang von einem N -atomigen System gesprochen wird, es sich nicht notwendigerweise um ein einzelnes, zusammenhängendes Molekül handeln muss.



Schema 1. Exemplarische Definition von internen Koordinaten für drei einfache Beispielmoleküle (H_2 , BH_2^- , H_2O_2) mit $N = 2 - 4$ Atomen.

² Dies gilt allerdings nur in Abwesenheit von externen Feldern. Wirkt ein solches Feld auf das System, dann sind die Systemeigenschaften im Allgemeinen abhängig von der Orientierung des Systems in Bezug zur Feldrichtung (Rotation). Ist das Feld zudem inhomogen, ist auch die genaue Position im Feld von Bedeutung (Translation).

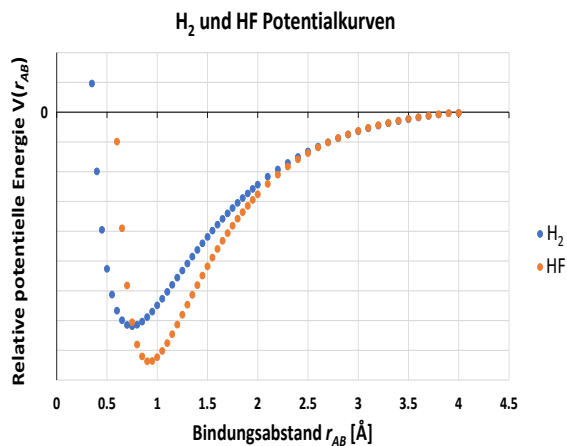


Abbildung 1. Berechnete Potentialkurven der Moleküle H_2 und HF (PBE0-D3BJ/def2-TZVPD).

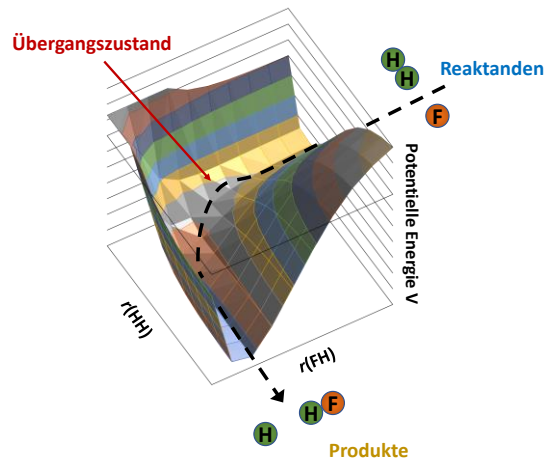


Abbildung 2. Berechnete Potentialfläche für die Reaktion $H_2 + F \rightarrow HF + H$ (PBE0-D3BJ/def2-TZVPD). Der Winkel θ_{HHF} wurde dabei konstant auf 180° gesetzt. Die schwarz-gestrichelte Linie visualisiert qualitativ den Reaktionspfad.

Wie genau die Koordinaten im konkreten Fall definiert werden, ist zu einem gewissen Grad willkürlich. In der Regel wendet man aber dennoch primär diejenige Definition an, die der Vorstellung von chemisch gebundenen Atomen folgt. Schema 1 zeigt für $N = 2 - 4$ die für diese Fälle typischerweise verwendeten internen Koordinaten. Für größere Systeme ($N \geq 5$) kommt für jedes zusätzliche Atom ein weiterer Satz (typischerweise bestehend aus Bindungslänge r , Bindungswinkel θ , Diederwinkel α) an internen Koordinaten hinzu. Wenn Sie schon einmal ein Molekül mittels einer sogenannten Z-Matrix erstellt haben (beispielsweise mit dem Programm Molden), dann haben Sie tatsächlich nichts anderes getan, als interne Koordinaten des Moleküls zu definieren. Falls nicht, werden Sie im Rahmen dieses Versuchs auf jeden Fall ausreichend Gelegenheit dazu haben.

Das einfachste Potential, das man betrachten kann, ist die Wechselwirkung von lediglich zwei Atomen. Diesen Fall haben Sie bereits in Versuch S1 anhand des CO-Moleküls untersucht. Durch die Wahl einer geeigneten Transformation der kartesischen Koordinaten beider Atome (allg. A und B) steht die potentielle Energie nur noch in Abhängigkeit eines einzigen Parameters: dem Atomabstand r_{AB} . Graphisch dargestellt erhält man eine zweidimensionale *Potentialkurve*. In Ergänzung zu Versuch S1 zeigt Abbildung 1 anhand der Moleküle H_2 und HF zwei weitere Beispiele, bei denen die Potentialkurve auf Basis quantenchemischer Rechnungen ermittelt wurden. Die meisten chemische Reaktionen finden jedoch zwischen Systemen mit $N \geq 3$ Atomen statt. Schon ein dreiatomiges System besitzt bereits 4 Dimensionen. Davon entfallen drei auf die internen Koordinaten (Atomabstände r_{AB} , r_{BC} und Winkel θ_{ABC} , siehe Schema 1) sowie eine auf die potentielle Energie als weiteren Parameter. Möchte man in solchen Fällen die Potentialhyperfläche graphisch rationalisieren, ist man auf eine Reduzierung der Dimensionen angewiesen. Dies gelingt für den Fall eines dreiatomigen Moleküls, indem man beispielsweise den Winkel θ_{ABC} auf einen festen Wert setzt ($\theta_{ABC} = \text{const.}$) und nur die verbleibenden beiden Atomabstände variiert. Damit erhält man eine dreidimensionale Potentialfläche.³ Abbildung 2

³ Die Möglichkeit der Reduzierung der Potentialhyperfläche auf drei Dimensionen ist nicht beschränkt auf dreiatomige Systeme, so wie im Fall der verwendeten Beispielreaktion. Sie gelingt für vielatomige Systeme beliebiger Größe, ohne der eigentlichen Potentialhyperfläche dabei grundsätzliche Einschränkungen auferlegen zu müssen. Die Dimensionsreduzierung dient aber, wie am Beispiel gezeigt, in der Regel tatsächlich nur dem Zweck einer anschaulicheren graphischen Darstellung von zwei variabel gehaltenen strukturellen Parametern des betrachteten Systems bei gleichzeitiger Restriktion aller anderen Parameter auf bestimmte Werte.

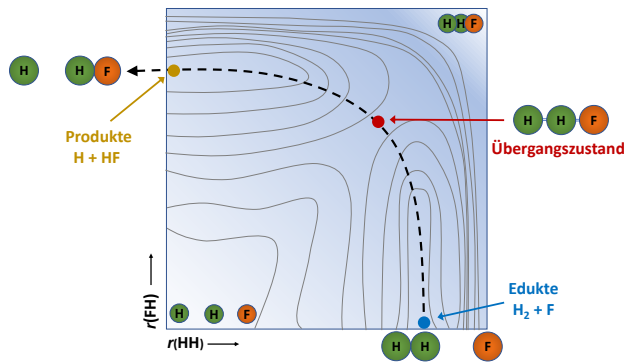


Abbildung 3. Konturliniendiagramm für die Reaktion $H_2 + F \rightarrow HF + H$ (siehe auch Abbildung 2). Die schwarz-gestrichelte Linie visualisiert den Reaktionspfad der Reaktion.

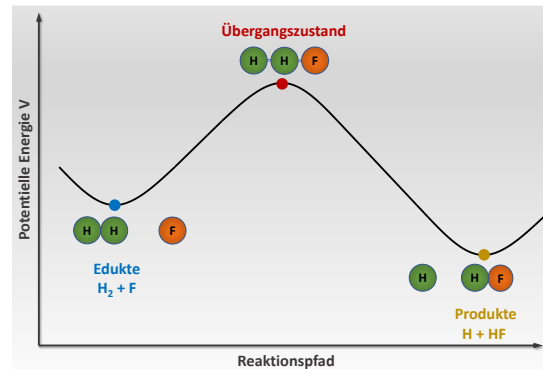


Abbildung 4. Aus dem Verlauf des Reaktionspfads (Abb. 2 und 3) abgeleitete Darstellung des Reaktionsprofils für die Reaktion $H_2 + F \rightarrow HF + H$.

zeigt am Beispiel der Reaktion $H_2 + F \rightarrow HF + H$ eine solche berechnete Potentialfläche (mit $\theta_{\text{HHF}} = 180^\circ$). Eine etwas übersichtlichere Visualisierung gelingt, wenn man die dreidimensionale Darstellung aus Abbildung 2 in eine zweidimensionale Ebene projiziert. Man erhält auf diese Weise ein Konturliniendiagramm der Reaktionsfläche, das in Abbildung 3 gezeigt ist. Die Konturlinien sind dabei Äquipotentialenergielinien, das heißt sie kennzeichnen Bereiche gleicher potentieller Energie.

Reaktionspfad und Reaktionsprofil

In beiden Darstellungen, Abbildungen 2 und 3, ist der für uns wesentliche Aspekt der *Reaktionspfad*, gekennzeichnet durch die eingezeichnete schwarz-gestrichelte Linie. Synonym wird oftmals der Begriff *Reaktionskoordinate* verwendet. Der Reaktionspfad ist eine einzelne *Trajektorie* auf der Potentialhyperfläche, welche die Position der Edukte mit derjenigen der Produkte verknüpft, und damit den Reaktionsfortschrittsverlauf in Abhängigkeit der sich kontinuierlich ändernden strukturellen Parameter des Systems kennzeichnet. Dabei durchläuft sie auf ihrem Weg den *Übergangszustand* der Reaktion. Für eine gegebene Potentialhyperfläche existieren im Prinzip unendliche viele solcher Trajektorien. Der Reaktionspfad ist nun genau diejenige Trajektorie, deren Verlauf über die Hyperfläche an jedem Punkt stets durch die *geringste* potentielle Energie gekennzeichnet ist. Der Übergangszustand der Reaktion ist dabei derjenige Punkt, an dem die Trajektorie ihren größten Wert der potentiellen Energie aufweist.

Tragen wir nun ausschließlich die Werte der potentiellen Energie entlang des Reaktionspfads auf, erhalten wir die bekannte Darstellung eines Reaktionsprofils. Für die Reaktion $H_2 + F \rightarrow HF + H$ ist das entsprechende Profil schematisch in Abbildung 4 gezeigt. In dieser Darstellung sind die Änderungen der strukturellen Parameter des Systems (in diesem Fall r_{HH} , r_{HF} bei $\theta_{\text{HHF}}=180^\circ$) folglich nur noch *implizit* enthalten. Die Bestimmung des Reaktionspfads auf Grundlage der (quantenchemisch berechneten) Potentialhyperfläche ist somit der zentrale Aspekt bei unserer Bestrebung, den Verlauf einer chemischen Reaktion, und damit letztlich den Reaktionsmechanismus, zu untersuchen.⁴ Hat man den

⁴ Sowohl in Versuch S1 als auch an dieser Stelle bestimmen wir die Potentialkurve beziehungsweise -hyperfläche auf quantenchemischer Basis. Dies ist jedoch keine Voraussetzung, eine Potentialhyperfläche kann auch mittels anderer analytischer Methoden (zumindest näherungsweise) ermittelt werden. Darüber hinaus ist sie grundsätzlich auch experimentell zugänglich, wengleich ein solches Unterfangen mit erheblichem Aufwand und Akribie bei der Durchführung und Auswertung der Experimente verbunden ist.

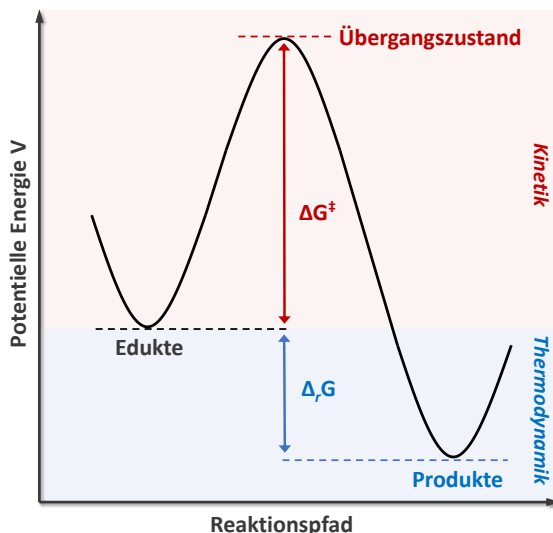


Abbildung 5. Generisches Reaktionsprofil mit Kennzeichnung der für die Bestimmung der Thermodynamik und Kinetik einer Reaktion wichtigen energetischen Größen $\Delta_r G$ und ΔG^\ddagger .

Reaktionspfad mit allen charakteristischen Punkten (Minima und Maxima) einmal bestimmt, lassen sich daraus prinzipiell alle kinetischen und thermodynamischen Größen der Reaktion bestimmen.

Zur Verdeutlichung dieser letzten Aussage sind die zentralen energetischen Größen, die aus dem Reaktionsprofil abgeleitet werden können, in Abbildung 5 herausgestellt. Aus den berechneten Freien Enthalpien der Edukte und Produkte, die Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen, kann zum einen die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ bestimmt werden. Mittels der berechneten Freien Enthalpie des Übergangszustands, der einem Maximum⁵ auf dem Reaktionspfad entspricht, kann folglich zum anderen auch die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Reaktion

ermittelt werden. Wir werden auf die konkrete Verwendung beider Größen später zurückkommen.

Extremwertbestimmung bei Potentialkurven

Zunächst stellt sich jedoch die Fragen, wie die relevanten Punkte auf der Hyperfläche, Minima und Maxima (Sattelpunkte), überhaupt *analytisch* charakterisiert werden können. Führen Sie sich insbesondere Abbildungen 1 nochmals vor Augen. Die dort gezeigten Potentialkurven wurden ermittelt, indem die Kernkoordinaten in Form des Interatomabstands r_{AB} sukzessive variiert und anschließend auf Basis von Gleichung 1 die Werte der potentiellen Energie für die unterschiedlichen Abstände berechnet wurden. Aus den erhaltenen Kurven ist bei einem bestimmten Wert von r_{AB} ein klares Minimum in der Energiekurve erkennbar. Dieser Wert, an dem die potentielle Energie in Abhängigkeit des interatomaren Kernabstands ihren niedrigsten Wert erreicht, wird folglich als Gleichgewichtsabstand bezeichnet (im Folgenden $r_{AB,eq}$). Haben wir also die Potentialkurve insbesondere um diesen Punkt herum mit genügend einzelnen Rechnungen angenähert, können wir den Gleichgewichtsabstand in guter Näherung einfach aus der Kurve ablesen. Besteht das System aus mehr als zwei Atomen, ist so ein Vorgehen allerdings recht mühsam, um es per Hand durchzuführen. Für eine *analytische Bestimmung* erinnern wir uns nun an die Extremwertbestimmung aus der Mathematikvorlesung zurück. Dabei sind Minima und Maxima Extremstellen, die mittels der ersten und zweiten Ableitungen der entsprechenden Kurven- oder Flächenfunktion identifiziert werden. Wir nutzen dieses Wissen, um es zunächst auf den Fall der Potentialkurve eines zweiatomigen Systems wie in Abbildung 1 anzuwenden. Die Erweiterung auf beliebig große Systeme ist anschließend (fast) nur noch Formsache.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Bewegung der Atome klassisch, das heißt auf Grundlage der Newtonschen Mechanik, behandelt. Physikalisch ist die (vektorielle) Kraft, die zwischen

⁵ Handelt es sich um eine Hyperfläche, wird der Übergangszustand mathematisch korrekt als Sattelpunkt 1. Ordnung bezeichnet.

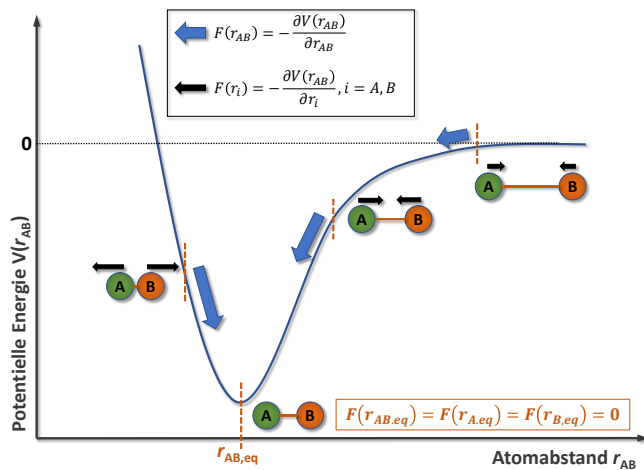


Abbildung 6. Vereinfachte schematische Darstellung der in einem zweiatomigen System wirkenden Kräfte in Abhängigkeit des Atomabstands r_{AB} .

den Atomen wirkt, definiert als die negative (erste) Ableitung der potentiellen Energie $V(r_{AB})$ nach dem Interatomabstand r_{AB} :

$$\mathbf{F}(r_{AB}) = -\frac{\partial V(r_{AB})}{\partial r_{AB}}. \quad (2)$$

Die genaue analytische Form des Potentials V spielt zunächst keine Rolle. Der Kraftvektor zeigt dabei immer in Richtung abnehmender potentieller Energie. Am Minimum der Potentialkurve, das heißt am Gleichgewichtsabstand $r_{AB,eq}$, verschwindet die Kraft. Somit gilt an diesem Punkt

$$\mathbf{F}(r_{AB,eq}) = -\frac{\partial V(r_{AB})}{\partial r_{AB,eq}} = 0. \quad (3)$$

Betrachten wir uns nun die beiden Atome *separat* voneinander und die Kräfte $\mathbf{F}(r_A)$ und $\mathbf{F}(r_B)$, die auf sie wirken. Hier sind r_A und r_B einfach die Ortsvektoren der Atome, die ihre Lage im Raum definieren. Allgemein ausgedrückt ist der Ortsvektor r_i für ein Atom i definiert als

$$\mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Man kann zeigen, dass sich die Kraft, die auf ein einzelnes Atom wirkt, als Ableitung der potentiellen Energie nach dem Ortsvektor berechnen lässt, und zwar *unabhängig* von der Gesamtzahl der Atome im System. Der Kraftvektor für ein beliebiges Atom i im System ist also gegeben durch

$$\mathbf{F}(r_i) = -\frac{\partial V}{\partial r_i} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial V}{\partial X_i} \\ -\frac{\partial V}{\partial Y_i} \\ -\frac{\partial V}{\partial Z_i} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

was oftmals einfach als Gradient bezeichnet wird. Am Punkt des Gleichgewichts muss entsprechend Gleichung 2 folglich auch für jede Kraft, die auf ein einzelnes Atom wirkt, gelten:

$$\mathbf{F}(r_A) = \mathbf{F}(r_B) = 0. \quad (6)$$

Eine von Null verschiedene Kraft, die auf ein Atom wirkt, würde dazu führen, dass sich das Atom bewegt (und die potentielle Energie weiter abnimmt). Der Gleichgewichtszustand wäre also noch nicht erreicht. In Abbildung 6 wird das eben beschriebene qualitativ anhand einer generischen Potentialkurve veranschaulicht.

Die Bedingung der verschwindenden ersten Ableitungen gilt prinzipiell nicht nur für das Vorliegen eines Minimums, sondern auch analog im Fall eines Maximums. Um nun genau diese Unterscheidung treffen zu können, das heißt die exakte *Art der Extremstelle* zu bestimmen, muss die zweite Ableitung

des Potentials nach den Koordinaten berechnet werden. Für den Fall eines zweiatomigen Systems mit dem Atomabstand r_{AB} ist der entsprechende Ausdruck

$$\frac{\partial F(r_{AB})}{\partial r_{AB}} = - \frac{\partial^2 V(r_{AB})}{\partial r_{AB}^2}. \quad (7)$$

Für das Vorliegen eines Minimums gilt zwingend die Bedingung, dass die zweite Ableitung positiv sein muss,

$$- \frac{\partial^2 V(r_{AB})}{\partial r_{AB}^2} > 0. \quad (8)$$

Ein Maximum ist dann gegeben, wenn die zweite Ableitung negativ ist:

$$- \frac{\partial^2 V(r_{AB})}{\partial r_{AB}^2} < 0. \quad (9)$$

Topologie von Potentialhyperflächen und Normalmodenanalyse

Wir können die vorherigen Überlegungen ohne Weiteres auf ein System aus N Atomen erweitern, also auf eine (im kartesischen Koordinatensystem) $3N$ -dimensionale Hyperfläche. Die Bedingung für das Vorliegen eines kritischen Punkts ist auch hier dadurch gegeben, dass alle ersten Ableitungen (Gradienten) verschwinden:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{F}(\mathbf{r}_2) = \dots = \mathbf{F}(\mathbf{r}_N) = 0. \quad (10)$$

Vereinfacht gesagt müssen wir für das Erreichen einer Minimumstruktur (oder der eines Sattelpunkts) nichts anderes tun, als die Anordnung aller Atome so lange zu verändern, bis die Bedingung von Gleichung 10 erfüllt ist. Sie liegen richtig, wenn Sie an der Stelle vermuten, dass dies in der Praxis ein technisch durchaus anspruchsvolles Unterfangen ist. Es wird in der Quantenchemie als *Strukturoptimierung* bezeichnet. Erforderlich dabei ist nicht nur die Berechnung der Gesamtenergie und der daraus abgeleiteten Gradienten im System, sondern darüber hinaus bei deren Kenntnis auch die Anwendung recht ausgefeilter Methoden, die Struktur schrittweise so anzupassen, dass sich das Gesamtsystem auch tatsächlich (und wichtig: effizient) in Richtung des energetischen Minimums auf der Potentialhyperfläche bewegt und es schließlich erreicht. Eine Struktur dahingehend zu optimieren, dass sie einem Übergangszustand entspricht, ist noch anspruchsvoller. Auf eine detaillierte Behandlung des Verfahrens der Strukturoptimierung wird an dieser Stelle jedoch mit Verweis auf die entsprechende Vorlesung beziehungsweise der Fachliteratur verzichtet.

Die zweiten Ableitungen eines Systems aus N Atomen zu bestimmen gestaltet sich recht aufwendig. Man benötigt die erste Ableitung des Potentials nach allen $3N$ Koordinaten, und jede dieser Ableitungen muss nochmals nach allen $3N$ Koordinaten abgeleitet werden. In Matrix-Form geschrieben erhält man also eine $3N \times 3N$ -dimensionale Matrix, die auch Hesse-Matrix genannt wird:

$$\mathbf{H} = \left(\frac{\partial^2 (r_1, r_2, \dots, r_{3N})}{\partial r_i \partial r_j} \right). \quad (11)$$

Wir werden an dieser Stelle nicht auf alle Details eingehen, allerdings soll der Bogen zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen eines Moleküls im Rahmen der harmonischen Näherung geschlagen werden, der sogenannte *Normalmodenanalyse*. Dabei wird für jede Molekülschwingungen die Form eines quadratischen Potentials angenommen, sprich dem eines harmonischen Oszillators. Die *zweite Ableitung* eines solchen Potentials nach den Koordinaten entspricht der *Kraftkonstante* des harmonischen Oszillators. Im Rahmen einer Normalmodenanalyse werden nun alle $3N$ kartesischen Koordinaten des Systems in geeignetere (sogenannte massengewichtete) Koordinaten überführt und alle in der Hesse-Matrix gesammelten zweiten Ableitungen nach diesen neuen Koordinaten berechnet.

Die Diagonalisierung der Matrix führt schließlich zu $3N$ Eigenwerten und $3N$ Eigenvektoren. Die so erhaltenen Eigenwerte λ_i sind die Kraftkonstanten, von denen jede über ihre Quadratwurzel mit einer Schwingungsfrequenz in Beziehung steht:

$$v_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}. \quad (12)$$

Von den berechneten Eigenwerten sind 6 (oder 5 im Fall von linearen Molekülen) null und entsprechen den Freiheitsgraden für die Translation und Rotation des Gesamtsystems. Alle übrigen $3N-6$ (oder $3N-5$) Freiheitsgrade entsprechen Schwingungen des Systems. Sind die zugehörigen Eigenwerte positiv, was gemäß Gleichung 9 *reellen Frequenzwerten* entspricht, befindet sich das System in einem *Minimum* auf der Potentialhyperfläche. Ist einer oder sind mehrere Eigenwerte negativ, was Gleichung 9 zufolge zu *imaginären Frequenzen* führt, befindet sich das System an einem *Sattelpunkt*. Bei Vorliegen *genau einer* imaginären Frequenz spricht man von einem Sattelpunkt 1. Ordnung, was einem *Übergangszustand* einer Reaktion entspricht. Im Rahmen der Theorie des aktivierten Komplexes werden wir sehen, dass diese imaginäre Frequenz mit einer *Bewegung entlang der Reaktionskoordinate* am Übergangszustand assoziiert ist.

Jeder Eigenwert λ_i ist mit einem Eigenvektor assoziiert, der aus $3N$ Komponenten besteht. Diese Eigenvektoren können wiederum dazu verwendet werden, einen neuen Satz an $3N$ Koordinaten zu erzeugen, den wohlbekannten *Normal(schwingungs)moden* des Systems. Abzüglich der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade schwingt jede dieser $3N-6$ (oder 5) Normalmoden harmonisch und *unabhängig* von allen anderen (oder anders ausgedrückt, die Normalmoden sind orthogonal zueinander).

Die quantenmechanische Gesamtschwingungsenergie des Systems berechnet sich aus den einzelnen Schwingungsfrequenzen v_i folglich zu

$$E_{vib} = \sum_{i=1}^{3N-6 \text{ oder } 5} \left(n_j + \frac{1}{2} \right) h v_i \quad \text{mit } n_j = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

Gilt für alle Schwingungen $n_j = 0$, was dem Schwingungsgrundzustand eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators entspricht, erhält man aus Gleichung 13 die Nullpunktschwingungsenergie (engl. *Zero-Point Energy*, ZPE) des Systems.

Theorie des aktivierten Komplexes

Nach diesen Überlegungen zur Analyse der Topologie einer Potentialhyperfläche wird es nun darum gehen, wie man auf dieser Grundlage die für uns interessante Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion ableiten kann.

Betrachtet wird zunächst eine allgemeine Reaktionsgleichung



in der v_i die stöchiometrischen Koeffizienten der jeweiligen Reaktionsteilnehmer sind. Eine der Grundannahmen bei der Theorie des aktivierten Komplexes ist, dass die Struktur am Übergangszustand der Umwandlung von Edukten in die Produkte als *eigene Molekülspezies* innerhalb des Reaktionsverlaufs angesehen wird. Unter Einbeziehung dieser Spezies, im Folgenden als M^\ddagger bezeichnet, kann die Hin- und Rückreaktion aus Gleichung 14 in zwei Teilabläufen formuliert werden:



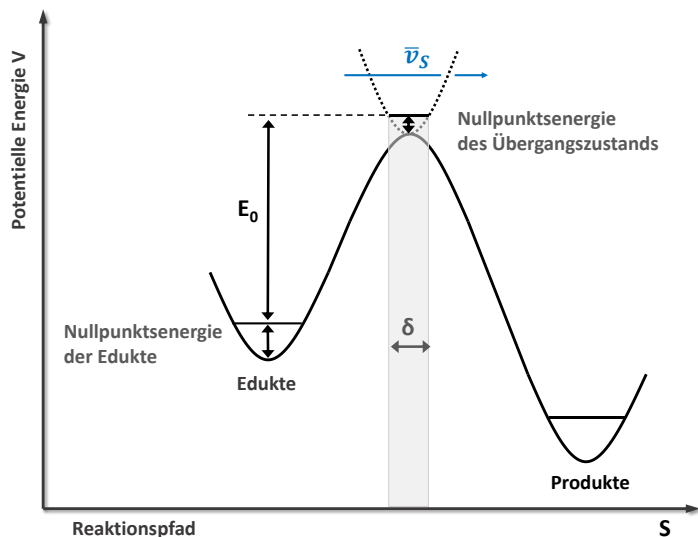
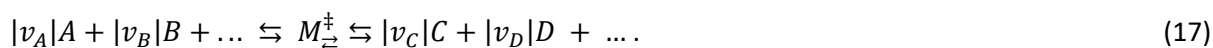


Abbildung 7. Schematische Darstellung einer allgemeinen Reaktionskoordinate im Rahmen der Theorie des aktivierten Komplexes.

Die Pfeile im Index von M^\ddagger geben lediglich die Ursprungsrichtung der Bildung der Spezies an, es handelt sich keinesfalls um unterschiedliche Spezies. Für die Überwindung der potentiellen Energie am Übergangszustand müssen die Reaktionspartner genügend kinetische Energie beim Aufeinandertreffen besitzen. Ist diese Bedingung erfüllt, spricht wird der Übergangszustand von der Eduktseite (M_{\rightarrow}^\ddagger) oder Produktseite (M_{\leftarrow}^\ddagger) aus erreicht, schließt sich zwingend die Umwandlung in die Produkte (Gleichung 15) oder die Rückumwandlung in die Edukte (Gleichung 16) an. Die

Gleichungen 15 und 16 legen nahe, dass es schließlich zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen den Edukten, den Produkten und der Übergangszustandsspezies M^\ddagger kommt:



Im Gleichgewicht durchlaufen folglich genauso viele Teilchen den Übergangszustand von links nach rechts wie umgekehrt auch.

Nach diesen Vorüberlegungen betrachten wir uns jetzt die Reaktionskoordinate am Übergangszustand etwas genauer. Es wird zunächst, wie in Abbildung 7 gezeigt, ein infinitesimal schmaler Bereich δ am Übergangszustand definiert. Alle Moleküle, die sich innerhalb dieses Bereichs befinden, werden als Übergangszustandsspezies M^\ddagger definiert. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_S , mit der die Spezies M^\ddagger dabei von links oder rechts kommend den Bereich δ passiert, lässt sich aus der kinetischen Gastheorie bestimmen zu

$$\bar{v}_S = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \mu^\ddagger}} \quad (18)$$

In dieser Gleichung ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und μ^\ddagger die reduzierte Masse der Übergangszustandsspezies. Damit gilt für die Zeit, die ein System für das Passieren des Bereichs δ benötigt (und somit eine Spezies M^\ddagger darstellt)

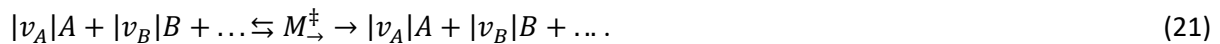
$$\bar{v}_S = \frac{\delta}{t} \Rightarrow t = \frac{\delta}{\bar{v}_S} \quad (19)$$

Man betrachtet nun zunächst ausschließlich die Hinreaktion aus Gleichung 18 und nimmt ein *eingestelltes Gleichgewicht* an. In diesem Fall entspricht die Anzahl an M^\ddagger -Spezies, die den Bereich δ von links nach rechts passieren, genau der Hälfte der Gesamtkonzentration an M^\ddagger -Spezies (also $0.5[M_{\rightleftharpoons}^\ddagger]$), die den Bereich passieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit R für die Hinreaktion kann mit Hilfe von Gleichung 19 deshalb folgendermaßen formuliert werden:

$$R = \frac{\delta M_{\rightarrow}^\ddagger}{\delta t} = \frac{1}{2} [M_{\rightleftharpoons}^\ddagger] \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi \mu^\ddagger}} \frac{1}{\delta} \quad (20)$$

Geht man von der Rückreaktion in Gleichung 16 aus, erhält man erwartungsgemäß dasselbe Ergebnis, da im Gleichgewicht die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit gleich null ist.

Für die weitere Herleitung bedient man sich nun eines „Tricks“. Unter Annahme eines sich vorher bereits eingestellten Gleichgewichts, blendet man jetzt die *Rückreaktion* aus Gleichung 16 *vollständig aus*. Man entfernt sozusagen alle gebildeten Produkte aus dem Reaktionsgeschehen. Trotzdem verlieren zum Zeitpunkt, an dem dieser hypothetische Schritt durchgeführt wird, die bisher erhaltenen Ergebnisse (insbesondere Gleichung 20) nicht umgehend ihre Gültigkeit. An Stelle von Gleichung 17 tritt allerdings jetzt, basierend auf dem bereits vorher eingestellten Gleichgewicht, die Reaktionsgleichung



Für diese Reaktion lässt sich eine Gleichgewichtskonstante K^\ddagger formulieren:

$$K^\ddagger = \frac{[M^\ddagger]}{[A]^{|v_A|}[B]^{|v_B|}\dots} \quad (22)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man die in Gleichung 20 aufgestellte Reaktionsgeschwindigkeit R nun folgendermaßen ausdrücken:

$$R = K^\ddagger \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\mu^\ddagger}} \frac{1}{\delta} [A]^{|v_A|} [B]^{|v_B|} \dots \quad (23)$$

Weiterhin kann für die Reaktion aus Gleichung 21 das aus der allgemeinen Kinetik bekannte Geschwindigkeitsgesetz einer Elementarreaktion formuliert werden:

$$R = k_n [A]^{|v_A|} [B]^{|v_B|} \dots, \quad (24)$$

wobei n die Ordnung der Reaktion ist (da wir eine Elementarreaktion betrachten, ist die Ordnung gleich der Molekularität der Reaktion). Die Geschwindigkeitskonstante k_n ist die gesuchte Größe, auf deren Bestimmung wir hinarbeiten. Wir können die Gleichungen 23 und 24 miteinander kombinieren, woraus sich nach einfacher Umstellung der folgende Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_n ergibt:

$$k_n = K^\ddagger \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\mu^\ddagger}} \frac{1}{\delta} \quad (25)$$

Die gute Nachricht ist, dass wir die unbekanntenen Werte für K^\ddagger und δ tatsächlich berechnen beziehungsweise letztlich aus der Gleichung kürzen können, wie sich später zeigen wird. Die schlechte Nachricht für Sie ist, dass wir dabei auf die statistische Thermodynamik zurückgreifen müssen, auf die Sie erst im späteren Verlauf Ihres Studiums treffen werden. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf die Angabe umfangreicher Details verzichtet. Versuchen Sie dennoch, der weiteren Herleitung zu folgen.

Die Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion kann in der statistischen Thermodynamik auf Grundlage der *molekularen Zustandssummen* aller Reaktionsteilnehmer berechnet werden. Vereinfacht gesagt gibt die Zustandssumme Q eines Moleküls an, wie sich die Gesamtenergie des Moleküls auf die einzelnen *molekularen Freiheitsgrade* verteilt.⁵ Die Gesamtzahl an Freiheitsgraden eines Moleküls ist

⁵ Wichtig für Sie ist an dieser Stelle im Grunde genommen nur die Information, dass die molekulare Zustandssumme berechnet werden kann, wenn eine Normalmodenanalyse für das Molekül durchgeführt wurde. Wird das Programm ORCA für die Berechnungen verwendet, werden die entsprechenden Ergebnisse automatisch in der Output-Datei ausgegeben.

dabei die Summe aller Translations-, Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade sowie den Freiheitsgraden für die elektronischen Zustände. Mehr Details hierzu werden Sie in der Vorlesung zur statistischen Thermodynamik erfahren. Unter Verwendung der Zustandssummen lässt sich die Gleichgewichtskonstante K^\ddagger aus Gleichung 22 folgendermaßen ausdrücken:

$$K^\ddagger = \frac{Q_{gesamt}^\ddagger}{Q_A Q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{k_B T}}. \quad (26)$$

Die Gleichung enthält die molekularen Zustandssummen der Edukte Q_A und Q_B , die Zustandssumme der Übergangszustandsspezies Q_{gesamt}^\ddagger , und die Aktivierungsenergie E_0 der Reaktion. Letztere ist hier definiert als die Energiedifferenz zwischen der Summe der Nullpunktenergien der Edukte und der Nullpunktenergie am Übergangszustand (siehe Abbildung 7). Sie berücksichtigt also explizit die energetischen Beiträge der Grundzustandsschwingungen zur Gesamtenergie der beteiligten Moleküle. Die Zustandssumme der Übergangszustandsspezies bedarf allerdings einer genaueren Betrachtung. Die Reaktionskoordinate am Übergangszustand ist, wie in der Besprechung der topologischen Eigenschaften von Hyperflächen gezeigt wurde, gekennzeichnet durch eine imaginäre Frequenz. Diese wird im Rahmen der Theorie dahingehend interpretiert, dass sie einer *Translation des Systems am Übergangszustand* entspricht.⁷ Weiterhin wird postuliert, dass diese Bewegung (näherungsweise) als entkoppelt von allen anderen Bewegungen des Systems an diesem Punkt behandelt werden kann. Die Zustandssumme der Übergangszustandsspezies Q_{gesamt}^\ddagger lässt sich auf Basis dieser Annahmen als ein Produkt zweier Zustandssummen schreiben:

$$Q_{gesamt}^\ddagger = Q^\ddagger Q_S. \quad (27)$$

In dieser Gleichung ist Q_S die Zustandssumme eines einzigen translatorischen Freiheitsgrads, der oben beschriebenen Bewegung der Reaktionskoordinate am Übergangszustand. Alle anderen $3N-1$ Freiheitsgrade sind in der Zustandssumme Q^\ddagger enthalten. Die Zustandssumme eines einzigen Translationsfreiheitsgrads für ein Teilchen (hier M^\ddagger), das sich entlang einer Strecke x bewegt, ergibt sich aus der statistischen Thermodynamik zu

$$Q_S = \sqrt{2\pi\mu^\ddagger k_B T} \frac{x}{h}. \quad (28)$$

Kombiniert man die Gleichungen 26 – 28 und nimmt einige Vereinfachungen vor, ergibt sich der folgende Ausdruck für die gesuchte Geschwindigkeitskonstante k_n :

$$k_n = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B \dots} \sqrt{2\pi\mu^\ddagger k_B T} \frac{x}{h} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\mu^\ddagger}} \frac{1}{\delta} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \frac{x}{\delta}. \quad (29)$$

Die Strecke x , um die sich ein Molekül M^\ddagger am Übergangszustand bewegt, entspricht dabei aber genau dem Bereich δ , der bei den Grundüberlegungen der Theorie definiert wurde. Damit kürzt sich der letzte Ausdruck in Gleichung 29 einfach heraus. Weiterhin kann für eine übersichtlichere Formulieren eine Pseudo-Gleichgewichtskonstante \bar{K}^\ddagger definiert werden, die den Zustandssummen-Quotient und den Exponentialausdruck zusammenfasst:

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B \dots} e^{-\frac{E_0}{k_B T}}. \quad (30)$$

⁷ Dies wird zumindest im Rahmen der ursprünglichen Formulierung der Theorie so gesehen. Tatsächlich kann die Herleitung auch über die Annahme einer niedrig-frequenten Schwingung erfolgen, so dass artifizielle Größen wie δ und μ^\ddagger nicht eingeführt werden müssen. Je nach Präferenz des Autors wird in den Lehrbüchern der eine oder andere Weg gewählt.

Damit ergibt sich für die gesuchte Gleichgewichtskonstante die zentrale Gleichung der Theorie des aktivierten Komplexes, die als *Eyring-Gleichung* bekannt ist:

$$k_n = \frac{k_B T}{h} \bar{K}^\ddagger . \quad (31)$$

Der Quotient $\frac{k_B T}{h}$ wird oftmals als Frequenzfaktor bezeichnet, da er die Einheit s^{-1} besitzt.

Die thermodynamische Formulierung der Eyring-Gleichung

Zwischen der Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion und der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$, die definiert ist als Differenz der jeweils summierten Gibbs-Energien aller n Edukte (E) und m Produkte (P),

$$\Delta_r G = \sum_m G(P)_m - \sum_n G(E)_n , \quad (32)$$

besteht der bekannte Zusammenhang

$$\Delta_r G = -RT \ln K . \quad (33)$$

Aufgelöst nach der Gleichgewichtskonstante ergibt sich

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}} . \quad (34)$$

Hat man die Freien Enthalpien aller Reaktionsteilnehmer quantenchemisch berechnet, lassen sich daraus Aussagen zur Thermodynamik der Reaktion und zur Lage des Reaktionsgleichgewichts ableiten (siehe Abbildung 5).

Wenn man, wie im Zuge der Theorie des aktivierten Komplexes postuliert, ein Gleichgewicht zwischen den Edukten und dem Übergangszustand einer Reaktion annimmt, kann man Gleichung 34 mit der Differenz ΔG^\ddagger (Abbildung 5) und der Gleichgewichtskonstante \bar{K}^\ddagger aus Gleichung 30 folgendermaßen formulieren:

$$\bar{K}^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} . \quad (35)$$

Nach dem Einsetzen dieser Beziehung in die Eyring-Gleichung (Gleichung 31) und mit Berücksichtigung der Standardkonzentration in Abhängigkeit der Reaktionsordnung n , $(c^o)^{n-1}$, ergibt sich der zentrale Zusammenhang, auf deren Basis die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion im Rahmen des Versuchs ermittelt werden soll:

$$k_n = \frac{k_B T}{h(c^o)^{n-1}} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} . \quad (36)$$

Der kinetische Isotopeneffekt bei deuterierten Molekülen

Die Beeinflussung der Eigenschaften eines Moleküls durch den Austausch eines Elements im Molekül mit einem Isotop dieses Elements bezeichnet man als Isotopeneffekt. Das prominenteste Beispiel hierfür ist sicherlich der Austausch von Wasserstoffatomen in einem Molekül durch Deuteriumatome. Gerade bei diesem Fall ist oftmals ein signifikanter Effekt messbar, da ein Deuteriumatom die doppelte Masse eines Wasserstoffatoms besitzt. Im Rahmen des Versuchs interessieren wir uns speziell für die Auswirkungen eines solchen Austauschs auf die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Der Ursprung der in diesem Fall beobachtbaren Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten liegt

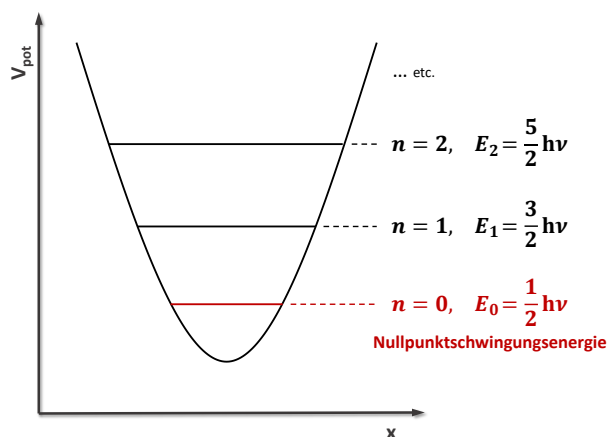


Abbildung 8. Potentialfunktion eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators mit den Eigenwerten der ersten drei Energieniveaus.

primär in den unterschiedlichen Nullpunktschwingungsenergien begründet. Wir rufen uns kurz das Ergebnis für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator ins Gedächtnis (siehe auch Abbildung 8). Im Gegensatz zur klassischen Behandlung kann die Oszillation in diesem Fall nicht mit beliebiger Energie erfolgen. Die erlaubten (äquidistanten) Energieniveaus aus der Lösung der Schrödingergleichung für ein solches System gehorchen der Gleichung

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (37)$$

Die Schwingungsfrequenz ν steht dabei mit der Kraftkonstante k und der reduzierten Masse μ

des Systems über

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (38)$$

in Beziehung. Die reduzierte Masse eines Zweiteilchensystems ist definiert als

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (39)$$

Aus Gleichung 38 lässt sich erkennen, dass die Schwingungsfrequenz umgekehrt proportional zur Wurzel aus der reduzierten Masse ist. Nimmt man die Kraftkonstante k (näherungsweise) als konstant bei einer Variation der Teilchenmassen an, dann führt eine Vergrößerung der reduzierten Masse zu einer Verringerung des Betrags der Schwingungsfrequenz. Entsprechend Gleichung 37 geht damit folglich auch eine Verringerung der Absolutwerte der Energieniveaus einher.

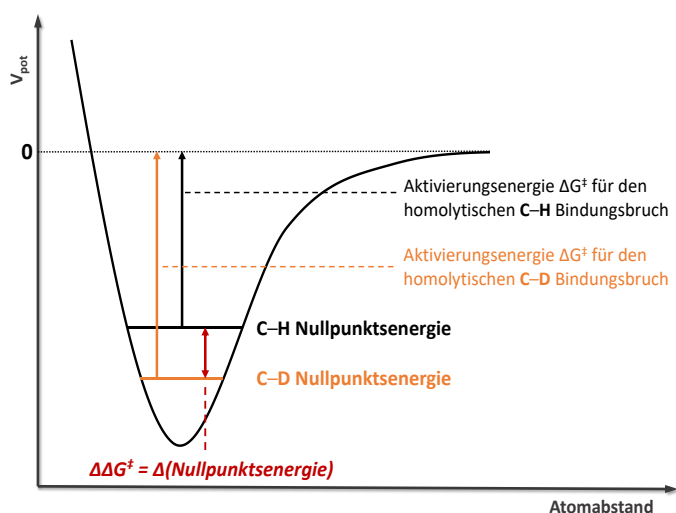


Abbildung 9. Veranschaulichung des primären Isotopeneffekts beim Bruch einer C–H- gegenüber einer C–D-Bindung. Die geringere Nullpunktsenergie im Fall der C–D-Bindung führt zu einer größeren Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger für den Bindungsbruch.

Grundsätzlich kann zwischen verschiedenen Arten des Isotopeneffekts unterschieden werden, einem primären und einem sekundären Effekt. Der primäre Isotopeneffekt tritt bei solchen Reaktionen auf, bei denen direkt eine C–H- beziehungsweise C–D-Bindung im Verlauf der Reaktion gebrochen wird. Aufgrund der geringeren Nullpunktsenergie einer C–D-Bindung gegenüber der einer C–H-Bindung erhöht sich die Aktivierungsenergie für den C–D-Bindungsbruch. Dadurch verringert sich entsprechend die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion für diesen Fall. Eine qualitative graphische Darstellung der Unterschiede ist in Abbildung 9 gezeigt.

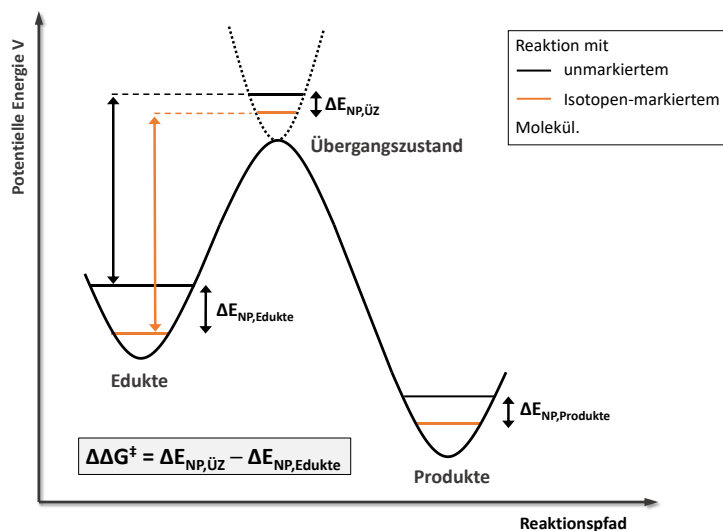


Abbildung 10. Generisches Reaktionsprofil zur Veranschaulichung der Auswirkung des sekundären Isotopeneffekts auf die Lage der Nullpunktenergien E_{NP} der Edukte.

vor, wenn das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_H/k_D größer als 1 ist. Auf Grundlage der vorherigen Überlegungen ist dieses Verhalten erwartbar (deshalb die Bezeichnung als „normal“). Ist das Verhältnis kleiner 1, spricht man vom *inversen Isotopeneffekt*, der sich im Gegensatz zum normalen Effekt nicht ohne eine detaillierte Analyse rationalisieren lässt.

Reaktionsprofil für S_N2 -Reaktionen von Halogenidionen mit Halogenalkanen in der Gasphase

Ein plausibles Reaktionsprofil für die Reaktion eines Halogenidions X^- mit einem Halogenalkan CH_3Y ($X, Y = \text{Halogenatom}$) in der Gasphase ist in Abbildung 11 dargestellt. Dabei wird ausgehend von den getrennten Edukten angenommen, dass sich zunächst durch Annäherung des Nukleophils X^- ein sogenannter Ionen-Dipol-Komplex $X^- \cdots CH_3Y$ bildet.⁸ In diesem Komplex ist das Nukleophil X^- nur durch

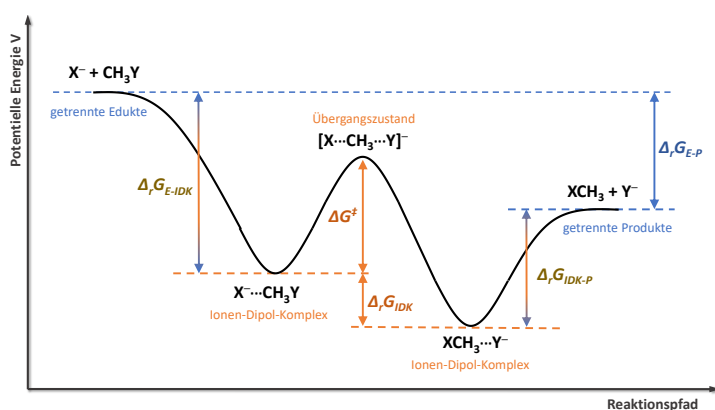


Abbildung 11. Mögliches Reaktionsprofil für die S_N2 -Reaktion $X^- + CH_3Y \rightarrow CH_3X + Y^-$ von Halogenidionen mit Halogenalkanen in der Gasphase.

Ein sekundärer Isotopeneffekt liegt dann vor, wenn die entsprechende Isotopen-markierte Bindung (oder Bindungen) nicht direkt an der Reaktion durch Bindungsbildung oder -bruch beteiligt ist. Sie kann sich aber indirekt, durch die Beeinflussung der Nullpunktenergie des Übergangszustands, auf die Kinetik der Reaktion auswirken. Abbildung 10 zeigt zur Verdeutlichung dieses Falls die schematische Darstellung eines Reaktionspfads mit der Lage der Nullpunktenergien. Weiterhin unterscheidet man beim sekundären Isotopeneffekt den normalen und den inversen Isotopeneffekt. Ein *normaler Isotopeneffekt* liegt dann

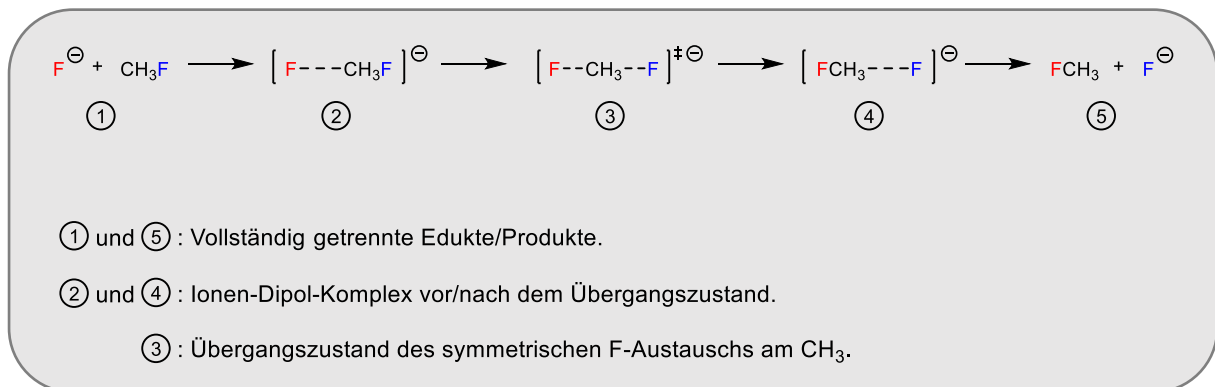
vor, wenn das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_H/k_D größer als 1 ist. Auf Grundlage der vorherigen Überlegungen ist dieses Verhalten erwartbar (deshalb die Bezeichnung als „normal“). Ist das Verhältnis kleiner 1, spricht man vom *inversen Isotopeneffekt*, der sich im Gegensatz zum normalen Effekt nicht ohne eine detaillierte Analyse rationalisieren lässt.

elektrostatische und dispersive Wechselwirkungen mit dem Halogenalkan assoziiert. Der Ionen-Dipol-Komplex kann potentiell wieder in die Edukte zerfallen, oder die zentrale Barriere für die Umwandlung überwinden. Der daraufhin entstehende Produktkomplex $XCH_3 \cdots Y^-$ ist ebenfalls ein Ionen-Dipol-Komplex, der entweder die Barriere wieder in umgekehrter Richtung passiert, oder in die getrennten Edukte zerfällt. Im Rahmen des Versuchs soll genau diese Barriere im zentralen Bereich des Profils berechnet werden.

⁸ Allgemein wird ein schwach gebundenes Intermediat, das sich aus den Reaktionspartnern im Vorfeld der eigentlichen Umwandlung bildet, auch als präreaktiver Komplex bezeichnet.

Eine systematische Einführung in die Versuchsdurchführung: Die S_N2-Reaktion von F[⊖] mit CH₃F als ausgearbeitetes Beispiel

Um Ihnen die technischen Aspekte für die eigentliche Versuchsaufgabe zu vermitteln, wird auf den folgenden Seiten die Gasphasen-S_N2-Reaktion für den (symmetrischen) Austausch des Fluor-Atoms in Fluormethan durch ein Fluoridion (siehe auch *Theoretische Grundlagen*) im Detail vorgestellt. Betrachten Sie dazu das folgende Schema:



Für uns interessant ist zunächst nur die Sequenz ② → ③ → ④. Im Allgemeinen ist es sinnvoll, sich vor der Berechnung des Übergangszustands als erstes den Berechnungen der relevanten Reaktanden-, Intermediat- und Produktstrukturen sowie deren Energien und Schwingungsfrequenzen zuzuwenden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend, kann die Struktur des Übergangszustands (und damit auch dessen Energie) in der Regel leichter ermittelt werden.

Anmerkungen zur Versuchsdurchführung

Auch wenn die Thermodynamik der Bildung (① → ②) bzw. des Zerfalls (④ → ⑤) des Ionen-Dipol-Komplexes hier nicht im Fokus steht, ist es von einem technischen Standpunkt aus gesehen dennoch von Vorteil, das isolierte CH₃F-Molekül, welches sowohl als Edukt wie auch als Produkt auftritt, zu behandeln. Insbesondere dann, wenn man noch wenig Erfahrung beim Aufsetzen quantenchemischer Rechnungen hat. Nach der Optimierung des CH₃F-Moleküls besitzt man nämlich sowohl eine bessere Startstruktur um den Ionen-Dipol-Komplex zu erstellen, als auch zusätzlich nützliche Informationen wie die C–F-Gleichgewichtsbindungs-länge.

Darauf aufbauend wird der Ionen-Dipol-Komplex modelliert, der sowohl den energetischen Ausgangspunkt für die spätere Berechnung der Barrierenhöhe als auch den strukturellen Startpunkt zur Lokalisierung einer *genäherten* Übergangszustandsstruktur bildet.

Um die Potentialhyperfläche um den Übergangszustand herum anzunähern, bedient man sich der Technik des *Potentialhyperflächen-Scans*. Ausgehend vom Ionen-Dipol-Komplex werden dabei mehrere Strukturen entlang des vermuteten *Reaktionspfads* der nukleophilen Substitution erzeugt. Die Energie jeder dieser Strukturen auf der Reaktionskoordinate wird dann durch eine *ingeschränkte Optimierung* berechnet. Das bedeutet, dass alle strukturellen Parameter mit Ausnahme des Werts der Reaktionskoordinate am jeweiligen Punkt optimiert werden (ein sogenannter *relaxierter Scan der Potentialhyperfläche*). Die Struktur mit der höchsten Energie auf diesem Pfad bildet im Anschluss den Ausgangspunkt, die Struktur und Energie des Übergangszustands analytisch zu bestimmen (Übergangszustandsoptimierung).

Hinweis: Die reine Rechenzeit aller für dieses Beispiel benötigten quantenchemischen Rechnungen beträgt auf den Computern des BCP-Pools etwa 8-9 Minuten. Für die gesamte Durchführung sollten Sie insgesamt nicht mehr als eine Stunde benötigen.

1. Berechnung des Reaktanden CH₃F

Schritt 1.1: Struktur erstellen ✎

- Erstellen Sie in ihrem Hauptverzeichnis ein neues Unterverzeichnis **CH3F** und wechseln Sie in dieses.
- Öffnen Sie anschließend das Programm Molden und erstellen Sie die Struktur von CH₃F als Z-Matrix. Wenn Sie die Standard-Werte von Molden unverändert übernehmen, sollte Ihre Z-Matrix in etwa folgendermaßen aussehen:

```
C
H 1 1.070000
H 1 1.070000 2 109.471001
H 1 1.070000 2 109.471001 3 120.000000
F 1 1.390000 2 109.471001 4 120.000000
```

- Speichern Sie dann die Z-Matrix in kartesischen Koordinaten als xyz-Datei mit Namen **ch3f.xyz** ab und beenden Sie Molden.

Schritt 1.2: ORCA-Input-Datei erstellen und Rechnung durchführen ✎

- Im Anschluss wird die Struktur mittels des Programms ORCA, das Sie bereits kennengelernt haben, optimiert (Schlüsselwort *Opt*) und eine Frequenzanalyse (Schlüsselwort *Freq*) durchgeführt. Für diesen Versuch verwenden wir in allen Rechnungen das Dichtefunktional *PBE* in Kombination mit einem *def2-SVPD-Basissatz* für alle Atome sowie einer empirischen Dispersionskorrektur (*D3BJ*). Die kartesischen Koordinaten der in Schritt 1 erstellten Struktur lassen wir ORCA direkt aus der Datei **ch3f.xyz** auslesen (Schlüsselwort *xyzfile*). Dabei müssen auch die Informationen über die Ladung und Multiplizität als Einträge vor dem Dateinamen übergeben werden. Da wir ein ungeladenes Molekül mit einer geraden Anzahl an Elektronen betrachten (alle Molekülorbitale sind doppelt besetzt) ist die Ladung *0* und die Multiplizität *1* (Singulett). Alle diese Informationen werden ORCA in Form einer Input-Datei übermittelt, die für das CH₃F-Molekül folgendermaßen aussieht:

```
! PBE def2-SVPD D3BJ Opt Freq
* xyzfile 0 1 ch3f.xyz
```

Speichern Sie diese Einträge in einer Datei mit dem Namen **input** ab. Starten Sie anschließend die Rechnung, indem Sie in der Konsole das Kommando `orca input > input.out` eingeben.

Hinweis: Die Laufzeit der Rechnung beträgt maximal 1 Minute.

Schritt 1.3: Überprüfung der Rechnung

- Nachdem die Rechnung beendet wurde, überprüfen Sie zunächst, ob die Strukturoptimierung erfolgreich war. Suchen Sie hierzu die Tabelle der berechneten Frequenzen in der Output-Datei **input.out**, die zur Laufzeit des Programms erzeugt wurde. Sind alle Frequenzen reell (positiv), wurde ein energetisches Minimum auf der Potentialhyperfläche erreicht.

Hinweis: Die ersten 6 Werte entsprechend den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden des Moleküls und sind deshalb null. Unmittelbar danach werden die uns interessierenden Schwingungsfrequenzen aufgelistet. Falls die Molekülstruktur zu imaginären Frequenzen führt, sind diese immer *vor* den reellen Frequenzen aufgelistet. Sie müssen also nicht die ganze Liste überprüfen um festzustellen, ob es imaginäre Frequenzen gibt.

Schritt 1.4: Auswertung der Rechnung

- Die kartesischen Koordinaten der optimierten Struktur werden von ORCA automatisch in einer separaten Datei mit der Endung „.xyz“ gespeichert. Die Benennung basiert dabei auf der Input-Datei, in unserem Fall wurde dementsprechend die Datei **input.xyz** erzeugt. Öffnen Sie diese Datei mit dem Molden-Programm (geben Sie in der Konsole den Befehl `molden -A input.xyz` ein).
- Messen Sie mit dem Molden-Werkzeug „Distance“ die Bindungslänge zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem Fluoratom und notieren Sie sich den Wert. Sie sollten eine Bindungslänge $r(\text{H}_3\text{C}-\text{F})$ von etwa 1.39536 Å erhalten. Danach können Sie Molden beenden.

2. Berechnung des Ionen-Dipol-Komplexes $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{F}]^-$

Schritt 2.1: Struktur erstellen

- Als nächstes wird die Struktur des Ionen-Dipol-Komplexes (allgemeiner auch als „präreaktiver Komplex“ bezeichnet) erstellt und optimiert. Navigieren Sie dazu in Ihr Hauptverzeichnis zurück und erstellen Sie einen neuen Unterordner **F-CH3F**, in den Sie anschließend wechseln. Öffnen Sie nochmals die Koordinatendatei **input.xyz** des optimierten CH_3F -Moleküls aus dem Unterordner **CH3F**, indem Sie das Kommando `molden -A ../CH3F/input.xyz` eingeben. Fügen Sie an die Struktur nun ein zweites Fluor-Atom an, das einen Winkel F–C–F von 180° zum ersten Fluor-Atom einnimmt. Setzen Sie dabei den Abstand zum C-Atom auf den doppelten Wert der optimierten C–F-Bindung des CH_3F -Moleküls (siehe das Ergebnis aus der Optimierung von CH_3F in Abschnitt 1: $2 \cdot 1.39536 \text{ \AA} = 2.79072 \text{ \AA}$). Ihre resultierende Z-Matrix sollte nun etwa folgendermaßen aussehen:

```
C
H 1 1.107879
H 1 1.107885 2 110.115494
H 1 1.107876 2 110.118118 3 -121.619080
F 1 1.395362 2 108.823647 4 119.193634
F 1 2.79072 5 180 4 180.000000
```

Speichern Sie die Z-Matrix anschließend als xyz-Datei mit Namen **f-ch3f.xyz** ab und beenden Sie Molden.

Schritt 2.2: ORCA-Input-Datei erstellen und Rechnung durchführen ✎

- Optimieren Sie nun die Struktur des Ionen-Dipol-Komplexes und führen Sie eine Frequenzanalyse durch. Beachten Sie, dass das Molekül durch das angelagerte Fluorid-Ion nun eine negative Ladung besitzt, was in der ORCA-Input-Datei angegeben werden muss:

```
! PBE def2-SVPD D3BJ Opt Freq
* xyzfile -1 1 f-ch3f.xyz
```

Speichern Sie diese Einträge in einer Datei mit dem Namen **input** ab. Starten Sie anschließend die Rechnung, indem Sie in der Konsole das Kommando `orca input > input.out` eingeben.

Hinweis: Die Laufzeit der Rechnung beträgt etwa 1 Minute.

Schritt 2.3: Überprüfung der Rechnung ✎

- Nachdem die Rechnung beendet wurde, überprüfen Sie wiederum zunächst anhand der in der Output-Datei **input.out** aufgelisteten Schwingungsfrequenzen, ob ein energetisches Minimum auf der Potentialhyperfläche erreicht wurde (nur reelle Frequenzwerte).

Schritt 2.4: Auswertung der Rechnung ✎

- Suchen Sie in der Output-Datei den Eintrag „Final Gibbs free energy“ und notieren Sie sich den Wert. Er sollte für den Ionen-Dipol-Komplex etwa $-239.19649362 E_H$ betragen (E_H ist das Formelzeichen für die Einheit Hartree). Diesen Wert brauchen Sie später, um die Höhe der Barriere zu bestimmen.
- Öffnen Sie die von ORCA erzeugte Datei **input.xyz** mit Molden. Messen Sie mit dem Molden-Werkzeug „Distance“ den Abstand $r(\text{FH}_3\text{C}\cdots\text{F})$ zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem neu hinzugefügtem zweiten Fluoratom, das nicht direkt gebunden ist. Notieren Sie sich den Wert. Sie sollten einen Abstand von etwa 2.53749 \AA erhalten.

3. Relaxierter Scan der Potentialhyperfläche zur Annäherung des Übergangszustands

Schritt 3.1: Struktur des Ionen-Dipol-Komplexes kopieren ✎

- Navigieren Sie in Ihr Hauptverzeichnis zurück und erstellen Sie einen neuen Unterordner **Scan_F-CH3F**, in den Sie anschließend wechseln.
- Die Struktur des optimierten Ionen-Dipol-Komplexes $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{F}]^-$ aus Abschnitt 2 wird uns für den Scan als Ausgangspunkt dienen. Kopieren Sie deshalb die Koordinatendatei aus dem entsprechenden Unterverzeichnis **F-CH3F** in das aktuelle Verzeichnis **Scan_F-CH3F**. Verwenden Sie hierzu das Kommando `cp ../F-CH3F/input.xyz scan.xyz`. Dadurch wird der Inhalt der Koordinatendatei **input.xyz** aus dem Verzeichnis **F-CH3F** in eine neue Datei **scan.xyz** im aktuellen Verzeichnis kopiert.

Schritt 3.2: ORCA-Input-Datei erstellen und Rechnung durchführen

- ORCA benötigt spezielle Informationen um einen Scan durchzuführen. Dazu gehören 1) die Art der internen Koordinate, die verwendet werden soll (Bindungslänge, Winkel oder Diederwinkel), 2) der Anfangswert der internen Koordinate, 3) der Endwert der internen Koordinate, 4) die Anzahl der erzeugten Punkte (Strukturen) entlang der internen Koordinate, sowie 5) die Indices der beteiligten Atome. Letztere können entweder einfach aus der Koordinatendatei bestimmt werden, oder mithilfe der graphischen Darstellung durch Molden. Dazu öffnen Sie zunächst die Koordinatendatei mittels des Kommandos `molden -A scan.xyz`. Klicken Sie dann den Schalter „Label“ und wählen im sich öffnenden Menü den Punkt „atom+number“ aus. Im Hauptbildschirm erscheinen nun die Element-Bezeichnungen und Atom-Indices. Notieren Sie sich die Indices der beteiligten Atome und beenden Sie Molden. Für die hier betrachtete S_N2 -Reaktion nehmen wir sinnvollerweise an, dass die Reaktionskoordinate der nukleophilen Substitution aus einer sukzessiven Annäherung des Fluorid-Ions an das zentrale Kohlenstoffatom abgeleitet werden kann. Unsere interne Koordinate, die wir hierfür scannen wollen, ist also die „Bindungslänge“ zwischen dem zentralen C-Atom und dem schwach koordinierten $F^{(-)}$ -Atom. Als Anfangswert dieser „Bindung“ können wir den bereits ermittelten Gleichgewichtsabstand $r(FH_3C\cdots F)$ aus dem Ionen-Dipol-Komplex verwenden (2.53749 Å, siehe Abschnitt 2). Als Endwert dient uns der ermittelte Gleichgewichtsabstand $r(H_3C-F)$ der C–F-Bindung des optimierten CH_3F Moleküls (siehe Abschnitt 1). Je mehr Punkte (Strukturen) wir zwischen diesen beiden Werten erzeugen und optimieren lassen, desto genauer wird prinzipiell unsere Näherung der Potentialhyperfläche entlang dieser Reaktionskoordinate ausfallen. In Hinblick auf die verfügbare Bearbeitungszeit im Rahmen des PC-Praktikums werden wir für den Scan allerdings nur 10 Punkte erzeugen lassen. Dies liefert dennoch eine ausreichend genaue Näherung, wie Sie später feststellen werden. Bestimmen Sie nun die Atom-Indices der beiden an der Reaktionskoordinate beteiligten Atome (bspw. mithilfe von Molden wie oben beschrieben; wenn Sie sich bisher an das Skript gehalten haben, sollte das Kohlenstoffatom den Index 1 und das uns interessierende Fluor-Atom den Index 6 besitzen). Wichtig zu wissen ist nun, dass ORCA die Indexierung nicht mit 1 beginnt, sondern mit 0. Für die Erstellung der Input-Datei subtrahieren Sie deshalb jeweils 1 von den Werten der Atom-Indices. Die vollständige Input-Datei sieht folgendermaßen aus:

```
! PBE def2-SVPD D3BJ Opt
%geom
Scan B 0 5 = 2.53749, 1.39536, 10 end
end
* xyzfile -1 1 scan.xyz
```

Das Schlüsselwort „Scan“ im Block „%geom“ weist ORCA an, einen Scan durchzuführen. Dabei soll eine Bindung (B) zwischen den Atomen mit den Indices 0 und 5 als Koordinate verwendet werden. Der Anfangswert der Koordinate soll 2.53749 (Å), der Endwert 1.39536 (Å) betragen. Insgesamt sollen 10 Strukturen erzeugt und optimiert werden.

Speichern Sie diese Einträge in einer Datei mit dem Namen **input** ab. Starten Sie anschließend die Rechnung, indem Sie in der Konsole das Kommando `orca input > input.out` eingeben.

Hinweis: Die Laufzeit der Rechnung beträgt etwa 5 Minute.

Schritt 3.3: Auswertung der Rechnung

- Nachdem die Rechnung beendet wurde, verwenden Sie das bereitgestellte Python-Skript `extract_pes.py` (alternativ finden Sie den Code im Anhang), um die optimierten Strukturen und Energien für jeden Punkt des Scans aus der Output-Datei zu extrahieren. Geben Sie dazu in der Konsole das Kommando `python extract_pes.py input.out` ein. Das Skript erzeugt eine neue Datei `pes_scan.xyz`. Öffnen Sie diese Datei mit Molden (Kommando `molden -A pes_scan.xyz`) und aktivieren Sie den Schalter „Geom. conv.“. Dies sollte ein neues Fenster wie in Abbildung 11 dargestellt öffnen.

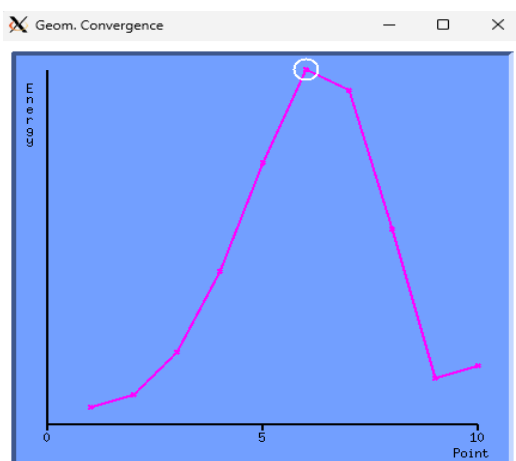


Abbildung 11. Mittels Potentialhyperflächen-Scan genäherte Reaktionskoordinate für die Annäherung des $F^{(-)}$ -Atoms an das Kohlenstoffatom in CH_3F .

Wählen Sie die Struktur mit der größten Energie durch Mausklick auf den entsprechenden Punkt aus (wie im Bild gezeigt, erscheint dabei ein weißer Kreis um den Punkt). Speichern Sie die Koordinaten der Struktur als xyz-Datei mit Namen `ts.xyz` ab und beenden Sie Molden.

4. Analytische Berechnung der Struktur und Energie des Übergangszustands

Schritt 4.1: Struktur der genäherten Übergangszustandsstruktur kopieren

- Navigieren Sie in Ihr Hauptverzeichnis zurück und erstellen Sie einen neuen Unterordner `TS_F-CH3F`, in den Sie anschließend wechseln.
- Für die mittels des Potentialhyperflächen-Scans erhaltene genäherte Übergangszustandsstruktur aus Abschnitt 3 wird zunächst eine Frequenzberechnung (Normalmodenanalyse) durchgeführt. Kopieren Sie deshalb die Koordinatendatei `ts.xyz` aus dem entsprechenden Unterverzeichnis `Scan_F-CH3F` in das aktuelle Verzeichnis `TS_F-CH3F`. Verwenden Sie hierzu das Kommando `cp ../Scan_F-CH3F/ts.xyz ts.xyz`.

Schritt 4.2: ORCA-Input-Datei erstellen und Rechnung durchführen

- Führen Sie nun eine Frequenzanalyse für die Struktur durch. Beachten Sie, dass in diesem Schritt *keine* Strukturoptimierung durchgeführt werden soll. Das Schlüsselwort `Opt` darf deshalb hier *nicht* angegeben werden:

```
! PBE def2-SVPD D3BJ Freq
* xyzfile -1 1 ts.xyz
```

Speichern Sie diese Einträge in einer Datei mit dem Namen **input** ab. Starten Sie anschließend die Rechnung, indem Sie in der Konsole das Kommando `orca input > input.out` eingeben.

Hinweis: Die Laufzeit der Rechnung beträgt maximal 1 Minute.

Schritt 4.3: Überprüfung des Ergebnisses der Frequenzberechnung

- Nachdem die Rechnung beendet wurde, öffnen Sie die Output-Datei **input.out** und navigieren Sie zur Tabelle mit den berechneten Schwingungsfrequenzen. Es sollte *mindestens eine imaginäre Frequenz* aufgelistet werden. Haben Sie alle Schritte bisher wie angegeben befolgt, sollten Sie eine imaginäre Frequenz mit einem Wert von etwa -389.97 cm^{-1} erhalten (das Minus-Zeichen identifiziert den Wert als imaginär).
- Visualisieren Sie die imaginäre Frequenz mit Molden um herauszufinden, ob Sie der gesuchten Reaktionskoordinate entspricht. Hierzu geben Sie in der Konsole den Befehl `orca_pltvib input.hess 6` ein. Dadurch erzeugt das ORCA-Werkzeug `orca_pltvib` für den sechsten Eintrag der Frequenzliste, welcher der imaginären Schwingungsfrequenz entspricht, eine Datei mit Namen **input.hess.v006.xyz**. Öffnen Sie diese Datei mit Molden (Kommando `molden -A input.hess.v006.xyz`). Sie können die Schwingungsmode visualisieren, indem sie den Schalter „Movie“ aktivieren. Entspricht die Mode der Vorstellung, die man für die Reaktionskoordinate am Übergangszustand einer S_N2 -Reaktion annimmt? In diesem Fall sollten Sie diese Frage mit „ja“ beantworten können. Falls nicht, überprüfen Sie nochmals alle vorherigen Schritte, die Sie im Zuge von Abschnitt 4 durchgeführt haben.

Schritt 4.4: ORCA Input-Datei erstellen und eine Übergangszustandsoptimierung durchführen

- Bisher haben Sie nur überprüft, dass die *genäherte Struktur* für den Übergangszustand aus dem Scan eine imaginäre Frequenz aufweist, und diese den Vorstellungen für die Reaktionskoordinate am Übergangszustand entspricht. Um die *tatsächliche* Struktur am Übergangszustand analytisch zu bestimmen, muss eine Übergangszustandsoptimierung durchgeführt werden. Dazu lesen wir zum einen die zuvor berechneten Frequenzen aus der Datei **input.hess** über Einträge im `%geom`-Block wieder ein. Zum anderen weisen wir ORCA mittels des Schlüsselworts `OptTS` an, eine Übergangszustandsoptimierung durchzuführen. Im Anschluss an die Optimierung soll zudem wieder eine Frequenzanalyse durchgeführt werden. Öffnen Sie dazu im Verzeichnis **TS_F-CH3F** die bereits vorhandene Datei **input** und ändern Sie den Inhalt folgendermaßen ab:

```
! PBE def2-SVPD D3BJ Freq OptTS
%geom
inhess read
inhessname "input.hess"
end
* xyzfile -1 1 ts.xyz
```

Speichern Sie die Änderungen an der Datei **input** ab. Starten Sie anschließend die Rechnung, indem Sie in der Konsole das Kommando `orca input > input.out` eingeben.

Hinweis: Die Laufzeit der Rechnung beträgt maximal 1 Minute.

Schritt 4.5: Überprüfung des Ergebnisses der Übergangszustandsoptimierung

- Nachdem die Rechnung beendet wurde, öffnen Sie die Output-Datei **input.out** und navigieren Sie zur Tabelle mit den berechneten Schwingungsfrequenzen. Es sollte wiederum *mindestens eine imaginäre Frequenz* aufgelistet werden. Der vorherige Wert von etwa -389.97 cm^{-1} sollte nun bei etwa -416.62 cm^{-1} liegen.
- Visualisieren Sie die imaginäre Frequenz wie unter Punkt 4.3 beschrieben und überprüfen Sie, ob sie weiterhin der erwarteten Reaktionskoordinate entspricht.
- Suchen Sie anschließend in der Output-Datei **input.out** den Eintrag „Final Gibbs free energy“ und notieren Sie sich den Wert. Er sollte für den Übergangszustand etwa $-239.18365435 E_H$ betragen (E_H ist das Formelzeichen für die Einheit Hartree).

5. Berechnung der Barrierenhöhe und der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

- Sie können nun mit den erhaltenen Werten für die Freie Enthalpie des Ionen-Dipol-Komplexes und des Übergangszustands die Höhe der Reaktionsbarriere ΔG^\ddagger ausrechnen. Verwenden Sie dazu Gleichung 32 aus den Theoretischen Grundlagen. Vergessen Sie nicht, dass das Ergebnis noch von *Hartree*-Einheiten in kJ mol^{-1} umgerechnet werden muss. Als Ergebnis sollten Sie eine Barrierenhöhe von etwa $\Delta G^\ddagger = +33.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten.
- Mit dem Wert für ΔG^\ddagger können Sie im nächsten Schritt Gleichung 36 lösen. Dabei müssen Sie wissen, dass ORCA für die Berechnung der Freien Enthalpie Standardbedingungen annimmt, das heißt $T = 298.15 \text{ K}$ (und $p = 0.1 \text{ MPa}$). Verwenden Sie deshalb für die Temperatur in Gleichung 36 diesen Wert. In der Literatur wird die Einheit der Geschwindigkeitskonstante k oftmals in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ angegeben. Überlegen Sie zunächst durch die Bestimmung der Reaktionsordnung n für die hier betrachtete Elementarreaktion, welche Einheit der Ausdruck für die Standardkonzentration, $(c^\circ)^{n-1}$, in Gleichung 36 besitzt. Rechnen Sie diese dann in die passende Einheit um, um das Ergebnis in $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu erhalten. Sie sollten einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante von etwa $k = 1.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ erhalten.

6. Berechnung des Isotopeneffekts beim H/D-Austausch im System

Schritt 6.1: Freie Enthalpie, Frequenzen und Nullpunktsenergie für den Komplex $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{F}]^-$

- Um den Effekt einer vollständigen Deuterierung des Fluormethans zu berechnen, muss ORCA lediglich die neue Isotopenmasse der Deuteriumatome bekanntgemacht werden. Eine erneute Strukturoptimierung ist nicht notwendig. Navigieren Sie in Ihr Hauptverzeichnis und erstellen Sie einen neuen Unterordner **KIE**, in den Sie anschließend wechseln. Legen Sie dort ein weiteres Verzeichnis **F-CD3F** an und wechseln Sie in dieses.
- Wir berechnen den deuterierten Ionen-Dipol-Komplexes $[\text{F}\cdots\text{CD}_3\text{F}]^-$ basierend auf der Struktur des in Abschnitt 2 behandelten $[\text{F}\cdots\text{CH}_3\text{F}]^-$. Kopieren Sie dazu die optimierte Struktur dieses Moleküls aus dem entsprechenden Ordner mittels des Kommandos `cp ../F-CH3F/input.xyz .` in den aktuellen Ordner.

- Im Gegensatz zum bisherigen Vorgehen müssen für die Berücksichtigung von Isotopen die kartesischen Koordinaten explizit in der ORCA-Input-Datei enthalten sein. Kopieren Sie deshalb die Koordinaten aus der Datei *input.xyz* in die neue Input-Datei. Für den Koordinatenblock wird nun nicht mehr das Schlüsselwort *xyzfile* verwendet, sondern nur *xyz*. Zudem muss der Koordinatenblock mit einem „*“ nach den kartesischen Koordinaten abgeschlossen werden. Die neue Isotopenmasse für Deuterium wird als ergänzender Eintrag (*M 2.00141*) nach den Koordinaten jedes Wasserstoffatoms eingefügt. Da wir keine Strukturoptimierung durchführen wollen, entfällt das Schlüsselwort *Opt*. Die Input-Datei sollte also folgendermaßen aussehen:

```
! PBE def2-SVPD D3BJ Freq
```

```
* xyz -1 1
```

```
C 0.02692504357031 -0.04731920018286 0.01913898582255
F -0.65962042794381 1.14434983778782 -0.46674193474539
H 0.01724765785858 -0.03104446126264 1.11935817749068 M 2.00141
H 1.06112680082126 -0.03155414373140 -0.35632300113911 M 2.00141
H -0.50513171041894 -0.93407621436382 -0.35695003141654 M 2.00141
F 1.22436863611261 -2.11835981824711 0.86516480398781
```

```
*
```

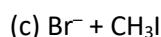
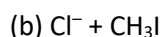
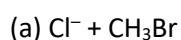
Speichern Sie diese Einträge in einer Datei mit dem Namen *input* ab. Starten Sie anschließend die Rechnung, indem Sie in der Konsole das Kommando *orca input > input.out* eingeben.

Hinweis: Die Laufzeit der Rechnung beträgt maximal 1 Minute.

- Nachdem die Rechnung beendet wurde, suchen Sie in der Output-Datei zum einen den Eintrag „Final Gibbs free energy“ und notieren Sie sich den Wert. Suchen Sie zum anderen den Eintrag „Zero point energy“ und notieren Sie sich den Wert in Hartree-Einheiten (nicht den angegebenen Wert in kcal mol⁻¹).

Aufgaben

1. Führen Sie analog zum ausgearbeiteten Beispiel Berechnungen auf PBE-D3BJ/def2-SVPD-Niveau für die folgenden Reaktionen durch:



2. Bestimmen Sie für jede Reaktion die Höhe der Reaktionsbarriere ΔG^\ddagger aus den berechneten Freien Enthalpien für den Ionen-Dipol-Komplex und den Übergangszustand (Gleichung 32, siehe Theoretische Grundlagen).

3. Experimentell findet man in der Gasphase für das relative Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten (a) : (b) : (c) folgende Werte: 1.0 : 7.1 : 1.2 (Tabelle 1). Bestimmen Sie auf Basis Ihrer quantenchemisch berechneten Werte die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten und relativen Geschwindigkeiten mittels der Beziehung von k und ΔG^\ddagger (Gleichung 36, siehe Theoretische Grundlagen). Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den experimentellen Daten. *Hinweis:* Beachten Sie die Einheit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten.

4. Untersuchen Sie den kinetischen Isotopeneffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktion (c) für den Fall, dass deuteriertes Iodmethan (CD_3I) als Reaktionspartner des Bromidions eingesetzt wird. Experimentell wurde für diese Reaktion ein $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Verhältnis von 0.76 bestimmt (Tabelle 1). Ermitteln Sie das Verhältnis anhand Ihrer quantenchemisch berechneten Werte und vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit dem Experiment.

5. Untersuchen Sie weiterhin den Effekt des H/D-Austauschs im Fall von Reaktion (c) anhand der berechneten Schwingungsfrequenzen des Ionen-Dipol-Komplexes und des Übergangszustands. Wie wirkt sich der Austausch auf die Nullpunktsschwingungsenergien aus? Wie groß ist der Anteil an der Änderung der Barrierenhöhe, der direkt über die geänderte energetische Lage der Nullpunktsschwingungsniveaus beim H/D-Austausch erklärt werden kann?

Tabelle 1. Experimentell bestimmte Ratenkonstanten aus Untersuchungen zu $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen von Halogenid-Ionen mit Halogenalkanen ($\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Y} \rightarrow \text{Y}^- + \text{CH}_3\text{X}$) bzw. deren deuterierter Form ($\text{X}^- + \text{CD}_3\text{Y} \rightarrow \text{Y}^- + \text{CD}_3\text{X}$) in der Gasphase ($T = 300 \text{ K}$).^{a,b,c}

Reaktion	$k [\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Br}^{\text{b}}$	$2.4 \cdot 10^{-11}$
$\text{Cl}^- + \text{CD}_3\text{Br}^{\text{b}}$	$2.7 \cdot 10^{-11}$
$\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{I}^{\text{c}}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$
$\text{Cl}^- + \text{CD}_3\text{I}^{\text{c}}$	$2.0 \cdot 10^{-10}$
$\text{Br}^- + \text{CH}_3\text{I}^{\text{c}}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$
$\text{Br}^- + \text{CD}_3\text{I}^{\text{c}}$	$3.8 \cdot 10^{-11}$

^a Hu, W.-P.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10726.

^b Viggiano, A. A.; Morris, R. A.; Paschkewitz, J. S.; Paulson, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10477.

^c Gronert, S.; Depuy, C. H.; Bierbaum, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4009.

Anhang

Python-Skript für die Extraktion der optimierten Strukturen und Energien aus der Output-Datei eines mit ORCA durchgeführten Scans.

```
import sys, re

try:
    ifile = sys.argv[1]
except IndexError:
    print( "\n No ORCA output file specified\n" )
    sys.exit()

aux1 = 0
aux2 = 0
aux3 = 0
aux4 = 0

en = []
coords = []

with open( ifile, "r" ) as _f:
    for line in _f:
        if "FINAL ENERGY EVALUATION AT THE STATIONARY POINT" in line:
            aux1 = 1
        if "CARTESIAN COORDINATES (ANGSTROEM)" in line and aux1 == 1 :
            aux2 = 1
        if "-----" in line and aux2 == 1 and aux3 == 0:
            aux3 = 1
            tmp_coords = []
            continue
        if "-----" in line and aux3 == 1 :
            aux4 = 1
            continue
        if aux3 == 1 and aux4 == 0:
            line = line.strip()
            if re.search( "[a-zA-Z]", line ):
                tmp_coords.append( line )
            else:
                continue
        if "FINAL SINGLE POINT ENERGY" in line and aux4 == 1:
            en.append( line.strip().split()[4] )
            aux1 = 0
            aux2 = 0
            aux3 = 0
            aux4 = 0
            coords.append( tmp_coords )

with open( "pes_scan.xyz", "w" ) as _f:
    for i in range( len(coords) ):
        _f.write( str( len(coords[0]) ) + "\n" )
        _f.write( "Coordinates from ORCA E " + str( en[i] ) + "\n" )
        for j in range( len(coords[0]) ):
            _f.write( str( coords[i][j] ) + "\n" )
```