

*"I could have done it in a much more complicated way"  
said the Red Queen, immensely proud.*

Lewis Carroll, *Through the Looking Glass* (1872)

---

## 14 Termokemiske beregninger

---

Beregningsbaseret termokemi – Dannelsesvarmer og energibarrierer

Sammensatte ab initio metoder; Gaussian og CBS

Additivetsapproximation

Nulpunktsvibrationsenergi og high level correction

Kontrolberegninger

Benson-additivitet

Beregning af termokemiske egenskaber

Nulpunktsvibrationsenergi

Ioniseringsenergi

Dannelsesvarme

Protonaffinitet

Afprøvning – Ioners og radikalers termokemi

Protonaffiniteter

Konkret anvendelse

G3 og G3(MP2)

G3//B3LYP

Forskelle

Konformere

Overgangstilstande

NBO og AIM

---

Kapitlets hovedindhold er metodebeskrivelse, ikke diskussion af kvantekemiske problemstillinger eller kemiske egenskaber. Enkelte egne bidrag indgår, for at underbygge at de almindelige metoder indenfor beregningsbaseret termokemi også er anvendelige på radikaler og kationradikaler. S. Hammerum, *Heats of formation of gas-phase ions calculated by composite ab initio procedures*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, **165**, 63-69 (1997), S. Hammerum, *Heats of formation and proton affinities by the G3-method*. Chem. Phys. Lett., **300**, 529-32 (1999).

December 2017, Steen Hammerum, steen@kiku.dk  
(mindre rettelser, august 2018)

### Sammenfatning

Realistiske overvejelser om reaktionsforløb og reaktionsmekanismer forudsætter at de termokemiske forhold hos reaktanter og intermediater kendes med rimelig nøjagtighed. Dette kendskab kan opnås med kvantekemiske metoder, idet pålidelig bestemmelse af dannelsesvarmer og energibarrierer kan foretages med sammensatte ab initio beregningsmetoder af Gaussian- og CBS-familierne. Dette gælder såvel ioner som neutrale molekyler, og såvel radikaler som molekyler med lukkede skaller.

Heri ligger for så vidt ikke nogen påstand om at disse beregningers resultater kommer Sandheden særlig nær, men derimod om at disse beregninger giver resultater der kommer eksperimentets meget nær. Det ville dermed ikke være velbegrundet at tage betydeligt mere ressourcekrævende metoder i brug. Beregningerne benyttes som redskab, hvis formål først og fremmest er at frembringe den nødvendige ramme for forståelsen af de eksperimentelle resultater, ikke at bestemme små tal med stor nøjagtighed.

## Beregningsbaseret termokemi

Skal man forsøge at forstå og beskrive ioners reaktioner i gasfase er det uomgængeligt nødvendigt at have et nogenlunde troværdigt termokemisk grundlag, dvs at kende reaktanters og produkters dannelsesvarme og eventuelle mellemliggende entalpibarrierers størrelse.

Ioners dannelsesvarme kan bestemmes eksperimentelt, men det er vanskelige og tidskrævende målinger, der tilmed kræver specielt apparatur. Moderne computere gør det imidlertid muligt at bruge kvantekemiske metoder til beregning af ioners og molekylers dannelsesvarme med en nøjagtighed der ikke giver eksperimentelle bestemmelser meget efter. Med værdier fundet ved beregning på mellem-højt niveau fås tillige et konsistent sæt resultater, hvilket ellers kan være forbundet med betydelige vanskeligheder, da litteraturens eksperimentelt baserede værdier ofte er bestemt med forskellige metoder og kommer fra en række forskellige laboratorier.

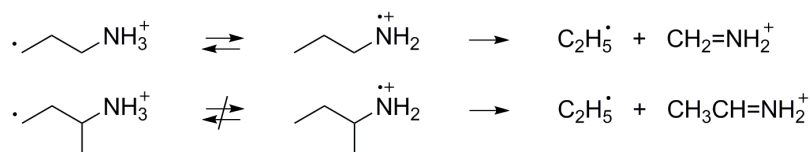
Hvad angår entalpibarrierer (aktiveringsenergi, kritisk energi) for unimolekylære reaktioner i gasfase er eksperimentelle bestemmelser sjældent tilgængelige og, når de findes, tit behæftet med betydelig usikkerhed (det er vanskelige målinger, og bestemmelserne er oftest indirekte). Her er man næsten altid bedre hjulpet med beregnede værdier for overgangstilstandens egenskaber, uanset at disse kan være mindre pålideligt bestemt end beregnede grundtilstandsegenskaber.

Med beregningsresultater for et større antal molekyler eller ioner bliver det desuden muligt at finde og begrunde eventuelle systematiske træk, og resultaterne kan danne grundlag for principielle og teoretiske overvejelser. De kvantekemiske metoder er således hensigtsmæssige redskaber til at fremskaffe termokemiske oplysninger og bestemme overgangstilstandsegenskaber, men de har ikke her udgjort et forskningsområde i sig selv, når bortses fra kontrol af metodernes anvendelighed hvad angår ioners og ionradikalers egenskaber.

Mange undersøgelser indebærer snævert samspil mellem det eksperimentelle arbejde og den beregningsmæssige indsats, såvel ved planlægningen som ved tolkningen. Det kunne ikke på helt samme måde være tilfældet for en del år siden; beregningsmetoderne var ikke gode nok og computerne ikke hurtige nok. En del af dette arbejde har derfor bestået i at (gen)fortolke 'gamle' eksperimentelle resultater i lyset af kvantekemiske beregninger, resultater der ofte forekom konsistente og

systematiske da de blev frembragt, men hvor årsagerne til systematikken ikke altid var indlysende eller kunne underbygges.

Et simpelt eksempel (hentet fra Kapitel 9) er den intramolekylære udskiftning af C-bundne og N-bundne hydrogenatomer i propylamins og *sec*-butylamins metastabile kationradikaler. Begge disse reagerer ved  $\alpha$ -spaltning og taber et ethylradikal (Figur 14.1). Denne reaktion finder for propylamin sted efter gentagen intramolekylær udskiftning af carbon- og nitrogenbundne hydrogenatomer (ses let ved at betragte reaktionerne hos  $C_3H_7ND_2^+$ ), hvorimod der stort set ingen udskiftning finder sted før *sec*-butylamin spaltes. Årsagen er den enkle, at barrieren for 1,4-H skift (H-flytning mellem  $NH_2$  og  $CH_3$ ) er nogenlunde den samme for de to forbindelser, mens barrieren for CC-spaltning i propylamin er betydeligt højere end barrieren for CC-spaltning i *sec*-butylamin; forskellen skyldes forgreningen. H-udskiftning kan derfor ikke konkurrere med bindingsspaltning når alkylgruppen er sekundær, men kan når den er primær. Hvilket man nok kunne forestille sig men ikke underbygge i fravær af pålidelig beregning af barrierehøjder.



Figur 14.1.  $\alpha$ -Spaltning i konkurrence med H-udskiftning. For *sec*-butylamin er barrieren for spaltning på grund af forgreningen lavere end barrieren for 1,4-H-flytning; for propylamin er barrieren for spaltning højere.

### Sammensatte ab initio beregningsmetoder; Gaussian og CBS

Et af de senere årtiers mest synlige metodemæssige fremskridt indenfor den anvendte kvantekemi udgøres af de sammensatte metoder, hvor de vigtigste er G2-, G3- og G4-metoderne (og talrige varianter) fra Poples gruppe og CBS-metoderne fra Peterssons [1,2]. Det er fortrinsvis disse der anvendes til beregning af termokemiske størrelser (fx dannelsesvarme) med en nøjagtighed der står mål med gode eksperimentelle bestemmelser.

**Additivitetsapproximation.** Udgangspunktet er, at en tilstrækkeligt god beskrivelse af det undersøgte molekyle dels fordrer udstrakt anvendelse af metoder der inddrager elektronkorrelation, dels fordrer brug af store

basissæt. At tilgodese begge forhold i én og samme beregning stiller imidlertid betydelige krav til regnetid og -kapacitet. De sammensatte metoder bygger på den tilnærmelse, at den forbedring (dvs større nøjagtighed) der opnås ved at forøge basissættets størrelse og den forbedring der opnås ved at inddrage elektronkorrelation på mere fuldstændig måde kan bestemmes uafhængigt af hinanden. Det er dermed muligt at beregne disse størrelser hver for sig og derpå kombinere resultaterne på passende vis. Eksempelvis findes det undersøgte molekyles struktur med den ret simple G2(MP2) metode ved beregning på MP2/6-31G(d) niveau, og dets elektroniske energi bestemmes derefter ved single-point beregninger, dvs udført med fastholdt struktur, på MP2/6-311+G(3df,2p), MP2/6-311G(d,p) og QCISD(T)/6-311G(d,p) niveau (de to sidstnævnte resultater kommer fra samme beregning). Ved at trække forskellen mellem de to Møller-Plesset resultater fra QCISD(T) beregningens resultat fås en god tilnærmelse til det resultat, der ville være opnået ved en beregning på QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) niveau, med betydeligt lavere beregningsmæssige omkostninger [3].

**Nulpunktsvibrationsenergi og high level correction.** I resultatet af beregninger med G2/3/4-metoderne indregnes foruden den elektroniske energi også nulpunktsvibrationsenergien og en empirisk bestemt justering, eufemistisk benævnt en "*high level correction*" (hlc). Nulpunktsvibrationsenergien bestemmes ud fra vibrationsfrekvenserne, som skaleres for at bringe resultaterne i nogenlunde overensstemmelse med det eksperimentelt fundne. hlc beregnes ud fra systemets antal elektroner med hhv  $\alpha$ - og  $\beta$ -spin; den skal korrigere det samlede resultat med henblik på beregning af eksperimentelt bestemte værdier.

Den formelle retfærdiggørelse for hlc-korrektionen er, at den angiveligt retter op på at elektronkorrelation er indregnet på ufuldstændig måde, men egentlig er dens formål at justere den beregnede elektroniske energi, så denne ved omregning fører til gode dannelsesvarmer; dens form og størrelse er netop bestemt ved empirisk tilpasning til et ret stort antal eksperimentelt velbestemte værdier. Lidt på samme måde som ved veltempereret stemning af klaviaturinstrumenter; ufuldkommenthederne fordeles nogenlunde jævnt.

**Metoderne.** De første metoder der fandt omfattende udbredelse var G2 og den simplificerede G2(MP2). G2 indeholder bl.a. beregninger på MP4-

niveau og i sig selv er en videreudvikling af den første sammensatte metode (kaldet G1). I en yderligere simplificeret metode, G2(MP2,SVP), benyttes et mindre basissæt ved QCISD(T) beregningen, hvilket gjorde metoden hurtigere men mindre nøjagtig.

Også i det senere tilkomne medlem af familien, G3, indgår MP2-, MP4-og QCISD(T)-beregninger; ialt anvendes resultater fra 7 forskellige beregninger. Ressourcekravene er ialt lidt mindre end ved G2-metoden mens overensstemmelsen med eksperimentelt bestemte værdier er lidt bedre. Der findes desuden simplificerede versioner, hvor G3(MP2) har været den mest almindelige [3]; her udelades MP4-beregninger.

Det seneste skud på stammen, G4, er noget mere ressourcekrævende end de tidligere, og har været lidt længere tid om at finde udbredt anvendelse, at dømme efter litteraturen. Det skyldes nok at metoden, sammenlignet med fx G3, kun udgør en mindre forbedring hvad angår organiske molekylers termokemi.

De sammensatte metoder indgår som standardberegninger i program-pakker som Gaussian; de enkelte beregninger kan også udføres hver for sig, og resultaterne kombineres med håndkraft.

Ved siden af G2/3/4 metoderne er en række andre sammensatte beregningsmetoder med betegnelsen CBS-et-eller-andet kommet frem [2,4]. CBS-Q giver resultater af samme kvalitet som G2 og G3 (dvs tilsvarende eller lidt bedre overensstemmelse med eksperimentelt bestemte værdier), med lidt lavere beregningsmæssige omkostninger.

Der findes simplificerede CBS-varianter, men de har ikke fundet udbredt anvendelse. Tilliden til CBS-Q metoden led et alvorligt knæk da der blev konstateret fejl ved de anvendte ekstrapolationsprocedurer [4]. Disse fejl kunne tilsyneladende gøre sig gældende på nærmest uforudsigelig (og usystematisk) vis. Som afløser kom CBS-QB3 metoden; den lider ikke af samme fejl og indeholder angiveligt en række forbedringer, der skulle gøre den særlig velegnet til at beskrive radikaler (et løfte den nu ikke helt har levet op til).

For ganske små molekyler kan mere nøjagtige og betydeligt mere ressourcekrævende sammensatte metoder anvendes, som CBS-APNO [2] og Martins W-metoder [5], især som disse er videreudviklet af Chan og Radom [6]. De har ikke været relevante for dette arbejde.

Selv med blot større arbejdsstationer kan fx G3(MP2) og CBS-QB3 metoderne rutinemæssigt anvendes på organiske molekyler og ioner med op til 12-13 atomer fra første periode (som dodecanol, tryptophan). Da beregningernes omfang vokser ganske betydeligt med molekylets størrelse er det selv ved brug af væsentligt større computere nødvendigt at reducere ambitionsniveauet (dvs bruge mindre ressourcekrævende metoder, hvilket oftest indebærer mindre nøjagtige resultater) dersom væsentligt større systemer skal undersøges.

**Kontrolberegninger.** Resultater fra en lang række kontrolberegninger underbygger metodernes anvendelighed; det er muligt at beregne ioniseringsenergi, protonaffinitet og dannelsesvarme for organiske molekyler og ioner med god nøjagtighed, dvs som oftest overensstemmelse med eksperimentelt velbestemte værdier indenfor  $\pm 5$  kJ mol<sup>-1</sup> [7,8]. Sammenligningerne vedrører for en stor dels vedkommende små molekyler og ioner, hvilket indebærer at det (bl.a. på grund af de empiriske korrektioner) ikke vides med fuldstændig sikkerhed hvor velegnede de sammensatte metoder er ved undersøgelse af større systemer.

At der fortrinsvis indgår små molekyler i sammenligningerne skyldes ikke så meget beregningsmetodernes begrænsninger som det forhold, at tilstrækkeligt præcise eksperimentelle bestemmelser fortrinsvis er tilgængelige for små molekyler. De værdier der findes ved hjælp af de mindre nøjagtige blandt de sammensatte metoder viser ind imellem systematiske afvigelser fra de eksperimentelle resultater [9], og desuden indebærer parametriseringen af hlc i G3-baserede metoder et systematisk problem (se nedenfor) [10,11].

Pålidelige eksperimentelle bestemmelser af termokemiske egenskaber indarbejdes løbende i databaser som ATcT (*active thermochemical tables* [12]), og nylige omfattende undersøgelser af overensstemmelsen mellem data heri og en række sammensatte metoders resultater [8] dokumenterer disses anvendelighed i praksis. For 'almindelige' organiske molekyler bekræftes, at de hyppigst anvendte metoder reproducerer de eksperimentelt bestemte værdier med nogenlunde tilsvarende fejlmargen, og særlig god overensstemmelse ses med resultater fra G3- og G4-beregninger.



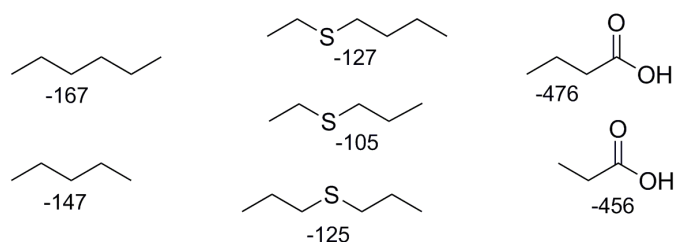
**Indarbejde DFT.** Et af de problematiske forhold ved G2 og G3 metoderne i deres oprindelige udformning var, at frekvensberegningen (der udgør grundlaget for bestemmelsen af nulpunktsvibrationsenergi og varmekapacitet og dermed er vigtig ved bestemmelse af termokemiske egenskaber) tog udgangspunkt i geometrioptimering på Hartree-Fock niveau, mens energiberegningen baseredes på den struktur der fremkom ved MP2-beregninger. Da disse bestemmelser kan give noget forskellige resultater hvad angår molekylernes detaljerede struktur (ses ikke helt sjældent ved undersøgelser af ionradikaler og af overgangstilstande) kan det være uheldigt at sammenregne resultater der tager hver sin beregnede struktur som udgangspunkt.

Den bedste løsning forekommer at være at foretage såvel strukturbestemmelse som frekvensberegning med DFT-metoder, idet disse i begge henseender giver resultater der er fuldt så gode eller bedre end dem man får med Hartree-Fock hhv Møller-Plesset baserede beregninger. Visse sammensatte metoder inddrager dette, fx CBS-QB3 og G3//B3LYP; i disse [13,14] baseres alle beregninger på den struktur der findes med ret simple DFT-beregninger som fx B3LYP/6-31G(d).

DFT-metodernes uomtvistelige kvaliteter mht bestemmelse af struktur og vibrationsfrekvenser har imidlertid ikke hidtil været modsvaret af tilsvarende god overensstemmelse med virkeligheden hvad angår termokemi [15]; til dette formål har de endnu ikke været velegnede dersom bestemmelsen ønskes med en forventet nøjagtighed på  $\pm 5-10$  kJ mol<sup>-1</sup>, men det kan være ved at ændre sig [16].

Den beregning af nulpunktsvibrationsenergier der indgår i de sammensatte metoder er også nødvendig ved fx beskrivelse af kinetiske isotopeffekter. Til den almindelige enighed om at DFT-metoder er andre overlegne i henseende til beregning af vibrationsegenskaber er dog kommet en bemærkelsesværdig uvilje mod den ofte anvendte B3LYP/6-31G(d) [17]. DFT-forbedringer foreslås hyppigt, men det er ikke helt ligetil at bytte gamle lamper for nye i de sammensatte metoder (ikke trivielt at bestemme nye skaleringsfaktorer og hlc-værdier). Beregning af zpve-ændringer ved isotopsubstitution er ikke underlagt tilsvarende begrænsninger, men der synes ikke at være radikale forbedringer at hente ved at benytte nyere metoder [18] til dette.

**Benson-additivitet.** Mange termokemiske overvejelser bygger (ofte implicit) på additivitetsprincipper, dvs at en bestemt gruppe – fx  $\text{CH}_2$  – forventes at bidrage på samme måde uanset hvilket molekyle den føjes til, eller hvor i molekylet det sker, som beskrevet i Bensons *Thermochemical Kinetics* [19].



Figur 14.2. Additivitet. Tilføjelse af en  $\text{CH}_2$  gruppe sænker gerne dannelsesvarmen med  $20\text{-}21 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta H_f$ -værdier fra Webbook [20]).

Med udgangspunkt i en række kendte forbindelsers velbestemte egenskaber, fx dannelsesvarme eller varmekapacitet, er det muligt at opbygge et sæt såkaldte gruppeækvivalenter ved at løse et overbestemt system af talrige ligninger med færre ubekendte, der beskriver de enkelte gruppers bidrag. Ud fra gruppeækvivalenterne kan så ubekendte forbindelsers egenskaber beregnes, og resultaterne udviser i reglen rigtig god overensstemmelse med hvad man siden kan måle. Velfungerende lineær ekstrapolation. Benson-additivitet anvendes oftest på neutrale forbindelser [21], men kan også bruges på ioner [9].

Metoden har haft betydelig udbredelse og er indbygget i mange standard programpakker. Den er under stadig udvikling [22], og benyttes her med flere formål, at undersøge om der skulle være særlige vanskeligheder ved at opbygge og anvende Benson-modeller på ioner og kationradikaler, at undersøge mulighederne for at anvende additivitetsmetoder på egenskaber som fx protonaffinitet, og at udføre konsistenskontrol på egne resultater. Tabel 14.2 (sidst i kapitlet) viser for ammoniumioner med op til 6 carbonatomer overensstemmelsen mellem G3-beregnete dannelsesvarmer og resultatet af den Benson additivitetsbeskrivelse der kan frembringes herudfra. Det var det redskab der gjorde os betænkelige ved at anvende CBS-Q metoden endnu før fejlen var blevet alment kendt. Visse resultater skilte sig tydeligt og usystematisk ud, og afvigelserne kunne ikke reproducere med fx G3-metoderne.

## Beregning af termokemiske egenskaber

Protonaffiniteter, ioniseringsenergier og dannelsesvarmer kan bestemmes ud fra beregnede elektroniske energier, nulpunktsvibrationsenergier og varmekapaciteter, og resultaterne tåler sammenligning med eksperimentelt velbestemte værdier. Men da G<sub>2/3/4</sub> beregninger indeholder flere empiriske korrektioner, skaleringen af den beregnede nulpunktsvibrationsenergi og indregningen af den såkaldte "high level correction" (hlc), er der for purister nok introduceret rigeligt mange til dels vilkårlige led. Nulpunktsvibrationsenergi bidraget er betragteligt, så selv små fejl på korrektionen kan indebære ret store absolutte fejl, og også hlc er oftest ret stor og indebærer tilsvarende fejlmuligheder. Imidlertid er de endelige resultater i god overensstemmelse med virkeligheden (dvs med det eksperimentelt bestemte), hvilket i tilstrækkeligt mål retfærdiggør fremgangsmåden; resultaterne kan bruges i praksis.

**Nulpunktsvibrationsenergi.** De beregnede vibrationsfrekvenser er grundlaget for bestemmelse af molekylets nulpunktsvibrationsenergi,  $zpe$  eller  $zpve$ , og varmekapacitet,  $C_p$ . De beregnede frekvenser er gerne lidt for høje og anvendes derfor oftest efter omregning (skalering) med faktorer der afhænger af beregningstype og basissæt [23].

Det er muligt at man ved beregning af nulpunktsvibrationsenergien ikke burde skalere med samme faktor som for vibrationsfrekvenserne som helhed. Dette skyldes at vibrationer med høje bølgetal, fremfor nogen de der skyldes CH strækninger, spiller den største rolle for  $zpve$  for de fleste organiske molekyler, og skaleringen burde derfor nok fortrinsvis afspejle disse frekvensers afvigelse fra 'virkeligheden'. Det har ikke været almindeligt at foretage denne sondring, men dette synes at være ved at ændre sig.

Nulpunktsenergi bidraget kan skaleres ved simpel multiplikation med korrektionsfaktoren; der er derimod ikke muligt efterfølgende at skalere varmekapacitetsbidraget på enkel måde. Dette lider også af det problem, at der vist ikke foreligger systematiske undersøgelser af overensstemmelsen mellem eksperiment og beregning for såvidt angår større molekylers vibrationer med bølgetal under omkring  $800\text{ cm}^{-1}$ .

**Ioniseringsenergi.** Adiabatiske 0 K ioniseringsenergier beregnes ved simpel subtraktion af den beregnede samlede energi for molekylet og for den tilsvarende ion.

$$IE(M) = E(M^{\cdot+}) - E(M)$$

Ved omregning til 298 K værdier opstår principielle problemer, som knytter sig til hvordan elektronens varmekapacitet skal indregnes; dette er diskuteret nøje i litteraturen [24].

**Dannelsesvarme.** Kvantemekanisk beregning af elektronisk energi giver absolutte resultater i atomare enheder, hvorimod dannelsesvarmer er relative og defineres i forhold til de frie grundstoffer (hvis dannelsesvarme, uanset elektronisk energi, er defineret som nul). Dermed bliver det ikke-trivielt at regne et molekyles elektroniske energi om til  $\Delta H_f$ . Tidligere blev problemet i reglen søgt løst ved at beregne dannelsesvarmer relativt, dvs bestemme forskellen i elektronisk energi mellem det undersøgte molekyle og en eksperimentelt velundersøgt isomer, og sætte denne forskel lig forskellen mellem dannelsesvarmerne. Den oftest implicitte antagelse er, at de beregnede værdiers absolutte størrelse vel kan være behæftet med fejl, men at forskellene nok stemmer godt overens med virkeligheden.

Ønskes  $\Delta H_f$  beregnet direkte gås gerne omvejen over atomiseringsenergi (hvor "atomer" er de atomer der indgår i det pågældende molekyle), dvs man benytter at energiforskellen mellem molekylet og dets atomer er den samme, uanset om der tales om elektronisk energi eller dannelsesvarmer [25]. Ved 0 K haves

$$E(M) - \sum E(\text{atomer}) = \Delta H_f(M) - \sum \Delta H_f(\text{atomer})$$

dvs

$$\Delta H_f(M) = E(M) - \sum E(\text{atomer}) + \sum \Delta H_f(\text{atomer})$$

Herved introduceres to ny fejlkilder, usikkerheden på de eksperimentelt bestemte atomare dannelsesvarmer (som tages fra litteraturen [25]), og usikkerheden på de frie atomers beregnede energier. Er atomerne både relativt små (dvs med få elektroner) og relativt nemme at måle på (dvs nemme at frembringe under velkontrollerede betingelser) er disse fejl dog nok små; den væsentligste fejlkilde ligger antagelig i beregningen af molekylets elektroniske energi.

Skal en således fundet  $\Delta H_{f,0}$  omregnes til  $\Delta H_{f,298}$  er det nødvendigt at tage hensyn til at såvel molekylet som referencetilstanden, de frie grundstoffer, varmes op; dertil fordres kendskab til molekylets og de

pågældende grundstoffers varmekapacitet, integreret fra 0 til 298.15 K. For molekylet beregnes dette bidrag,  $\int C_p dT$  (i litteraturen ofte angivet som  $H_{298} - H_0$ ). For hvert af de frie grundstoffer benyttes den eksperimentelt bestemte integrerede varmekapacitet,  $\int C_p(\text{Gr}) dT$ , som findes tabellagt mange steder [26]. Tilsammen fås

$$\Delta H_{f,298}(\text{M}) = \Delta H_{f,0}(\text{M}) + \int C_p(\text{M}) dT - \sum \int C_p(\text{Gr}) dT$$

**Protonaffinitet.** Protonaffiniteter ved 0 K findes ud fra den beregnede samlede energi for molekylet og for det protoniserede molekyle.

$$\text{PA}(\text{M}) = E(\text{M}) - E(\text{MH}^+)$$

Strengt taget er protonaffiniteten imidlertid defineret [23] som minus 298 K reaktionsentalpien ved protonisering af molekylet, dvs

$$\text{PA} = \Delta H_{f,298}(\text{M}) - \Delta H_{f,298}(\text{MH}^+) + \Delta H_{f,298}(\text{H}^+)$$

Benyttes relationerne mellem dannelsesvarmer og beregnede energier fås

$$\text{PA} = E(\text{M}) - E(\text{MH}^+) + \frac{1}{2} \int C_p(\text{H}_2) dT - \Delta H_{f,0}(\text{H}^\cdot) + E(\text{H}^\cdot) + \Delta H_{f,298}(\text{H}^+)$$

Her er  $E(\text{M})$  og  $E(\text{MH}^+)$  den beregnede elektroniske energi plus zpe plus integreret varmekapacitet (298 K) for hhv molekyle og protoniseret molekyle; under antagelse af idealitet sættes de fire sidste led gerne lig  $5/2 RT$  [27].

$$\text{PA} = E(\text{M}) - E(\text{MH}^+) + 5/2 RT$$

Da der er lige mange elektroner i M og  $\text{MH}^+$  går hlc normalt ud ved beregning af protonaffiniteter ved hjælp af sammensatte beregningsmetoder.

### Afprøvning – ioners og radikalers termokemi

Der var (og er) en betydelig overvægt af neutrale molekyler med lukkede skaller i den gruppe af forbindelser hvis egenskaber ligger til grund for beregningen af den korrektion (hlc) der indgår i G2/3/4 metoderne. Det samme gælder kontrolberegningerne [7,8]. Det fremgår af den alment gode overensstemmelse mellem ioners og kation-radikalers eksperimentelt bestemte dannelsesvarme og den der findes ved beregning [10,11], at de sammensatte metoder også er nyttige til bestemmelse af ioners og ionradikalers termokemiske egenskaber. Som

illustration er i Tabel 14.1 (sidst) angivet den eksperimentelle dannelsesvarme for neutrale aminer, amin kationradikaler og ammoniumioner med op til 3 carbonatomer sammenlignet med den der fremkommer ved beregning med forskellige sammensatte metoder.

**Protonaffiniteter.** Da G3-metoden først kom frem var den en forbedring i forhold til G2-metoderne i de fleste henseender; dette gjaldt dog ikke overensstemmelsen mellem beregnede og eksperimentelt bestemte protonaffiniteter, omend antallet af undersøgte baser ikke var stort. For nærmere at undersøge dette forhold blev 29 relativt små molekylers protonaffiniteter bestemt ved G3 beregninger [11] og sammenholdt med andre beregnede værdier (G2(MP2) og CBS-Q) og med de eksperimentelt bestemte protonaffiniteter. Også her var overensstemmelsen udmærket. G3 og G3(MP2) beregnede protonaffiniteter for større molekyler, aromater og heterocykliske systemer, stemmer ligeledes godt overens med de eksperimentelt bestemte værdier, så godt at enkelte eksempler på manglende overensstemmelse gav os anledning til fornyet eksperimentel bestemmelse og revision [28].

Undersøgelsen af protonaffiniteter blotlagde at G3-metoden (og deraf afledte metoder) har et systematisk problem [11]. Dette har oprindelse i grundlaget for beregning af hlc-korrektionen. I G2-metoderne fastlægges denne bl.a. således at hydrogenatomets dannelsesvarme bliver beregnet korrekt, men ved udarbejdelsen af G3-metoden er denne betingelse forladt; korrektionen er i G3 bestemt således at de eksperimentelle dannelsesvarmer mm alt i alt reproduceres bedst muligt, men det indebærer at der kommer en afvigelse for hydrogenatomet. Dette medfører at dersom to molekyler adskiller sig med et hydrogenatom eller en proton vil ikke begge G3-beregnete dannelsesvarme kunne være 'rigtig'. Der vil spøge en fejl på  $3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ , hvilket ikke er en helt triviell størrelse når den ønskede nøjagtighed forventes at være omkring  $\pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , men viser sig dog ikke at være tilstrækkelig grund til at betragte G3-resultater med skepsis.

**Spinforurening.** Radom et al. har i flere arbejder [29] påpeget nødvendigheden af at benytte specielle metoder for såvidt angår undersøgelser af radikaler, da beregninger på disse med bølgefunktionsmetoder kan plages af betydelig spinforurening. Sådanne tiltag har ikke været nødvendige i dette arbejde, idet der ikke forekommer alvorlig spinforurening ved beregning på hovedparten af de betragtede systemer, hverken hos reaktanter eller overgangstilstande;  $\langle S^2 \rangle$  har i

stort set alle tilfælde været mindre end 0.79. Beslægtede undersøgelser viser dog at dette kun gælder i fravær af konjugation; eksempelvis har beregninger på ioniserede enoler, enaminer og visse  $\alpha$ -distoniske ioner kunnet udvise generende spinforurening.

**CBS-metoder.** Peterssons CBS-QB3 metode [2,4], der stiller nogenlunde samme ressourcekrav som G3(MP2) og giver resultater af nogenlunde samme kvalitet (dvs samme forventede overensstemmelse med eksperimentelt bestemte værdier), har løbende været anvendt i kontroløjemed. Her er den nyttig, idet der ved såvel strukturbestemmelse som energi-beregning anvendes andre metoder end ved en G3-type beregning.

### Anvendelse – de sædvanligvis benyttede metoder

**G3 og G3(MP2) beregninger.** De sammensatte metoder der hyppigst er blevet anvendt i de undersøgelser der indgår i dette arbejde er G3 og G3(MP2). Disse er dog blevet anvendt i lettere modificeret form, idet MP2-strukturbestemmelsen som hovedregel er blevet udført med et 6-31+G(d,p) basissæt fremfor med 6-31G(d). Modifikationen skyldes først og fremmest, at det ved undersøgelser af små aminers kationradikaler viste sig, at man ved strukturberegning med dette basissæt opnåede bedre overensstemmelse med de resultater der fremkom med større basissæt og med mere krævende metoder. Forskellene vedrørte først og fremmest hvorledes bindingerne på naboatomer (nabo til N) var orienteret i forhold til aminogruppens plan, hvilket antagelig skyldes at vekselvirkningen mellem den enkelt-besatte orbital på N og naboatomernes bindingselektroner beskrives bedre med det større basissæt. Den benyttede fremgangsmåde er i god overensstemmelse med lærebogsanbefalinger [30,31] og med praksis (se fx [32]), idet polarisationsfunktioner og diffuse funktioner forbedrer beskrivelsen af systemer med ikke-bindende elektroner og hydrogenbindinger, og dermed ofte er vigtige når kationradikalens struktur og reaktioner skal undersøges.

**G3//B3LYP beregninger.** Når G3-beregninger anvendes ved undersøgelse af reaktionsforløb er det, som omtalt ovenfor, en mulig kilde til fejl at der for reaktanter eller overgangstilstande kan være kendelig forskel på den struktur der findes med HF-beregninger og med MP2-beregninger. Dermed kan beregningen af vibrationsfrekvenser og dermed  $z_{pve}$  og  $C_p$  bygge på en anden molekylstruktur end energi-beregningerne. Problemet kan undgås ved at udføre også frekvensberegningerne med MP2-metoder (og ændre skaleringen). Alternativt

kan G3//B3LYP metoden benyttes, hvor alle beregninger udføres med udgangspunkt i den struktur der bestemmes med B3LYP/6-31G(d) optimering. Selv hvor strukturforskellene er betydelige er de beregnede nulpunktsvibrationsenergibidrag imidlertid som oftest ikke synderligt forskellige, og dermed giver en eventuel HF/MP2-strukturforskel tit ikke anledning til større uoverensstemmelse vedrørende G3 dannelsesvarmen.

Det er dog at foretrække at benytte samme struktur ved alle beregninger og at bestemme denne med DFT-metoder, idet DFT-strukturbestemmelse ofte er mere pålidelig end HF- eller MP2-bestemmelse for såvidt angår systemer med uparrede elektroner, og idet DFT-frekvenser ofte udviser bedre overensstemmelse med de eksperimentelt bestemte (og derfor skaleres med faktorer ganske tæt på 1). Disse overvejelser er imidlertid udtryk for bagklogskab; de fleste resultater der indgår i dette arbejde er opnået med sammensatte metoder i deres oprindelige udformning. I mange tilfælde er dog efterfølgende udført kontrolberegninger med de DFT-baserede metoder, og der er stort set altid rigtig god overensstemmelse.

**Forskelle.** Under arbejdet med de beregninger der indgår heri er der kun i meget få tilfælde fundet væsentlig forskel mellem G3 og G3//B3LYP dannelsesvarmer; de afviger i reglen mindre end 2 kJ mol<sup>-1</sup>. Det samme gælder G3(MP2) og G3(MP2)//B3LYP, hvorimod der er en lille men tilsyneladende systematisk forskel mellem G3 og G3(MP2) resultaterne; G3(MP2)-værdierne er gerne få kJ mol<sup>-1</sup> højere. Forskellen forekommer at være lidt større for N-holdige end for O-holdige forbindelser, hvorimod den synes at være nogenlunde den samme for ioner og neutrale molekyler. Oprindelsen til den systematiske afvigelse kendes ikke, og der er mig bekendt ingen andre der har været opmærksom på forholdet. De mest nærliggende årsager er antagelig ufuldkomnheder ved parametriseringen (dvs hlc-korrektionen) eller problemer ved udledning af dannelsesvarmer via atomiseringsenergier (se tidligere i dette kapitel). Er det sidste tilfældet kan der være tale om en systematisk (regne-)fejl fra min side.

Ved beregning på ion-molekyle komplekser og andre ladede addukter kan basisset superpositionsfejl (BSSE) indvirke på resultaterne [31,33]. Det er imidlertid uklart hvordan man bedst korrigerer herfor når beregningerne vedrører ioniske addukter med et vist mål af kovalent binding [34]. Den almindeligt anvendte fremgangsmåde til forsøg på



korrektion for BSSE, counterpoise-metoden, er kun taget i brug på systematisk måde ved undersøgelse af alkyllradikalers hydrogenbindinger (Kapitel 12).

**Konformere og andre nærtbelægtede forbindelser.** Tidsforbruget ved en fuld G3-beregning på fx en C<sub>6</sub>-amins kationradikal udgjorde med de computere der tidligere var til rådighed omkring 4 døgn. Dette var ikke i sig selv noget større problem, men gjorde det hensigtsmæssigt at benytte den mindre ressourcekrævende G3(MP2)-metode i de tilfælde hvor adskillige nærtbeslægtede systemer skulle sammenlignes, fx ved undersøgelser af forskellige konformere af samme molekyle. Det har vist sig at forskellen mellem G3-værdierne i sådanne tilfælde er ganske nøje den samme som forskellen mellem G3(MP2)-værdierne, og det er derfor tilstrækkeligt at bestemme energiforskellene med den simplificerede metode. Noget tilsvarende gør sig ikke med sikkerhed gældende generelt ved andre former for isomeri, og for de fleste molekyler (ioner) er der udført en fuld G3-beregning på molekylet, som oftest i den konformation der forventes at have lavest energi. G3(MP2) benyttes derefter til at undersøge de øvrige konformere.

**Overgangstilstande.** At finde de fleste af de overgangstilstande der er indgået i nærværende undersøgelser har været uproblematisk, i den forstand at reaktionen så at sige i sig selv angiver reaktionskoordinaten. Ved brydning af en CC-binding udgør CC-afstanden et fornuftigt mål for reaktionens fremadskriden; ved flytning af et hydrogenatom fra C til N vil såvel C-H afstanden som N-H afstanden kunne være et fornuftigt mål. Når overgangstilstanden skulle findes har den sædvanligvis benyttede fremgangsmåde været at foretage en række beregninger med trinvis variation af den pågældende variabel (reaktionskoordinaten). Derved lokaliseres et rimeligt udgangspunkt hvorudfra programmet (Gaussian i alle tilfælde) stort set altid kan finde overgangstilstanden, dvs bestemme strukturen og beregne vibrationsfrekvenserne. Herefter vil forskydningskoordinaterne for overgangstilstandens imaginære frekvens vise om (at) overgangstilstanden rent faktisk er en overgangstilstand for den rette proces. I tvivlstilfælde kan såkaldte IRC-beregninger udføres (IRC, intrinsic reaction coordinate), hvorved det undersøges om bevægelse langs reaktionskoordinaten fører til reaktionens begyndelses- hhv sluttetilstand. Dette er dog ikke gjort i større omfang.

**AIM og NBO.** I en del undersøgelser, især de der har med hydrogenbundne systemer at gøre, har det været hensigtsmæssigt at inddrage AIM og NBO beskrivelser af reaktanter og overgangstilstande. Denne ret begrænsede anvendelse er nærmere omtalt i Kapitel 12. Beregninger med AIM og NBO er udført med de faciliteter der er til rådighed i Gaussian. Der findes supplerende programmer, men dette er ikke søgt gjort tilgængeligt eller anvendt.

Tabel 14.1. Eksperimentelt bestemte og beregnede dannelsesvarmer for aminer, amin kationradikaler og ammoniumioner med op til 3 carbonatomer.<sup>a</sup>

Neutrale aminer <sup>b</sup>	litt	CBS-Q	CBS-QB3	G3	G3//B3LYP	G3(MP2)
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-23	-17	-20	-19	-19	-17
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-47	-44	-47	-48	-48	-46
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub>	-19	-12	-16	-15	-15	-12
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-70	-64	-66	-69	-68	-67
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub>	-84	-79	-82	-84	-84	-82
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	-46 <sup>c</sup>	-40	-43	-44	-44	-41
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-24	-22	-26	-25	-25	-22
Amin kationradikaler <sup>d</sup>						
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	842 <sup>e</sup>	858	855	855	854	859
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	807	815	812	812	813	816
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	776 <sup>e</sup>	794	791	792	791	796
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	777	781	780	778	779	783
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	758	769	768	765	766	769
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	740 <sup>e</sup>	755	753	751	752	756
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	731	740	736	737	736	742
Ammoniumioner <sup>d,g</sup>						
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	611	613	611	612	612	617
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	574	573	571	571	571	575
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	588	588	586	586	587	591
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	548	547	546	545	546	549
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	531	529	527	526	526	530
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	552	549	547	546	546	551
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	564	561	558	557	558	562

(a)  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 298 K; beregnede værdier gælder den mest stabile konformer.

(b) Litteraturværdier fra [35].

(c) Anslået værdi fra [24].

(d) Litteraturværdier fra [24].

(e) Litteraturværdi antagelig for lav [36].

(g) Litteraturværdierne for ammoniumioners dannelsesvarme (note c) er antagelig bestemt ud fra de neutrale molekylers  $\Delta H_f$  og protonaffinitet; imidlertid kan den anvendte PA-skala være forankret i en ukorrekt referenceværdi for NH<sub>3</sub>, så overensstemmelsen mellem de eksperimentelle og beregnede dannelsesvarmer er næppe helt så god som den kunne synes.

Tabel 14.2. Ammoniumioner, G3-dannelsesvarmer og Benson-type tilpasning<sup>a</sup>

	$\Delta H_f$	$\Delta\Delta H_f$		$\Delta H_f$	$\Delta\Delta H_f$
methyl	612	-1.1	ethyl	571	0.2
dimethyl	586	0.2	propyl	545	1.0
isopropyl	526	-0.5	ethyl-methyl	546	0.4
trimethyl	557	0.3	butyl	521	0.4
isobutyl	512	-2.2	sec-butyl	499	0.3
tertbutyl	478	-0.1	propyl-methyl	520	1.3
isopropyl-methyl	505	0.2	diethyl	506	0.7
ethyl-dimethyl	522	0.0	tetramethyl	527	0.6
pentyl	498	-0.1	isopentyl	492	-1.9
2methyl-butyl	488	0.5	2pentyl	474	0.7
3mesbu <sup>b</sup>	469	-2.5	3pentyl	473	0.2
tert-pentyl	455	0.1	neopentyl	473	-0.1
methyl-butyl	496	0.7	methyl-isobutyl	487	-1.9
methyl-sec-butyl	479	0.0	methyl-tert-butyl	462	0.0
ethyl-propyl	481	0.5	ethyl-isopropyl	466	-0.5
dimethyl-propyl	496	0.9	dimethyl-isopropyl	485	0.3
diethylmethyl	487	-0.2	trimethyl-ethyl	497	-0.2
hexyl	476	1.0	2hexyl	451	0.3
2methyl-pentyl	463	2.1	3methyl-pentyl	470	-0.0
isohexyl	469	-1.2	neohehexyl	454	1.0
3hexyl	448	0.6	2ethyl-butyl	465	1.3
methyl-pentyl	474	-0.8	methyl-2pentyl	454	-0.7
methyl-2methylbutyl	463	0.8	methyl-isopentyl	467	-1.6
methyl-neopentyl	449	-0.9	ethyl-butyl	457	-0.1
dipropyl	455	1.4	diisopropyl	424	0.3
dimethyl-butyl	473	-0.7	dimethyl-sec-butyl	458	1.1
triethyl	453	-1.5	trimethyl-propyl	473	-1.4
dimethyl-diethyl	465	1.0			

(a) G3 dannelsesvarme og forskel mellem G3-værdi og den der kan bestemmes ved Benson-tilpasning på samtlige G3-værdier; kJ mol<sup>-1</sup>; gruppeækvivalenter på næste side.

(b) 1,2-dimethylpropyl

## Standard gruppeækvivalenter

CH3C	-41.8	CH3N	-41.8	CH2CC	-20.9	CHCCC	-10.0
------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------

## Afledte gruppeækvivalenter

CCCC	-0.1	CH2NC	-39.8	CHNCC	-43.9	CNCCC	-49.4
NH3	652.8	NH2	669.7	NH	683.4	N	695.7

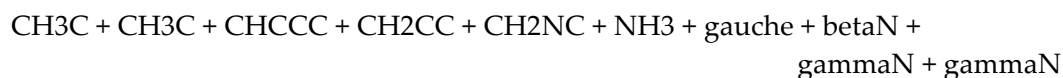
## Langvejskorrektioner

betaN	-4.1	gammaN	-3.7	deltaN	-2.4
gauche	3.0	Agauche	-1.2	gaucheN	4.6

Disse har samme funktion som de korrektioner der almindeligvis anvendes for at indregne fx *gauche* og *cis/trans* forhold. *Agauche* er en C/N *gauche* vekselvirkning, *gaucheN* er en C/C *gauche* vekselvirkning med aminogruppe mellem de to C-atomer, *betaN* er korrektion for hver substituent på det andet C-atom (regnet fra nitrogenatomet), *gammaN* korrektion for hver substituent på det tredje C, *deltaN* korrektion for hver substituent på det fjerde C-atom.

Betydning illustreret ved eksempler:

isopentylammonium ionen:



*N*-methyl-*sec*-butylammonium:



Benson gruppeækvivalenter er i princippet regnestørrelser, ikke talmæssige udtryk for konkrete fysiske egenskaber. Dog kan korrektioner der afspejler langvejsvekselvirkninger pege på bestemte forhold. Det ligger således lige for at tolke størrelsen på *Agauche* (ovenfor) som udtryk for at der er en stabiliserende 1,4-vekselvirkning mellem  $\text{CH}_2$  og  $\text{NH}_3^+$  i alifatiske ammoniumioner (se Kapitel 2), ikke en almindelig, destabiliserende ditto.

## Litteraturhenvisninger til Kapitel 14

- 1 (a) J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari og L. A. Curtiss, *Gaussian-1 theory. A general procedure for prediction of molecular energies*. J. Chem. Phys., **90**, 5622-29 (1989).  
 (b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks og J. A. Pople, *Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds*. J. Chem. Phys., **94**, 7221-30 (1991).  
 (c) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov og J. A. Pople, *Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms*. J. Chem. Phys., **109**, 7764-76 (1998).  
 (d) L. A. Curtiss, P. C. Redfern og K. Raghavachari, *Gaussian-4 theory*. J. Chem. Phys., **126**, 084108 (2007).
- 2 J. W. Ochterski, G. A. Petersson og J. A. Montgomery, *A complete basis set model chemistry. V. Extensions to six or more heavy atoms*. J. Chem. Phys., **104**, 2598-2619 (1996).
- 3 (a) L. A. Curtiss, K. Raghavachari og J. A. Pople, *Gaussian-2 theory using reduced Møller-Plesset orders*. J. Chem. Phys., **98**, 1293-98 (1993).  
 (b) L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov og J. A. Pople, *Gaussian-3 theory using reduced Møller-Plesset orders*. J. Chem. Phys., **110**, 4703-09 (1999).  
 (c) L. A. Curtiss, P. C. Redfern og K. Raghavachari, *Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory*. J. Chem. Phys., **127**, 124105 (2007).
- 4 J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski og G. A. Petersson, *A complete basis set model chemistry. Use of the minimum population localization method*. J. Chem. Phys., **112**, 6532-42 (2000).
- 5 A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay og J. Gauss, *W3 theory: robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range*. J. Chem. Phys., **120**, 4929-41 (2004).
- 6 B. Chan og L. Radom, *W2X and W3X-L: cost-effective approximations to W2 and W4 with kJ mol<sup>-1</sup> accuracy*. J. Chem. Theory Comput., **11**, 2109-19 (2015).
- 7 (a) J. W. Ochterski, G. A. Petersson og K. B. Wiberg, *A comparison of model chemistries*. J. Am. Chem. Soc., **117**, 11299-308 (1995).  
 (b) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern og J. A. Pople, *Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set*. J. Chem. Phys., **112**, 7374-83 (2000).  
 (c) L. A. Curtiss og K. Raghavachari, *Gaussian-3 and related methods for accurate thermochemistry*. Theor. Chem. Acta, **108**, 61-70 (2002).  
 (d) C. Y. Lin, J. L. Hodgson, M. Namazian og M. L. Coote, *Comparison of G3 and G4 theories for radical addition and abstraction reactions*. J. Phys. Chem. A, **113**, 3690-97 (2009).
- 8 (a) J. M. Simmie og K. P. Somers, *Benchmarking compound methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4, W1BD) against the active thermochemical tables: a litmus test for cost-effective molecular formation enthalpies*. J. Phys. Chem. A, **119**, 7235-46 (2015).  
 (b) K. P. Somers og J. M. Simmie, *Benchmarking compound methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4, W1BD) against the active thermochemical tables: formation enthalpies of radicals*. J. Phys. Chem. A, **119**, 8922-33 (2015).

- (c) J. M. Simmie, *A database of formation enthalpies of nitrogen species by compound methods (CBS-QB3, CBS-APNO, G3, G4)*. *J. Phys. Chem. A*, **119**, 10511-26 (2015).
- (d) J. M. Simmie og J. N. Sheahan, *Validation of a database of formation enthalpies and of mid-level model chemistries*. *J. Phys. Chem. A*, **120**, 7370-84 (2016).
- 9 S. Hammerum og T. I. Sølling, *The proton affinity of imines and the heats of formation of immonium ions investigated with composite ab initio methods*. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6002-9 (1999).
- 10 S. Hammerum, *Heats of formation of gas-phase ions calculated by composite ab initio procedures*. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **165**, 63-69 (1997).
- 11 S. Hammerum, *Heats of formation and proton affinities by the G3-method*. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 529-32 (1999).
- 12 B. Ruscic, *Active thermochemical tables (ATcT), the thermochemical network*. Tilgængelig på <http://atct.anl.gov>.
- 13 A. G. Baboul, L. A. Curtiss, P. C. Redfern og K. Raghavachari, *Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies*. *J. Chem. Phys.*, **110**, 7650-57 (1999).
- 14 J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski og G. A. Petersson, *A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies*. *J. Chem. Phys.*, **110**, 2822-27 (1999).
- 15 (a) P. R. Schreiner, *Relative energy computations with approximate density functional theory – a caveat!* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4217-19 (2007).
- (b) L. Goerigk og S. Grimme, *A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 6670-88 (2011).
- 16 (a) S. R. Jensen, S. Saha, J. A. Flores-Livas, W. Huhn, V. Blum, S. Goedecker og L. Frediani, *The elephant in the room of density functional theory calculations*. *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1449-57 (2017).
- (b) F. Jensen, *How large is the elephant in the density functional theory room?* *J. Phys. Chem. A*, **121**, 6104-07 (2017).
- 17 H. Kruse, L. Goerigk og S. Grimme, *Why the standard B3LYP/6-31G\* model chemistry should not be used in DFT calculations of molecular thermochemistry: understanding and correcting the problem*. *J. Org. Chem.*, **77**, 10824-34 (2012).
- 18 C. B. Nielsen and S. Hammerum, *Secondary kinetic deuterium isotope effects. The CC cleavage of labeled tetramethyl ethylenediamine radical cations – who gets to keep the electron?* *Int. J. Mass Spectrom.*, **413**, 92-96 (2017).
- 19 S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*. Wiley, New York 1976.
- 20 Webbook, <http://webbook.nist.com/chemistry>.
- 21 (a) S. W. Benson og J. H. Buss, *Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties*. *J. Chem. Phys.*, **29**, 546-72 (1958).
- (b) S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw og R. Walsh, *Additivity rules for the estimation of thermochemical properties*. *Chem. Rev.*, **69**, 279-324 (1969).
- (c) N. Cohen, *Thermochemistry of alkyl free radicals*. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5052-58 (1992).
- (d) N. Cohen og S. W. Benson, *Estimation of formation of organic compounds by additivity methods*. *Chem. Rev.*, **93**, 2419-38 (1993).

- (e) N. Cohen, *Revised group additivity values for enthalpies of formation of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **25**, 1411-81 (1996).
- (f) C. Aubry og J. L. Holmes, *Correlating thermochemical data for gas-phase ion thermochemistry*. Int. J. Mass Spectrom., **200**, 277-84 (2000).
- 22 (a) S. S. Kahn, X. Yu, J. R. Wade, R. D. Malmgren og L. J. Broadbelt, *Thermochemistry of radicals and molecules relevant to atmospheric chemistry: determination of group additivity values using G3//B3LYP theory*. J. Phys. Chem. A, **113**, 5176-94 (2009).
- (b) S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, V. Diky, C. D. Muzny, R. D. Chirico og M. Frenkel, *New group-contribution approach to thermochemical properties of organic compounds: hydrocarbons and oxygen-containing compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **42**, 033102 (2013).
- (c) J. P. P. Stewart, *Use of semi-empirical methods for detecting anomalies in reported enthalpies of formation of organic compounds*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **33**, 713-24 (2004).
- (d) W. S. Ohlinger, P. E. Klunzinger, B. J. Deppmeier og W. J. Hehre, *Efficient calculation of heats of formation*. J. Phys. Chem. A, **113**, 2165-75 (2009).
- (e) A. Ince, H.-H. Carstensen, M.-F. Reyniers og G. B. Martin, *First-principles based group additivity values for thermochemical properties of substituted aromatic compounds*. AIChE J., **61**, 3858-70 (2015).
- (f) P. D. Paraskevas, M. K. Sabbe, M.-F. Reyniers, G. B. Martin og N. G. Papayannakos, *Group additive kinetic modeling for carbon-centered radical addition to oxygenates and  $\beta$ -scission of oxygenates*. AIChE J., **62**, 802-14 (2016).
- (g) H. Wang og J. W. Bozzelli, *Thermochemical properties and bond dissociation energies for fluorinated methanol,  $\text{CH}_{3-x}\text{F}_x\text{OH}$ , and fluorinated methyl hydroperoxides,  $\text{CH}_{3-x}\text{F}_x\text{OOH}$ : group additivity*. J. Phys. Chem. A, **120**, 6998-7010 (2016).
- (h) P. D. Paraskevas, M. K. Sabbe, M.-F. Reyniers, N. G. Papayannakos og G. B. Martin, *Group additive kinetics for hydrogen transfer between oxygenates*. J. Phys. Chem. A, **119**, 6961-80 (2015).
- (i) P. L. Bhoorasingh og R. H. West, *Transition state geometry prediction using molecular group contributions*. Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 32173-82 (2015).
- (j) S. M. Burke, J. M. Simmie og J. M. Curran, *Critical evaluation of thermochemical properties of C-1-C-4 species: Updated group contributions to estimate thermochemical properties*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **44**, 013101 (2015).
- 23 (a) A. P. Scott og L. Radom, *Harmonic vibrational frequencies: an examination of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors*. J. Phys. Chem., **100**, 16502-13 (1996).
- (b) J. P. Merrick, D. Moran og L. Radom, *An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors*. J. Phys. Chem. A, **111**, 11683-700 (2007).
- (c) K. K. Irikura, R. D. Johnson og R. N. Kacker, *Uncertainties in scaling factors for ab initio vibrational frequencies*. J. Phys. Chem. A, **109**, 8430-37 (2005).
- (d) B. Chan og L. Radom, *Frequency scale factors for some double-hybrid density functional theory procedures: accurate thermochemical components for high-level composite protocols*. J. Chem. Theory. Comput., **12**, 3774-80 (2016).
- 24 S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin og W. G. Mallard, *Gas-phase ion and neutral thermochemistry*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **17** suppl. vol. 1 (1988).



- 25 A. Nicolaides, A. Rauk, M. N. Glukhovtsev og L. Radom, *Heats of formation from G2, G2(MP2), and G2(MP2,SVP) total energies*. J. Phys. Chem., **100**, 17460-64 (1996).
- 26 (a) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. B. Bailey, K. L. Churney og R. L. Nuttall, *The NBS tables of chemical thermodynamic properties*. J. Phys. Chem. Ref. Data, **11** suppl. vol. 2 (1982).
- (b) M. W. Chase, jr, *NIST-JANAF thermochemical tables*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 9 (1998).
- 27 Z. B. Macsić, B. Kovačević og R. Vianello, *Advances in determining absolute proton affinities of neutral organic molecules in the gas phase and their interpretation: a theoretical account*. Chem. Rev., **112**, 5240-70 (2012).
- 28 (a) E. S. E. van Beelen, T. A. Koblenz, S. Ingemann og S. Hammerum, *Experimental and theoretical evaluation of the proton affinities of furan, methylphenols and related anisoles*. J. Phys. Chem. A, **108**, 2787-93 (2004).
- (b) S. Kabila, E. S. E. van Beelen, S. Ingemann, L. Henriksen og S. Hammerum, *The proton affinities of saturated and unsaturated heterocyclic compounds*. Int. J. Mass Spectrom., **249**, 370-78 (2006).
- (c) B. Bogdanovich, D. van Duijn, S. Ingemann og S. Hammerum, *Protonation of fluorophenols and fluoroanisoles in the gas phase; experiments and theory*. Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 2904-10 (2002).
- (d) C. A. Deakyne, *Proton affinities and gas-phase basicities: theoretical methods and structural effects*. Int. J. Mass Spectrom., **227**, 601-16 (2003).
- 29 A. S. Menon, G. P. F. Wood, D. Moran og L. Radom, *Bond dissociation energies and radical stabilization energies: an assessment of contemporary theoretical procedures*. J. Phys. Chem. A, **111**, 13638-44 (2007).
- 30 J. B. Foresman og Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
- 31 F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, 1999.
- 32 F. Tureček og C. J. Cramer, *Thermochemistry of simple enols and enol cation radicals revisited. A G2(MP2) ab initio study*. J. Am. Chem. Soc., **117**, 12243-53 (1995).
- 33 C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*. Wiley, New York, 2002.
- 34 M. Masamura, *The effect of basis set superposition error on the convergence of interaction energies*. Theor. Chem. Acc., **106**, 301-13 (2001).
- 35 J. B. Pedley, R. D. Naylor og S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*. Chapman and Hall, London; 2. udg., 1986.
- 36 J. L. Holmes og C. Aubry, *Neutral and ion thermochemistry: its present status and significance*. Mass Spectrom. Rev., **28**, 694-700 (2009).