

Tartu Tartu Ülikool
Füüsika-keemiateaduskond
Keemilise füüsika instituut

Liitium-, naatrium- ja kaaliumkatiooni aluselised gaasifaasis.

Magistritöö

Töö teostaja: Mari-Liis Sults

Töö juhendaja: professor Peeter Burk,
keemiadoktor

Tartu 2007

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
METALLIKATIOONI KOMPLEKSID LEWISI ALUSTEGA.....	5
EKSPERIMENTAALSELT MÄÄRATUD ALUSELISUSTE ÜLEVAADE.....	6
ABSOLUUTSE ALUSELISUSE SKAALA KOOSTAMINE.....	9
LEWIS'I ALUSTE JA LEELISMETALLIKATIOONIDE VAHELISTE REAKTSIOONIDE ARVUTUSLIKUD UURIMUSED.....	14
ARVUTUSTE METOODIKA.....	16
TULEMUSED JA ARUTELU	
Aluselisused liitiumkaiooni suhtes.....	17
Aluselisused naatrium- ja kaaliumkatiooni suhtes.....	23
ABSOLUUTSE LIITIUMKATIOONI ALUSELISUSE SKAALA KOOSTAMINE.....	29
KOKKUVÕTE.....	34
KASUTATUD KIRJANDUS.....	35

SISSEJUHATUS

Nii neutraalsete kui ka anioonsete aluste gaasifaasilisi prootonafiinsusi on ulatuslikult uuritud. Saadud aluselise ja happelise skaalad on oluliselt mõjutanud füüsikalise orgaanilise keemia, mass-spektromeetria ja rea teiste keemia harude arengut. Samas on metalli-ioonide afiinsusi oluliselt vähem uuritud, kuigi huvi metalli-ioonide reaktsioonivõime vastu gaasifaasis on viimase paari aastakümne jooksul olnud suur.

Leelismetallide ionid olid esimesed metalli-ioonid, mille käitumist gaasifaasis uurima hakati. See on ka arusaadav, kui pidada silmas nende suhteliselt lihtsat genereerimist gaasifaasis. Samuti on leelismetalli-ioonide reaktsioonid gaasifaasis suhteliselt lihtsad võrreldes üleminekumetallide ionide reaktsioonidega: reeglina moodustavad leelismetalli-ioonid komplekse, mida võib vaadelda kui ühe või mitme ligandiga solvateeritud metalli-iooni.

Ab initio teoreetiliste meetoditega on võimalik arvutada liitiumi-, (LCB) naatriumi- (SCB) ja kaaliumikatioonide (PCB) aluselise väärtuseid ka molekulidele, mida ei ole eksperimentaalselt võimalik uurida. [1] Teoreetilised mudelid nagu Gaussian 1-3 ja Pople'i teooriad on võimelised ennustama neutraalsete molekulide ja ionide energiad nõnda nimetatud keemilise täpsuse piires (veega alla 2 kcal mol⁻¹). See omakorda muudab need meetodid eriti atraktiivseks termodünaamiliste suuruste (entalpiad, vabaenergiad) leidmisel. Alates 1990 aastatest on üha enam kasutatud tihedusfunktsionaali teooriat (DFT), kus arvutuste maht skaleerub süsteemi kasvades oluliselt soodsamalt (~M⁴ või soodsamalt, kus M on elektronide arv süsteemis) kui traditsionaalsete *ab initio* meetodite korral (skaleeruvus M⁵...M⁷). [2]

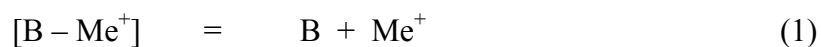
Leelismetallioonide komplekse on hea arvutuslikult uurida sellepärast, et paljude suurte molekulide struktuure ei ole võimalik eksperimentaalselt mõõta. Saades mingi korrapära väiksemate süsteemide eksperimentaalsete ning teoreetiliste väärtuste vahel, võib olla kindel ka suuremate molekulide korral saadud tulemuste tõepärasuses.

Käesolevas töös on uuritud erinevate arvutusmeetodite kasutatavust liitium -, naatrium- ja kaaliumioonide ning erinevate Lewis'i aluste vaheliste komplekierumis reaktsioonide

kirjeldamisel. Tulemuste ja arutelu esimeses osas on rea aluste aluselised arvutatud G2, G2(MP2), G3, CBS-QB3, DFT meetoditel. Kõigi LCB, SCB ja PCB kohta on teostatud regressioonianalüüs. Teises osas on üle vaadatud kõik Li⁺ ja Na⁺ kohta avaldatud suhtelised ja absoluutsed aluselised ning erinevate autorite poolt saadud absoluutsed LCB väärtused uuesti kooskõllaliselt üle arvutatud.

METALLIKATIOONI KOMPLEKSID LEWISI ALUSTEGA

Gaasifaasiline katiooni aluselisus (MeCB) on defineeritud metallikatiooni ja aluse vahelise kompleksi dissotsiatsiooni reaktsiooni (1) Gibbsi vabaenergiana, [3]



kus B on Lewisi alus ja Me^+ on metalli kation (käesolevas töös Li^+ , Na^+ või K^+). MeCB on põhimõtteliselt leitav tasakaalukonstandist [3],

$$\Delta G_{(1)} = - RT \ln K \quad (2)$$

kus R on universaalne gaasikonstant ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T on absoluutne temperatuur antud mõõtmisel ning K reaktsiooni (1) tasakaalukonstant. Vastava metallikatiooni (Li^+ , Na^+ , K^+) aluselisus (LCB, SCB või PCB) on seega defineeritud kui [3]

$$MeCB \equiv \Delta G_{(1)} \quad (3)$$

Sarnaselt MeCB-le on defineeritud metallikatiooni afiinsus gaasi faasis (MeCA), mis on reaktsiooni (1) entalpiamuutus, $MeCA \equiv - \Delta H_{Me^+}$. [3]

EKSPERIMENTAALSELT MÄÄRATUD ALUSELISUSTE ÜLEVAADE

Beauchamp et al. näitasid 1975 aastal, et liitumikatiooni reaktsioonil gaasifaasis 2-propüülkloriidiga saadakse segu Li^+ iooniga komplekseeritud HCl ja propeenist, mida saab kasutada gaasifaasiliste liitiumiooni allikatena erinevate aluste liitiumafiinsuste mõõtmiseks. [4] Samas olid naatriumkatiooni uuringud HPMS meetodil alanud juba enne 1970 aastat, mil Kebarle et al. uurisid Na^+ iooni komplekseerumist veega. [5] Kaaliumi iooni eksperimentaalsed uuringud said alguse 1976 aastal, mil Sunner et al uurisid tema komplekseerumisreaktsioonide termodünaamilisi konstante HPMS meetodiga. [6][7][8]

Liitium-, naatrium- ja kaaliumiooni afiinsuste mõõtmiseks on 30 aasta jooksul kasutatud mitmeid erinevaid meetodeid. Olulisemaid neist on olnud tasakaalulised uuringud, kas siisioon tsüklotron resonantsi (ICR) või kõrgrõhu mass spektromeetriaga (HPMS). Kasutamist on leidnud ka Cooki kineetiline meetod (*tandem* mass spektromeetris) ja CID (põrkest indutseeritud lagunemine) uuringutel. [2]

Eksperimentaalseid meetodeid võib eristada selle järgi, kas mõõdetakse absoluutseid aluselisusi (B-Me^+ kompleksi dissotsiatsiooni energiad) või suhtelisi aluselisusi (leelismetalli ühelt aluselt teisele ülekandmisreaktsiooni energiad). Kõigepealt vaatame meetodeid, mis annavad absoluutsed aluselisused.

Kõrgrõhu mass-spektromeetrias tekivad leelismetalli ioonid emissiooni tulemusena kiult, mis on kaetud leelismetellisoolaga. [9] Allikas sisaldab lisaks soolaga kaetud kiule 0,3-5 Torrises vahemikus gaasi. Gaasina võib kasutada aluse auru või segu puhvergaasist (CH_4) ja väiksest osast aluse aurust. Ioonid liiguvad elektrivälja toimet ülimadalal rõhul uuritavaid gaase sisaldavasse reaktsioonikambris, kust nad elektronmagnetvälja toimet juhatakse massi analüsaatorisse ning määratakse kindlaks ainete ionide jaotus massi ja laengu suhte järgi. [2] Jääv intensiivsuste suhe erinevate m/z suhtega ionide vahel on märk sellest, et reaktsioon on jõudnud tasakaaluolekuni. Intensiivsuste suhtest ja reaktsioonikambris oleva rõhu põhjal saab välja arvutada tasakaalukonstandi ja sellest

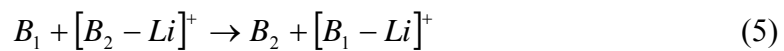
valemi 2 põhjal vabaenergia muudu. Kui muuta iooni allika temperatuuri siis vastava ühinemisreaktsiooni ΔH ja ΔS on leitavad sõltuvusest $K = f(T^{-1})$. [9]

$$\ln K = \ln \frac{I(B - Li^+)}{I(Li^+)} \frac{1}{P(B)} = -\frac{\Delta G^o}{RT} \cong -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (4)$$

Põrkest indutseeritud dissotsiatsiooni (CID) meetodi korral leelismetelli ionid reageerivad alusega ja seejärel saadud kompleks selekteeritakse teiste ionide hulgast välja, kiirendatakse kindla kineetilise energiani ja lastakse pörkuda inertgaasi (Xe) aatomitega. Põrke tulemusena tekkinud ionid analüüsitakse masside järgi. Erinevatele massidele vastavatest intensiivsuste muutustest sõltuvalt kompleksi kiirusest leitakse kineetiline energia, millest alates algab ionide dissotsiatsioon. Viimasest omakorda saadakse aluse ja leelismetelli katiooni vahelise sideme katkemise entalpiamuut. [10]

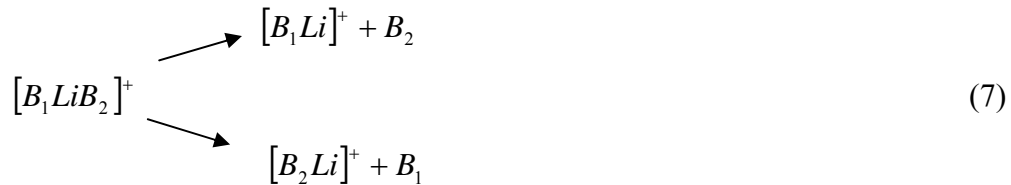
Enamus teadaolevaid leelismetellikatiooni aluselisi on mõõdetud suhtelist aluselisisust andvate meetoditega. Ioonsüklotron resonantsiga on mõõdetud ilmselt suurim osa teadaolevaid suhtelisi LCB-sid. Metallikatioonid genereeritakse analoogiliselt eelpool toodud HPMS-ga. Freiser et al. genereerisid ICR raku atomaarseid metalli katioone ka otsese metalli laserablatsiooni tulemusena. [9]

ICR põhineb osakeste liikumisel perpendikulaarses kombinatsioonis tugevas magnetväljas, kuid nõrgas elektriväljas. [9] Meetodi puhul liiguvad ionid ringorbiidil vastavas väljas, mille jooksulioon-molekul reaktsioonidel on madalatel rõhkudel (10^{-7} - 10^{-5} Torri) piisavalt aega jõudmaks tasakaaluolekuni. Mõõtmise põhineb metalli katiooni ülekandel kahe neutraalse aluse B_1 ja B_2 vahel. Mõõdetakse ionide intensiivsusi ning aluste osarõhke, [2] mille tulemusena määratakse valemi 6 põhjal reaktsiooni 5 tasakaalukonstant – K_2 .



$$K_2 = \frac{I(B_1 - Li^+) P(B_2)}{I(B_2 - Li^+) P(B_1)} \quad (6)$$

Cooki meetodit ehk kineetilist meetodit on eelistatult kasutatud prootoni ülekande reaktsioonide termodünaamiliste suuruste määramisel, kuid hiljuti on seda rakendatud ka metalli kationide aluseliste uurimisel. [2] Selle meetodi korral dissotsieerub heterodimeer, mis koosneb leelismetelli katioonist ja kahest neutraalsest alusest. Leelismetelli katioon genereeritakse laseri ablatsiooni tulemusena näiteks liitium bensoadi tabletist. Tekkinud Li^+ reageerib 1-2 sekundi jooksul staatilisel rõhul aluste B_1 ja B_2 seguga. Tekib mitmete erinevate saadustega – $B_1\text{Li}^+$, $B_2\text{Li}^+$, $[\text{B}_1\text{LiB}_1]^+$, $[\text{B}_2\text{LiB}_2]^+$ ja $[\text{B}_1\text{LiB}_2]^+$. Eksperimendi edasiseks teostamiseks eraldatakse mass-spektromeetriselt huvipakkuv ($[\text{B}_1\text{LiB}_2]^+$) katioon. [11]



Peale vastava katiooni heterodimeeri eraldamist lastakse tal põrkuda neutraalsete inertgaasi molekulidega ning mõõdetakse vasatvate reaktsioonide kiiruskonstandite suhe (k_1/k_2 vastab ioonide $B_1\text{Li}^+$ ja $B_2\text{Li}^+$ intensiivsuste suhtele), millest saab arvutada aluse B_2 LCB aluse B_1 suhtes. [11]

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \frac{I(\text{B}_1\text{Li}^+)}{I(\text{B}_2\text{Li}^+)} \cong - \frac{\Delta\text{LCB}}{RT_{\text{eff}}} \quad (8)$$

Cooki kineetilist meetodit on kasutatud eelkõige aminohapete ja nukleiinhapete MeCB määramiseks. [12]

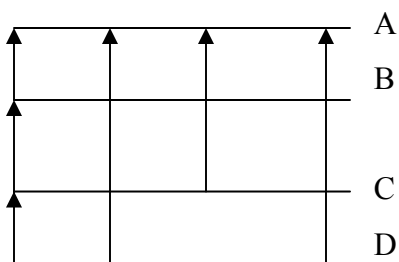
ABSOLUUTSE ALUSELISUSE SKAALA KOOSTAMINE

Aluselisuse skaala põhineb nõnda nimetatud termokeemilise redeli ehitamisel. Skaalalt on mugav kasutada keemilistes analüüsidest ning sarnaste omadustega süsteemide modelleerimisel. Samas on nad aga ka heaks võrdluseks edasisteks eksperimentaalseteks ja teoreetilisteks uuringuteks. [13]

Termokeemiliste redelite kasutamine gaasifaasis põhineb mitmekordsete tasakaalukonstandite kattumise määramisel. Kui iooni Z^\pm transporditakse kahe ühendi, A ja B, vahel, siis tasakaalulist reaktsiooni saab väljendada järgnevalt [9]



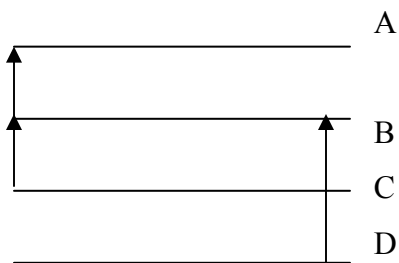
Viies läbi mitmeid reaktsioone, mille jooksul erinevaid uuritavaid ühendeid võivad tasakaalus olla madalamat kui ka kõrgemat aluselisust omava võrdlusühenditega (mille aluselisused on teada), siis selliste reaktsioonide tulemuste võrdluse tulemusena saadakse termokeemiline redel. Redeli väärtused võivad olla antud nii entalpia kui ka vabaenergia muutudena. Selgitusena käsitletavas varaindis on tegemist kuue mõõtmisega, mis on teostatud nelja (A, B, C, D) erineva ühendi vahel. Üks ühend võetakse alati referentsiks ehk siis skaala ankurdatakse ühe kindla väärtusega. Selle tulemusena on kõikide tabelis olevate ühendite aluselisused taandatavad suhteliseks aluselisuseks referentsi suhtes. Näites kasutatakse ühendit A referentsina seega on kõik ülejäänud väärtused esitatud A suhtes. [9]



Joonis 1 Termokeemilise redeli koostamine. [9]

Ideaalse termodünaamilise redeliga on tegu juhul, kui üks redeli tase on ühendatud võimalikult paljude teiste tasemetega. See aga muutub omakorda võimatuks tasakaalukonstandi mõõtmistulemuste täpsuste kohapealt. Praktikas on kõige usaldusväärsemad tasakaalukonstandi tulemused suurusjärguga kuni 10^3 . Sellest tulenevalt on vabaenergia muuduks maksimaalse „astmena” termokeemilisel redelil 4 kcal/mol (298 K juures). Üldjuhul on redeli lülide vaheline ühendus minimaalne ning on märgata tendentsi, et mida pikem on termokeemiline redel, seda vähem ühte lõiku ühendavaid mõõtmisi on teostatud. [9]

Termokeemilise redeli usaldusväärsust vähendavad “rippuvad” (pendant) ja “siduv” (fusion) väärtused. Rippuvat väärtust omavaks nimetatakse ühendit, mis on seotud termokeemilise redeliga ainult ühe väärtusega. Siduvat väärtust omavaks nimetatakse ühendit, mis on seotud endast madalamat ja kõrgemat aluselisust omavate ühenditega, kuid millest madalamat aluselisust omavad ühendid pole seotud kõrgemat aluselisust omavatega. Need kaks väärtust vähendavad kogu termokeemilise redeli ning ka individuaalsete väärtuste usaldusväärsust. [9] Eelnevat on selgitatud joonisel 2, kus rippuva väärtusega on ühendid A, C ja D ning siduva väärtusega ühend B.



Joonis 2. Rippuvate (A, C, D) ja siduva (B) väärtuste selgitus.

Termokeemiline redel pannakse kokku suhtelistest aluselisustest ning seejärel teostatakse kõigi väärtuste analüüs ning koostatakse ühtne kooskõlaline suhteliste termodünaamiliste suuruste skaala. Kui soovitakse saada absoluutsete väärtuste skaalat, peab vastava skaala vähemalt ühel ühendi olema vähemalt üks võimalus mõnel teisel viisil erinevate reaktsioonide kaudu saadud absoluutne termodünaamiline suurus. Viimast on aga tihti

raske hankida ning seepärast on igati õigustatud pidev skaalade täiustamine ning ümberarvutamine. [9]

Esimese LCB skaala, mis sisaldas kümmet ühendit, on avaldatud 1978. aastal Beauchampi poolt ja katab LCB vahemikku 24,7 – 32,1 kcal mol⁻¹ kohta. Taft et. al. avaldasid 1990. aastal laialt kasutatud LCB skaala (põhinedes Beauchampi skaalale) 110 ühendi kohta LCB vahemikus 23,2 – 46,9 kcal mol⁻¹. 1997 aastal töid Rodgers ja Armentrout esile süstemaatilise vea Taft et al. avaldatud absoluutsete aluselisuste väärtustes. Nad väitsid, et viga oli seotud LCB skaala ankurdamise protsessiga. Nimelt Taft et al. poolt määratud suhtelised aluselisused vastasid eksperimendile, mis viidi läbi temperatuuril 373 K, skaala aga ankurdati 298 K juures mõõdetud LCB väärtustega. Woodini ja Beauchampi LCB skaala põhines omakorda Dzidic'i ja Kebarbel'i poolt avaldatud vee molekuli Li⁺-ga komplekseerumise vabaenergiatel. Viimast ei olnud aga otseselt mõõdetud, vaid ekstrapoleeritud (H₂O)_n/Li⁺ (n=2...6) klastrite dehüdratatsiooni vabaenergia mõõtmiste tulemustest. [3] Rodgers ja Armentrout mõõtsid otseselt ka H₂O/Li⁺ seoseenergiat ning leidsid, et Dzidic'i ja Kebarbel'i ekstrapoleeritud väärtus oli ülehinnatud. [12]

Sellest tulenevalt on Burk et. al. poolt 2000 aastal avaldanud uuesti ankurdatud ja ka laiendatud aluselisuste skaala, mis sisaldab 205 alust ning katab LCB vahemiku 17,9 – 47,5 kcal mol⁻¹. Ka see LCB skaala on ankurdatud H₂O väärtusega, kasutatud on Rodgers ja Armentrouti poolt mõõdetud LCA väärtusel põhinevat väärtust, kuna ühtegi otseselt mõõdetud LCB väärtust pole. [3]

Esimesed naatriumiooni absoluutsete aluselisuste skaala pani kokku Hoyau et al. 1999 aastal. Vaatluse alla oli võetud nelikümmend erinevaid funktsionaalrühmi sisaldavaid väikesed molekulid. Skaalal kaeti aluselisuste vahemik 6.9 – 47.4 kcal mol⁻¹. Katsed viidi läbi HPMS meetodil ning teoreetilised arvutused viidi läbi HF/6-31G* ja MP2/6-31+G* tasemel. Süstemaatiline eksperimentaalsete ja arvutuslike afiinsuste hindamine näitab, et suur osa nendest väärtustest vajavad üle vaatamist. [14] 2001 aastal mõõtsid McMahan ja Ohanessian need tulemused üle FT-ICR meetodil, avaldades ka suhteliste aluselisuste skaala. Vaatluse all olid samad ühendid, mis eelnevas töös. Aluselisuse skaala ankurdati

metüülamiiniga, mis oli mõõdetud eelnevalt HPMS meetodil. 1999 aasta töös vaadeldi ankrutena veel vett, metanooli ja atsetooni. Metüülamiini kasuks otsustati kuna teoreetilised ja eksperimentaalsed tulemused olid heas kooskõlas. [15]

Amicangelo ja Armentrout koostasid naatriumi absoluutse aluselise skaala 15 ühendile vahemikus 15.6 – 19 kcal mol⁻¹. Esmalt koostati skaala kasutades CID metoodikat [16], kuna need tulemused ei olnud võrreldavad McMahoni ja Ohanessiani skaalaga siis paari aasta pärast korrati eksperimenti kasutades GIBMS meetodit [15]. Uue skaala koostamise põhjuseks olid suured erinevused vee ja benseeni SCB-des, mis erinesid FT-ICR ja CID järgi teinutesises 3.3 kcal mol⁻¹. HPMS teel on saadud naatriumi seostumisenergia benseeniga tugevam kui veega. CID tulemused näitavad vastupidist ning teoreetiliste arvutuste põhjal on benseeni ja vee seostumine naatriumiga suhteliselt sarnase energia väärtusega. Tulemusena saavutati hea kooskõla FT-ICR eksperimendiga, erinevusega ±0.6 kcal mol⁻¹ kohta. Sama eesmärgiga arvutasid ka Rodgers ja Armentrout 2000 aastal üle FT-ICR meetodil avaldatud skaala. Skaala koostati 19 alusest vahemikus 11 – 30.7 kcal mol⁻¹. Avaldati ainult CID meetodil saadud absoluutsed aluselised. Arvutused teostati MP2(full)/6-31G* tasemel. [17]

2004 aastal avaldas Tsang aluselise skaala naatriumi ja kaaliumi kationide komplekseerumise kohta amiinidega. Eksperimentaalsed tulemused saadi CID meetodil ja teoreetilised väärtused arvutati G2(MP2,SVP) tasemel. Avaldati suhteliste aluseliste skaala nii naatriumi kui ka kaaliumi katiooni seostumisest kuue amiiniga. Kooskõla eksperimendi ja arvutuste vahel oli hea. Naatriumi skaala oli koostatud vahemikus 33.01 – 38.7 kcal mol⁻¹. [18]

2001 esimesel aastal täiendas SCB skaalat 30 orgaanilise molekuli aluseliste teoreetilise arvutustega Petrie. Arvutused viidi läbi kõrgatsemelistel CPd-G2thaw ja c-SLW3 meetoditel. Teoreetilised väärtused on eksperimentaalsetest süstemaatiliselt 0.67 ± 0.31 kcal mol⁻¹ suuremad. Samas on väärtused 0.48 kuni 0.72 kcal mol⁻¹ madalamad, kui varasemad arvutuslikult saadud väärtused. Teoreetilisi väärtusi võrreldi FT-ICR [19] tulemustega. Skaala koostati vahemikus 0.67 – 46.5 kcal mol⁻¹. [20] Bloomfield, Petrie et al on 2006 aastal arvutanud üle eelneva töö ja lisanud sinna 97 molekuli arvutatud

naatriumkatiooni aluselisused. Arvutused on teostatud kõrgatsemelise CP-dG2thaw meetodiga. Tulemused on heas kooskõlas eksperimendiga ning seetõttu lisati skaalasse veel uued arvutatud ligandid, mille kohta puuduvad eksperimentaalsed väärtused. Selle töö eesmärgiks oli ka uurida ja paigutada skaalasse just need orgaanilised molekulid, millel puuduvad eksperimentaalsed väärtused. [21]

2003 aastal Kish et al ja 2007 aastal Wang et al uurisid eksperimentaalselt ja teoreetiliselt naatriumi afiinsusi tavaliste aminohapete [22] ning di-, tri- ja tetrapeptiididega [23]. Kasutati kineetilist analüüsimeetodit ning koostati aluselisuse skaala. Aminohapete korral oli skaala koostatud vahemikus 38.5 – 53.8 kcal mol⁻¹, vaatluse all oli 15 aminohapet ja suhteline skaala ankurdati glütsiiniga. [22] Peptiidide skaala koostati vahemikus 12-62 kcal mol⁻¹ ning vaatluse all oli 20 peptiidid. Teoreetilised arvutused viidi läbi MP2(full)/6-311+G* meetodil. Teoreetilised väärtused olid heas kooskõlas eelnevate eksperimentaalsete väärtustega. [23]

LEWIS'I ALUSTE JA LEELISMETALLIKATIOONIDE VAHELISTE REAKTSIOONIDE ARVUTUSLIKUD UURIMUSED

Kirjandusest on leida palju artikleid, kus erinevate kvantkeemiliste ja DFT arvutustega on uuritud Lewis'i aluste ja erinevate leelismetallikatioonide vaheliste reaktsioonide energeetikat ja komplekside struktuure. [24 - 31] Tavaliselt on sellised uurimused pühendatud väikesele hulga sarnase struktuuriga alustele ja seetõttu pole nende baasil võimalik hinnata erinevate arvutusmeetodite laiemat kasutatavust erinevate Lewis'i aluste leelismetalli aluseliste või afiinsuste leidmiseks. Edasi annan ülevaate artiklitest, kus arvutusmeetodeid on kalibreeritud suhteliselt suurema hulga eksperimentaalsete väärtustega.

Burk ja kaasautorid on uurinud G2, G2(MP2) ja B3LYP/6-311+G** arvutusmeetodite rakendatavust LCB-de arvutamiseks. [3] Baseerudes 37-le kogu LCB skaalat hõlmavale ühendile arvutatud väärtusest järeldati, et G2 ja G2(MP2) meetodid on piisava (keskmine absoluutne viga 0.9 kcal/mol) ja sarnase täpsusega, seega on mõistlik LCB arvutamiseks kasutada oluliselt kiiremat G2(MP2) meetodit. Sarnasele järeldusele naatriumkatiooni aluseliste ennustamise kohta jõudis ka Remko. [32] DFT arvutuste korral (arvutati 63 aluse LCB-d) oli Burgi töö järgi viga mõnevõrra suurem (keskmine absoluutne viga 3.5 kcal/mol). Oluliseks tähelepanekuks oli ka arvutustulemuste oluliselt suurem lahknemine (kõigi kasutatud meetodite puhul) LCB väärtustel üle 36 kcal/mol.

Hea kokulangevus eksperimentaalsete (HPMS) ja arvutuslike (MP2/6-311+G(2d,2p)/6-31G(d)) SCB tulemuste vahel sai ka Hoyau 27 aluse SCB-de jaoks. [14] Sarnasele tulemusele jõudsid ka Rodgers ja Armentrout kasutades MP2(full)/6-311G(d) arvutusi. [33] McMahon ja Ohanessian esitasid 2000 aastal ulatusliku naatriumiooni afiinsuste skaala 50 aluse jaoks vahemikus 6-45 kcal/mol. Näidati, et MP2/6-31G* meetodil arvutatud SCB-d on heas kooskõlas eksperimentaalsete (FT-ICR) väärtustega. Petrie arvutas 38 molekuli SCB väärtused kasutades CPd-G2thaw ja c-SLW3 meetodeid ning leidis, et arvutuslikud väärtused on süstemaatiliselt 0.5 – 1.0 kcal/mol suuremad

eksperimentaalsetest [20]. Bloomfield kaasautotitga kasutasid CP-dG2thaw meetodit 22 molekuli SCB arvutamiseks ja saavutasid eksperimendiga hea kooskõla (keskmine viga 0.3 kcal/mol). [21]

Siu, Ma ja Tsang uurisid baasi superpositsiooni vea mõju G2 ja G3 meetoditel arvutatud LCB, SCB ja PCB väärtustele, alustena vaadeldi lihtsamaid alkohole ja amiine. Leiti, et BSSE korrigeerimise standardmeetod ei paranda, vaid hoopis halvendab kokkulangevust eksperimentaalsete aluselisetega. Soovitati BSSE korrigeerimiseks kasutada modifitseeritud korrektsiooni skeemi, mis annab oluliselt paremaid tulemusi. [34]

2004 aastal uuris Tsang kaasautoritega amiidide naatrium ja kaalium katiooni afiinsuseid eksperimentaalselt ja G2(MP2,SVP) arvutustega. Eksperimentaalsed ja arvutatud (nii suhtelised kui absoluutsed) aluselised olid omavahel heas kooksõlas. [35]

Lau ja kaastöötajad võrdlesid 70 aluse arvutatud (B3LYP/6-311+G(3df,2p)) ja eksperimentaalseid kaaliumkatiooni afiinsusi ning said hea kokkulangevuse (keskmine viga 1.1 kcal/mol). [36]

Ma et al. soovitasid oma 2000 aasta artiklis kasutada kaaliumialuseliste arvutamiseks kasutada meetodeid, kus tüve (s.t. korrelatsioonis mitteosalevate elektronide) maht oleks väiksam kui tavakasutuses olevates meetodites. [37]

Viimasel ajal on avaldatud palju teoreetilisi tulemusi Na⁺ ja K⁺ interaktsioonidest aminohapete ja peptiididega. Kish et al uurisid 2003 aastal CID meetodiga erinevaid aminohappeid, määrati ka suhtelised naatriumkatiooni afiinsused Cook'i kineetilise meetodiga. Võrdluseks arvutati SCB-d ka MP2(full)/6-31G* meetodil. [38] Gapeev on teinud sarnase uurimistöö aminohapete naatriumkatiooni afiinsuse skaala kohta ja leidnud, et skaala ankurdamine glütsiini SCB väärtuse kaudu on küsitav. [39] 2002 aastal uurisid Wong et al kaaliumi interaktsioone kahe dipeptiidiga ja vastavate komplekside struktuure. Arvutustes kasutati DFT B3LYP/6-31G* meetodit. [40]

ARVUTUSTE METOODIKA

Arvutused viidi läbi kasutades tihedusfunktsionaalteooria B3LYP meetodit kasutades 6-311+G** [41] baasi ja ab initio G2, [42] G2(MP2), [43] G3 [44] ja CBS-QB3 [45] arvutusmetoodikaid. Arvutused viidi läbi programmipaketiga Gaussian03. [46] PCB arvutuste korral G3 arvutusi ei teostatud, kuna neile meetoditel pole kaalumi jaoks baasi. Samaselt ei teostatud ka CBS-QB3 arvutusi SCB ja PCB jaoks, kuna need meetodid ei võimaldanud arvutada naatrium ja kaaliumkatiooni energiad.

Lewis'i aluste ja nende kompleksid leelimetallikatioonidega optimiseeriti ning teostati sagedusarvutused. Kõikidel juhtudel leiti tõelised miinimumid (imaginaarsete sageduste arv, $N_{\text{Imag}}=0$). Arvutatud sagedusi kasutati entalpiate ja vabaenergiate arvutamiseks 298,15 K juures.

Lewis'i aluse metallikatiooni aluselisisus (MeCB) arvutati järgmisest valemist

$$\text{MeCB} = G(\text{BMe}^+) - G(\text{B}) - G(\text{Me}^+),$$

kus $G(\text{Bme}^+)$, $G(\text{B})$ ja $G(\text{Me}^+)$ on vastavalt kompleksi, aluse ja metallikatiooni arvutatud vabaenergiad.

TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös arvutati välja 29 erineva ühendi aluselisused Li^+ ja Na^+ katiooni ja 21 ühendi aluselisused K^+ katiooni suhtes. Ühendid esindavad erinevaid aineklasse (amiinid, Lewise alused, alkoholid jne), mille aluselisused katavad võimalikult laia vahemikku aluselisuste skaaladel. Valikut piiras omakorda eksperimentaalsete väärtuste olemasolev valik.

Töös arvatud ja eksperimentaalsed tulemused on kokku võetud kolmes tabelis. Tabelis I on avaldatud Li^+ arvatud (DFT, G2, G2(MP2), G3, CBS-QB3) ja eksperimentaalsed. Tabelis II on avaldatud Na^+ arvatud (DFT, G2, G2(MP2) ja G3) ja eksperimentaalsed tulemused ning Tabelis III on K^+ arvatud (DFT, G2 ja G2(MP2)) ja eksperimentaalsed tulemused. Kõigi meetoditega arvatud ja eksperimentaalsete aluselisustega teostati regressioonanalüüs, mille sirgete võrrandid ja korrelatsioonikoefitsientide ruudud on kirjas vastavalt Tabelis IV.

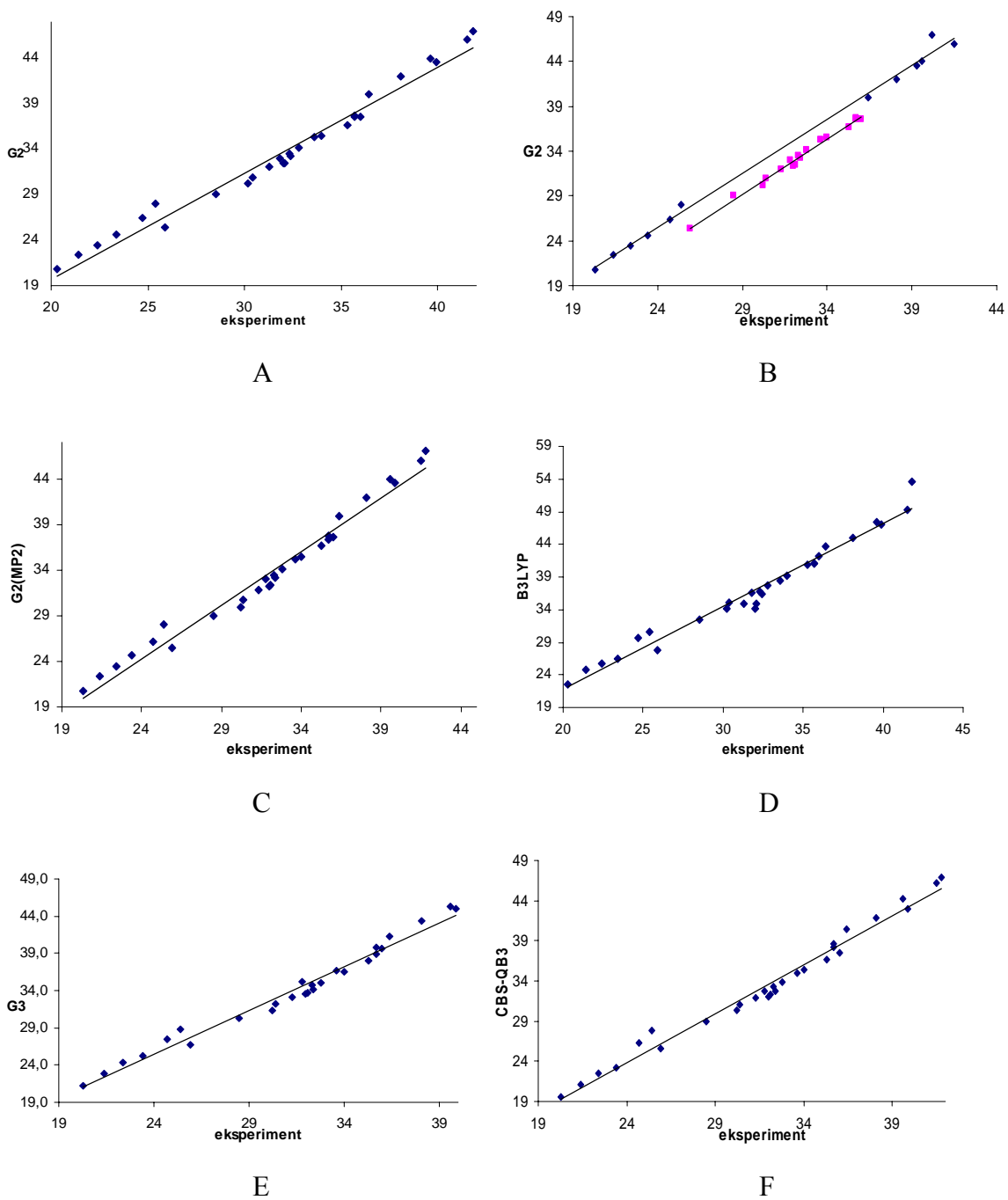
Aluselisused liitiumkatiooni suhtes

G2 meetodiga arvatud komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on hea (Tabel IV, $R^2=0,977$). Regressioonsirge tõus ($a = 1,16$) ja telglõik ($b = -3,6$) on kaugel ideaalsetest (1 ja 0). Kõik G2 meetodiga arvatud LCB-d on eksperimentaalsetest väärtustest hinnatud keskmiselt $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ kohta kõrgemaks.

Jättes regressioonist välja üle 36 kcal mol^{-1} olevate ühendite aluselisused, mis selgelt kalduvad kõrvale regressioonsirgest (Joonis 1, graafik A), korrelatsioon paraneb ($R^2=0,981$) ning ka regressioonsirge tõus ($a = 1,028$) ja telglõik ($b=0,22$) lähenevad oma ideaalsele väärtustele (1 ja 0).

Tabel I. Eri meetoditega arvatud liitiumkatiooni aluselised (LCB_{meetod}), vastavad eksperimentaalsed väärtused (LCB_{exp}) ja erinevus arvatud ja eksperimentaalselt leitud LCB vahel ($\Delta LCB_{meetod}=LCB_{meetod}-LCB_{exp}$). Kõik väärtused on antud kcal mol⁻¹.

	Alus	LCB_{exp}	LCB_{G2}	ΔLCB	$LCB_{G2(MP2)}$	ΔLCB	LCB_{G3}	ΔLCB	LCB_{B3LYP}	ΔLCB	$LCB_{CBS-OB3}$	ΔLCB
1	CH ₃ SH	20,3	20,8	0,5	20,8	0,5	21,3	1,0	22,5	2,2	19,6	0,7
2	CH ₃ CH ₂ SH	21,4	22,4	1	22,4	1	22,9	1,5	24,8	3,4	21,1	0,3
3	i-CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	22,4	23,5	1,1	23,5	1,1	24,4	2,0	25,8	3,4	22,5	0,1
4	(CH ₃) ₂ S	23,4	24,6	1,2	24,6	1,2	25,2	1,8	26,5	3,1	23,2	0,2
5	H ₂ O	24,7	26,4	1,7	26,1	1,4	27,4	2,7	29,7	5	26,3	1,6
6	H ₂ CO	25,4	28	2,6	28	2,6	28,8	3,4	30,6	5,2	27,8	2,4
7	HCN	25,9	25,4	-1	25,5	-0,4	26,7	0,8	27,7	1,8	25,6	0,3
8	CH ₃ OH	28,5	29,1	0,6	29	0,5	30,4	1,9	32,4	3,9	29	0,5
9	NH ₃	30,2	30,2	0	29,9	-0,3	31,4	1,2	34,2	4	30,3	0,1
10	CH ₃ CH ₂ OH	30,4	30,9	0,5	30,8	0,4	32,2	1,8	35	4,6	31	0,6
11	CH ₃ NH ₂	31,3	32	0,7	31,8	0,5	33,1	1,8	34,8	3,5	31,9	0,6
12	CH ₃ CHO	31,8	33	1,2	33	1,2	35,1	3,3	36,5	4,7	32,8	1
13	(CH ₃) ₃ N	32	32,4	0,4	32,2	0,2	33,5	1,5	34,1	2,1	32	0
14	(CH ₃) ₂ NH	32,1	32,5	0,4	32,3	0,2	33,7	1,6	34,8	2,7	32,3	0,2
15	i-CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	32,3	33,5	1,2	33,4	1,1	34,8	2,5	36,8	4,5	33,3	1
16	HCO ₂ CH ₃	32,4	33,2	0,8	33,2	0,8	34,2	1,8	36,3	3,9	32,8	0,4
17	CH ₃ CH ₂ CHO	32,8	34,1	1,3	34,1	1,3	35,1	2,3	37,6	4,8	33,9	1,1
18	PÜRASOOL	33,6	35,3	1,7	35,2	1,6	36,7	3,1	38,5	4,9	35	1,4
19	CH ₃ CN	34	35,5	1,5	35,5	1,5	36,6	2,6	39,2	5,2	35,4	1,4
20	(CH ₃) ₂ CO	35,3	36,7	1,4	36,7	1,4	38,0	2,7	40,9	5,6	36,7	1,4
21	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	35,7	37,7	2	37,7	2	39,7	4,0	41	5,3	38,6	2,9
22	4-CH ₃ pürasool	35,7	37,5	1,8	37,4	1,7	38,9	3,2	41	5,3	38,2	2,5
23	HCONH ₂	36,4	40	3,6	39,9	3,5	41,3	4,9	43,7	7,3	40,5	4,1
24	CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	36	37,6	1,6	37,6	1,6	39,7	3,7	42,1	6,1	37,5	1,5
25	IMIDASOOL	38,1	42	3,9	41,9	3,8	43,4	5,3	45	6,9	41,9	3,8
26	CH ₃ CONH ₂	39,3	43,5	4,2	43,5	4,2	45,0	5,7	47	7,7	43	3,7
27	HCONCH ₃	39,6	44	4,4	44	4,4	45,3	5,7	47,4	7,8	44,2	4,6
28	(CH ₃) ₂ SO	40,2	47	6,8	47,1	6,9	48,0	7,8	53,6	13	46,9	6,7
29	HCON(CH ₃) ₂	41,5	46	4,5	46	4,5	47,5	6,0	49,2	7,7	46,2	4,7
	Keskmine absoluutne viga			1,5		1,44		2,74		4,6		1,6



Joonis 1. Kujutatud eksperimentaalsed ja G2/6-311+G** (A), G2(MP2)/6-311+G** (C), B3LYP/6-311+G** (D), G3 (E), CBS-QB3 (F) meetodiga arvatud ühendite aluselisuste (kcal mol^{-1}) korrelatsioon. Graafikul (B) on esitatud kaks G2 meetodiga saadud selgelt eristuvat punktide rühma, millele teostati eraldi statistiline analüüs.

Jooniselt 1 graafikult A on selgelt eristatavad kaks punktide rühma, millest saab läbi panna kaks eraldiseisvat regressioonisirget. Seega otsustati käesolevad andmed jagada kaheks (joonis 1, graafik B) ning võrrelda statistiliste meetoditega vastavate regressioonisirgete omavahelist sobivust.

Sirgete võrdlemist teostatakse mitmes etapis. Võrreldakse dispersioone, tõuse ja vabaliikmeid. Esmalt püstitatakse hüpotees (H_1), et mõlemate sirgete dispersioonid ei erine oluliselt. Olulisuse määrab Fisher'i jaotuse 10 % usaldusnivoo γ täiendkvantiil, milleks antud katseseeriade (n_1, n_2) [47] juures tuleb $F_{\gamma/2}(n_1-2, n_2-2) = 2,6$. Katseandmete põhjal arvutatav F_x (valem 12) peab täitma järgnevat tingimust $F_{\gamma/2}(n_1-2, n_2-2) > |F_x|$. F_x väljendab dispersioonide suhet.

$$\frac{\sigma_1^2}{\sigma_2^2} \leq F_{\gamma/2}(f_1, f_2) \quad (12)$$

Käesolevate sirgete korral dispersioonid erinesid oluliselt, nimelt $F_x = 5,18$ ($\sigma_1^2 = 0,573$; $\sigma_2^2 = 0,1105$). H_1 ei kehtinud. Järgnevalt uuritakse sirgete paralleelsust ehk tõusude erinevust. Esmalt leitakse kõikidele katseandmetele vastav ülddispersioon (valem nr 13) ning valemi 14 alusel võrreldakse kahe sirge tõuse, Studenti jaotusele tuginedes. [47] Olulisus määrati 10 % usaldusnivool, ning selle väärtuseks Studenti jaotuse järgi on $t_{\gamma/2}(n_1-1, n_2-1) = 1,76$ (n_1 ja n_2 on vastavate regressioonide katseseeriad), tingimuseks $t_{\gamma/2}(n_1-1, n_2-1) > |t_x|$

$$\sigma_{\text{üld}} = \frac{(n_1 - 2)D_1 + (n_2 - 2)D_2}{n_1 + n_2 - 4} \quad (13)$$

$$t = \frac{a_1 - a_2}{s(a_1 - a_2)} \quad (14)$$

Kuna $t_x = 0,66$ siis sirgete tõusud ei erinenud teineteisest oluliselt ning Studenti jaotus kehtis kehtis. Seega sirged on paralleelsed ning arvutatud tõusu ($k_{\text{arvutatud}}$, valem 15) võib

kasutada mõlemas sirge võrrandis. Uute võrrandite alusel uuritakse vabaliikmete omavahelist ühtivust. Edasi tõmmatakse üks abisirge, läbi mõlema seeria keskväärtuste ja leitakse selle tõus. Arvutuse usaldusväärsus on määratud Studenti jaotuse täiendkvantiiliga. [47]

$$k_{arvutatud} = \frac{\frac{\bar{x}_1 * b_1}{\sigma_1^2} + \frac{\bar{x}_2 * b_2}{\sigma_2^2}}{\frac{\bar{x}_1}{\sigma_1^2} + \frac{\bar{x}_2}{\sigma_2^2}} \quad (15)$$

Abisirge tõus arvutatakse välja valemi 16 abil ning sellest lähtuvalt leitakse tõusude erinevuse olulisus, mida võrreldakse täiendkvantiiliga Studenti kriteeriumi järgi võrreldakse nüüd abisirge ja kahe katseseeria ühendamisel saadud regressiooni sirge tõusude erinevusi. (valemi nr 17). [47]

$$k_{lõik} = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} \quad (16)$$

$$t = \frac{k_{arvutatud} - k_{lõik}}{\sqrt{viga(k_{arvutatud} - k_{lõik})}} \quad (17)$$

Studenti jaotuse nõuded, milleks olid $t_{\gamma/2}(n_1-1, n_2-1) > |t_x|$ jäid samaks, sest katseseeriade arv ei muutunud. [47] Saadud tulemus ilmselgelt ei rahulda eelolevat võrratust. Seetõttu on tegemist kahe iseseisva sirgega, mida ei ole statistiliselt õige taandada üheks regressioonisirgeks.

G2(MP2) meetodiga leitud kompleksimoodustamise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on hea, $R^2=0,975$ (Tabel IV). Regressioonsirge tõus on 1,17 ja telglõik -3,72. Kõigi G2(MP2) meetodiga arvutatud kompleksimoodustamise vabaenergiad on eksperimentaalsetest väärtustest hinnatud kõrgemaks keskmiselt 1,4 kcal mol⁻¹ võrra. G2 meetodil arvutatuga võrreldes on tulemused praktiliselt identsed ning ennustatavad LCB jäävad mõlema meetodi korral

nõnda nimetatud keemilise vea piiridesse ($\sim 2 \text{ kcal mol}^{-1}$). See aga omakorda näitab seda, et ei ole mõtet arvutusi teha kallima ja aeganõudvamat G2 meetodiga, kui G2(MP2) tulemus on sama hea. Ka G2(MP2) meetodiga saab (analoogiliselt G2-ga) kaks statistiliselt erinevat sirget.

LCB-d, mis arvutati B3LYP/6-311+G** meetodiga erinesid eksperimentaalsetest väärtustest tunduvalt rohkem, kui eelnevalt analüüsitud meetodid. B3LYP hindas eksperimentaalset tulemust keskmiselt $4,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra üle. Regressiooni analüüsist ilmnev süstemaatiline viga on ka tunduvalt suurem kui G2 ja G2(MP2) meetodite korral, sest tõus on 1,27 ja telglõik -3,61, mis ei ole lähedased oma ideaalse väärtusega (1 ja 0). Samas aga ei saa tulemust üldse halvaks lugeda, sest esines ju kindel süstemaatiline viga ning hoolimata sirge võrrandi kordajatest oli tulemuste korrelatsioon hea $R^2=0,969$. (Tabel IV)

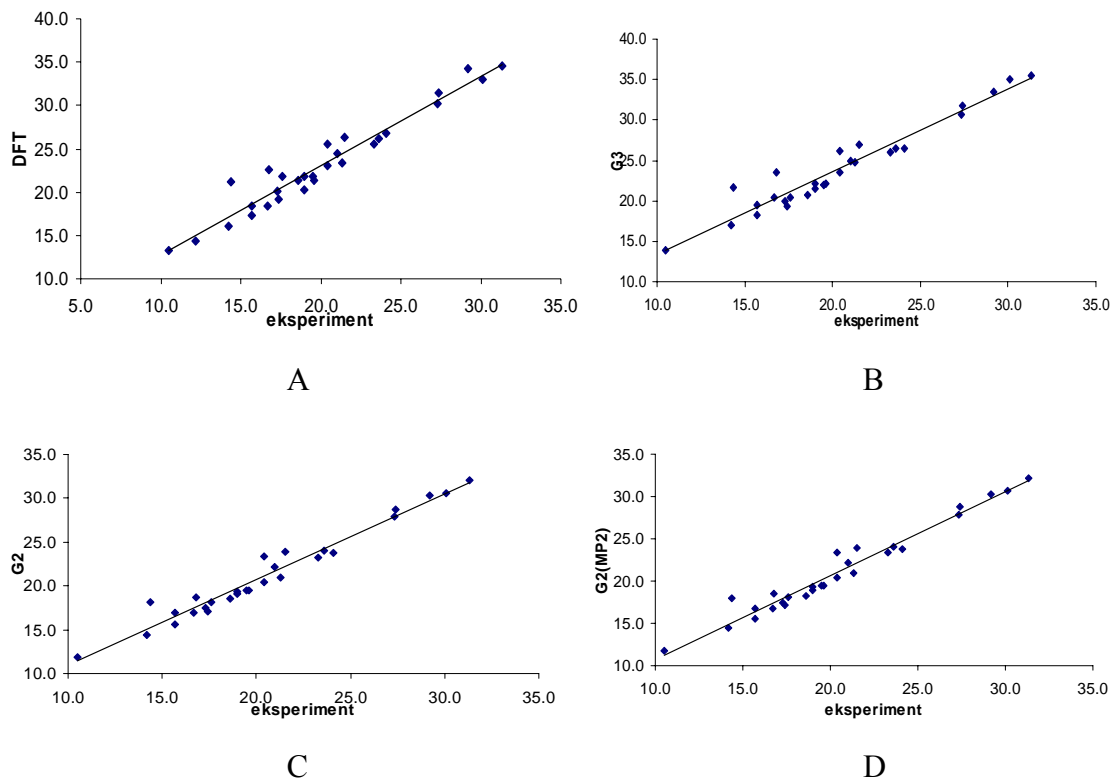
G3 meetodiga arvatud Li^+ ja aluse komplekseerumisel vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on 0,982 (Tabel IV). Regressioonsirge tõus on 1,207 ja telglõik on -3,66. G3 meetodiga arvatud kompleksimoodustamise vabaenergiad on ülehinnatud keskmiselt $2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra..

Komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon CBS-QB3 meetodiga on eelolevatest neljast meetodist kõige parem, $R^2=0,981$ (Tabel IV). Samas ei saa aga kiita regressioonsirge tõusu ($a = 1,22$) ja telglõigu ($b = -5,53$) vastavust ideaalsele väärtusele, millest nad erinevad tunduvalt. Mõlemad näitavad väga selget süstemaatilise vea olemasolu, mida on võimalik välja taandada kasutades ampiirilist parandust lähtudes tabelis IV toodud korrelatsioonivõrrandist. CBS-QB3 meetodiga arvatud komplekseerumise vabaenergiad on eksperimentaalsetest väärtustest vahelduva eduga nii üle- kui ka alahinnatud.

Aluselisused naatrium- ja kaaliumkatiooni suhtes

Naatriumi ning eriti kaaliumi iooni komplekseerumise vabaenergiaid on avaldatud vähesel määral, seega oli arvutatavate aluste valik piiratud. Samas oli avaldatud reaktsiooni entalpiaid, kus ei ole toodud entroopia väärtusi.

Na^+ arvutatud (DFT, G2, G2(MP2), G3) ja eksperimentaalsed tulemused on võetud kokku Tabelis II. DFT meetodil arvutatud Na^+ iooni komplekseerumise vabaenergiaite ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on hea (Tabel IV, $R^2=0.942$). Regressioonisirge tõus ($a = 1.033$) ja telglõik ($b = 2.39$) erinevad siiski oma ideaalsest väärtusest (1 ja 0). Kõik tihedusfunktsionaali meetodiga arvutatud LCB-d on eksperimentaalsetest väärtustest hinnatud keskmiselt $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra kõrgemaks. Telglõik näitab väga selget süstemaatilise vea olemasolu, mida on võimalik välja taandada kasutades empiirilist parandusliiget.



Joonis 2. Kujutatud eksperimentaalsed ja B3LYP/6-311+G** (A), G3 (B), G2/6-311+G** (C), G2(MP2)/6-311+G** (D) meetodiga arvutatud ühendite aluselisuste (kcal mol^{-1}) korrelatsioon.

G3 meetodil leitud naatriumiooni komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on sarnane DFT tulemustele, kus korrelatsioon on hea, kuid (Tabel IV, $R^2=0.944$) regressioonsirge tõus ($a = 1.02$) ja telglõik ($b = 3.23$) erinevad oluliselt ideaalsest väärtusest (1 ja 0). Ka G3 meetodiga arvatud LCB-d on eksperimentaalsetest väärtustest hinnatud keskmiselt kõrgemaks $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra. Samas ei saa seda tulemust halvaks lugeda.

Komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon G2 ja G2(MP2) meetoditel on eelolevatest kahest meetodist paremad. G2 meetodi korral on $R^2=0.959$ (Tabel IV). Saab ka kiita regressioonsirge tõusu ($a = 0.99$) ja telglõigu ($b = 0.91$) vastavust ideaalsele väärtusele. G2(MP2) korral on komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon samuti hea – $R^2=0.959$ (Tabel IV). Ideaalilähedased (vea piires) on ka regressioonsirge tõus ($a = 0.99$) ning telglõik ($b = 0.63$). Nii G2 kui ka G2(MP2) korral on meetoditega arvatud komplekseerumise vabaenergiad eksperimentaalsetest väärtustest vahelduva eduga nii üle- kui ka alahinnatud.

Tabel II. Eri meetoditega arvatatud naatriumkatiooni aluselised (SCB_{meetod}), vastavad eksperimentaalsed väärtused (SCB_{exp}) ja erinevus arvatud ja eksperimentaalselt leitud SCB vahel ($\Delta SCB_{meetod} = SCB_{meetod} - SCB_{exp}$). Kõik väärtused on antud kcal mol⁻¹.

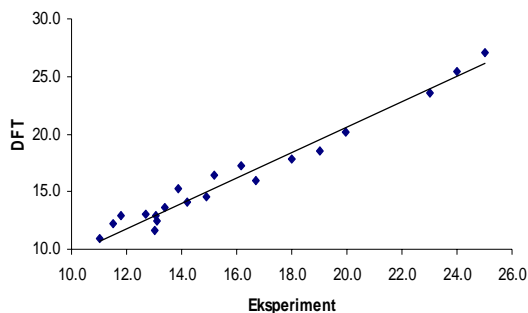
	Alus	SCB_{exp}	SCB_{DFT}	ΔSCB	SCB_{G3}	ΔSCB	SCB_{G2}	ΔSCB	SCB_{G2MP2}	ΔSCB
1	CH ₃ SH	10.5	13.3	2.8	13.9	3.4	11.9	1.4	11.8	1.3
2	n-C ₄ H ₉ Br	12.2	14.3	2.1	-	-	12.2	0.0	12.2	0.0
3	(CH ₃) ₂ S	14.2	16.0	1.8	17.0	2.8	14.4	0.2	14.4	0.2
4	PÜRROOL	14.4	21.1	6.7	21.7	7.3	18.2	3.8	18.0	3.6
5	H ₂ O	15.7	18.4	2.7	18.3	2.6	15.6	-0.1	15.5	-0.2
6	C ₆ H ₆	15.7	17.4	1.7	19.5	3.8	17.0	1.3	16.7	1.0
7	C ₆ H ₅ OH	16.7	18.4	1.7	20.4	3.7	16.9	0.2	16.8	0.1
8	4-CH ₃ PÜRROOL	16.8	22.6	5.8	23.6	6.8	18.7	1.9	18.5	1.7
9	CH ₃ OH	17.3	20.0	2.7	20.0	2.7	17.5	0.2	17.4	0.1
10	H ₂ CO	17.4	19.1	1.7	19.4	2.0	17.1	-0.3	17.2	-0.2
11	(CH ₃) ₂ O	17.6	21.8	4.2	20.4	2.8	18.1	0.5	18.1	0.5
12	NH ₃	18.6	21.4	2.8	20.8	2.2	18.5	-0.1	18.3	-0.3
13	CH ₃ CH ₂ OH	19.0	21.8	2.8	21.5	2.5	19.3	0.3	19.3	0.3
14	(CH ₃) ₃ N	19.0	20.3	1.3	22.1	3.1	19.1	0.1	18.9	-0.1
15	CH ₃ NH ₂	19.5	21.8	2.3	22.0	2.5	19.5	0.0	19.4	-0.1
16	(CH ₃) ₂ NH	19.6	21.3	1.7	22.2	2.6	19.5	-0.1	19.4	-0.2
17	i-CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	20.4	23.1	2.7	23.6	3.2	20.4	0.0	20.4	0.0
18	PÜRIDIIN	20.4	25.5	5.1	26.1	5.7	23.4	3.0	23.4	3.0
19	PÜRASOOL	21.0	24.5	3.5	25.0	4.0	22.2	1.2	22.1	1.1
20	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	21.3	23.4	2.1	24.7	3.4	21.0	-0.3	21.0	-0.3
21	CH ₃ -PÜRASOOL	21.5	26.3	4.8	26.9	5.4	23.9	2.4	23.9	2.4
22	CH ₃ CO ₂ CH ₃	23.3	25.5	2.2	26.0	2.7	23.3	0.0	23.4	0.1
23	CH ₃ CN	23.6	26.1	2.5	26.4	2.8	24.1	0.5	24.1	0.5
24	(CH ₃) ₂ CO	24.1	26.8	2.7	26.4	2.3	23.8	-0.3	23.8	-0.3
25	IMIDASOOL	27.3	30.2	2.9	30.7	3.4	27.9	0.6	27.8	0.5
26	CH ₃ CONH ₂	27.4	31.5	4.1	31.7	4.3	28.7	1.3	28.8	1.4
27	CH ₃ CONHCH ₃	29.2	34.2	5.0	33.4	4.2	30.3	1.1	30.3	1.1
28	HCON(CH ₃) ₂	30.1	33.0	2.9	35.1	5.0	30.6	0.5	30.7	0.6
29	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	31.3	34.6	3.3	35.5	4.2	32.1	0.8	32.2	0.9
	Keskmine absoluutne viga			3.1		3.6		0.7		0.6

Kaaliumiiooni kohta on alles viimastel aastatel uuesti hakatud avaldama vabaenergiaid sisaldavaid eksperimentaalseid tulemusi. Enamjaolt pärinevad eksperimentaalsed andmed Sunneri ja Kebarle kaheksakümnendatel aastatel teostatud HPMS mõõtmistest. [31-33]

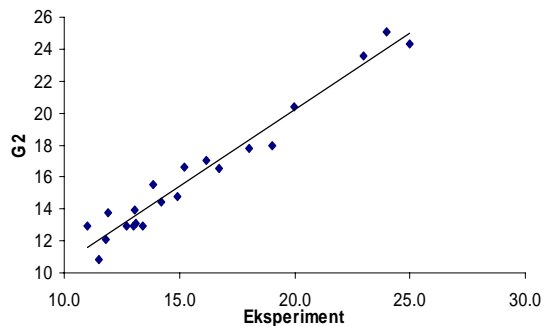
DFT meetodil leitud kaaliumiiooni komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on hea (Tabel IV, $R^2=0.958$). Regressioonisirge tõus ($a = 1.110$) ja telglõik ($b = 1.56$) erinevad oluliselt ideaalsest väärtusest (1 ja 0). Kõik eelneva meetodiga arvatud LCB-d on eksperimentaalsetest väärtustest vaheldumisi üle- või alahinnatud keskmiselt $0.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra.

Tabel III. Eri meetoditega arvatud kaaliumkatiooni aluselised ($\text{PCB}_{\text{meetod}}$), vastavad eksperimentaalsed väärtused (PCB_{exp}) ja erinevus arvatud ja eksperimentaalselt leitud PCB vahel ($\Delta\text{PCB}_{\text{meetod}} = \text{PCB}_{\text{meetod}} - \text{PCB}_{\text{exp}}$). Kõik väärtused on antud kcal mol^{-1} .

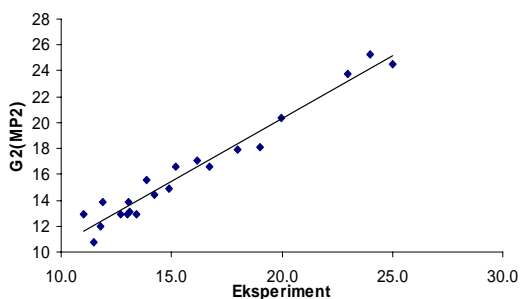
	Alus	exp (dG)	DFT	ΔPCB	G2	ΔPCB	G2MP2	ΔPCB
1	C ₆ H ₅ OH	11.0	10.9	0.1	12.9	1.9	12.9	1.9
2	H ₂ O	11.5	12.2	0.7	10.8	-0.7	10.8	-0.7
3	NH ₃	11.8	12.9	1.1	12.1	0.3	12	0.2
4	C ₆ H ₆	11.9	9.2	2.7	13.8	1.9	13.9	2.0
5	CH ₃ NH ₂	12.7	13.0	0.3	12.9	0.2	12.9	0.2
6	(CH ₃) ₃ N	13.0	11.6	1.4	12.9	-0.1	12.9	-0.1
7	PÜRROOL	13.0	12.9	0.1	13.9	0.9	13.9	0.9
8	(CH ₃) ₂ NH	13.1	12.4	0.7	13.1	0.0	13.1	0.0
9	(CH ₃) ₂ O	13.4	13.6	0.2	12.9	-0.5	12.9	-0.5
10	PÜRASOOL	13.9	15.3	1.4	15.5	1.6	15.6	1.7
11	n-CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	14.2	14.1	0.1	14.4	0.2	14.4	0.2
12	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	14.9	14.6	0.3	14.8	-0.1	14.9	0.0
13	PÜRIDIIN	15.2	16.4	1.2	16.6	1.4	16.6	1.4
14	4-CH ₃ -PÜRASOOL	16.2	17.3	1.1	17	0.8	17.1	0.9
15	2-CH ₃ -PÜRIDIIN	16.7	16.0	0.7	16.5	-0.2	16.6	-0.1
16	CH ₃ CN	18.0	17.8	0.2	17.8	-0.2	17.9	-0.1
17	(CH ₃) ₂ CO	19.0	18.5	0.5	18	-1.0	18.1	-0.9
18	IMIDASOOL	20.0	20.2	0.2	20.4	0.4	20.4	0.4
19	HCON(CH ₃) ₂	23.0	23.6	0.6	23.6	0.6	23.8	0.8
20	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	24.0	25.4	1.4	25.1	1.1	25.3	1.3
21	(CH ₃) ₂ SO	25.0	27.1	2.1	24.3	-0.7	24.5	-0.5
Keskmine absoluutne viga				0.8		0.4		0.4



A



B



C

Joonis 3. Kujutatud eksperimentaalsed ja B3LYP/6-311+G** (A), G2/6-311+G** (B), G2(MP2)/6-311+G** (C) meetodiga arvatud ühendite aluselisuste (kcal mol^{-1}) korrelatsioon.

G2 meetodil leitud kaaliumiiooni komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on hea (Tabel VI, $R^2=0.959$). Regressioonisirge tõus ($a = 0.957$) ja telglõik ($b = 1.043$) ei erine oluliselt ideaalsest väärtusest (1 ja 0). Kõik eelneva meetodiga arvatud LCB-d on eksperimentaalsetest väärtustest vaheldumisi üle- ja alahinnatud keskmiselt $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra.

G2(MP2) meetodil leitud kaaliumiiooni komplekseerumise vabaenergiate ja vastavate eksperimentaalsete väärtuste vaheline korrelatsioon on hea (Tabel VI, $R^2=0.959$). Regressioonisirge tõus ($a = 0.972$) ja telglõik ($b = 0.863$) ei erine oluliselt ideaalsest väärtusest (1 ja 0). Kõik eelneva meetodiga arvatud LCB-d on eksperimentaalsetest väärtustest vaheldumisi üle- ja alahinnatud keskmiselt $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ võrra.

Tabel IV . Korrelatsioonivõrrandid pärast regressioonianalüüsi. Arvutatud ja eksperimentaalsete leelismetallide katioonide aluselised: sirgete võrrandid ning korrelatsiooni koefitsentide ruudud

Meetod	Sirge võrrand	R ²
Liitiumi katiooni aluselised		
G2	$LCB_{arv} = (1,16 \pm 0,03) \cdot LCB_{exp} - 3,60 \pm 1,11$	0,977
G2*	$LCB_{arv} = (1,028 \pm 0,03) \cdot LCB_{exp} - 0,22 \pm 0,97$	0,981
G2(MP2)	$LCB_{arv} = (1,17 \pm 0,04) \cdot LCB_{exp} - 3,72 \pm 1,15$	0,975
G2(MP2)*	$LCB_{arv} = (1,027 \pm 0,03) \cdot LCB_{exp} - 0,25 \pm 1,00$	0,979
B3LYP	$LCB_{arv} = (1,27 \pm 0,04) \cdot LCB_{exp} - 3,61 \pm 1,42$	0,969
B3LYP*	$LCB_{arv} = (1,12 \pm 0,05) \cdot LCB_{exp} - 0,37 \pm 1,35$	0,968
G3	$LCB_{arv} = (1,21 \pm 0,03) \cdot LCB_{exp} - 3,66 \pm 1,02$	0,982
G3*	$LCB_{arv} = (1,09 \pm 0,03) \cdot LCB_{exp} - 0,33 \pm 1,03$	0,9803
CBS-QB3	$LCB_{arv} = (1,22 \pm 0,03) \cdot LCB_{exp} - 5,53 \pm 1,07$	0,981
CBS-QB3*	$LCB_{arv} = (1,11 \pm 0,04) \cdot LCB_{exp} - 2,59 \pm 1,11$	0,978
Naatriumi katiooni aluselised		
B3LYP	$SCB_{arv} = (1,03 \pm 0,05) \cdot SCB_{exp} + 2,39 \pm 1,02$	0,942
G2	$SCB_{arv} = (0,99 \pm 0,04) \cdot SCB_{exp} + 0,91 \pm 0,78$	0,963
G2(MP2)	$SCB_{arv} = (0,99 \pm 0,04) \cdot SCB_{exp} + 0,66 \pm 0,77$	0,964
G3	$SCB_{arv} = (1,02 \pm 0,05) \cdot SCB_{exp} + 3,23 \pm 1,10$	0,936
Kaesiumi katiooni aluselised		
B3LYP	$PCB_{arv} = (1,11 \pm 0,05) \cdot PCB_{exp} - 1,57 \pm 0,87$	0,958
G2	$PCB_{arv} = (0,96 \pm 0,05) \cdot PCB_{exp} + 1,04 \pm 0,74$	0,959
G2(MP2)	$PCB_{arv} = (0,97 \pm 0,05) \cdot PCB_{exp} + 0,86 \pm 0,76$	0,959

* Regressioonianalüüs teostatud andmetega kuni 36 kcal mol⁻¹

ABSOLUUTSE LIITIUMKATIOONI ALUSELISUSE SKAALA KOOSTAMINE

Eksperimentaalsed ja arvutsulikud aluselised on omavahel heas kooskõlas madalate vabaenergiate väärtuste juures. Märgatavad erinevused ilmnevad alates kõrgematest LCB väärtustest. [3] Siin võib olla mitmeid erinevaid põhjusi, näiteks on valitud vale (järkjärguline) redeli koostamise meetod, mis koosneb ΔLCB , kus ei ole välistatud mõõtmistel juhuslike eksperimentaalsete vigade akumulatsioon. Iga teadusgrupp on koostanud enda tulemuste põhjal aluseliste skaala, kuid korrektse kooskõlalise skaala saamiseks on vaja kõik mõõdetud tulemused paigutada ühele skaalale ning siis kogu skaala kooskõlastada eelnevalt mõõdetud LCB suhtes.

Käesoleva töö üheks eesmärgiks oli ka absoluutse LCB skaala kooskõlalise kontrolli ja uue parema kooskõlastatud skaala saamine. Eesmärgiks oli minimeerida kõigi otse mõõdetud suhteliste aluseliste (ΔLCB) ja vastavate absoluutsete väärtuste erinevuste väärtusi. See erinevus tuleneb erinevates $\Delta\text{LCB}_{\text{exp}}$ sisalduvatest juhuslikest vigadest.

Selles töö tulemusena koostati uues LCB absoluutne skaala (Tabel V) kasutades Microsoft Exceli funktsiooni SOLVE, mis minimeeris eksperimentaalseid ja skaalalt saadud vabaenergiate ruutude erinevuse summat. Li^+ aluselise skaalalt jäeti välja dimetüülsulfoksiidi väärtus, mis oli saadud Taft et al poolt 1990 aastal., kuna see muutis temast sõltuvaid aluselise väärtusi oluliselt väiksemaks ja põhjustas summaarselt oluliselt suurema vea. Arvatavasti on selle ühendi tasakaalulistel mõõtmistel eksliku tulemuse andnud kiired dimeeri moodustumised, mistõttu on omakorda alahinnatud suhtelise aluselise väärtust. [13] Vastav ühend arvutati kõrgetasemelisel W1 meetodil, mille täpsus on 0.5 kcal mol⁻¹. Tulemuseks saime 48.3 kcal mol⁻¹ (G2 meetodiga 47 kcal mol⁻¹). Mõlemad on oluliselt suuremad eksperimentaalsest väärtusest ($\text{LCB}_{\text{exp}} = 41.8$ kcal mol⁻¹). Seega peaks aluselise skaala kooskõlastamise käigus DMSO väärtus oluliselt suuremana, mida aga ei toimunud. See oli ka skaala koostamisel üheks väljajätmise põhjuseks. Viga võis suurendada ka ankurdamiseks kasutatav n-PrCN, mille väärtus saadi 1990. aastal avaldatud Taft et. al. artiklist.

Liitiumi aluselise skaala koostamisel ei olnud võimalik piirduda ankurdamisega ainult H₂O külge s.t skaala sisaldab 36 absoluutset LCB väärtust, mille kohta pole kirjanduses informatsiooni, kuidas nad on saadud. Referentside nimetused ja nende LCB väärtused on ära toodud Lisas 3.

Peale uue liitiumi skaala kooskõlastamist rakendati saadud väärtusi eelnevalt probleeme tekitanud G2 regressiooniandmete uurimiseks. Erinevus kahe punktide rühma vahel vähenes (Joonis 1, graafik B ja A) ning lühike statistiline analüüs kinnitas 10 % usaldusnivoo juures, et kahe sirge dispersioonid, tõusud ja vabaliikmed ei erine teineteisest oluliselt. [48] See omakorda vihjab sellele, et esmalt oli tegu kahest erinevast allikast saadud aluseliste väärtustega, mida Burk et. al. ei kooskõlastanud.

Uue kooskõlastatud skaala loomise motiiviks oli ka vajadus kontrollida arvutatud ja eksperimentaalselt leitud LCB-de süstemaatilist lahknevust suuremate LCB väärtuste kui 36 kcal mol⁻¹ korral. Arvati, et absoluutsete LCB-de skaalas kõrgemate väärtuste poole liikudes on toimunud vigade tahtmatu akumulatsioon skaala järk-järgulisel täiendamisel, mis omakorda on viinud liiga madalate eksperimentaalsete LCB väärtuseni. Nagu ilmneb Tabelist V ei pidanud see hüpotees paika.

Samas, arvutatud ja eksperimentaalsete LCB väärtuste erinevus vajab jätkuvalt selgitust: erinevused kõrgel tasemel arvutatud LCB-dega on oluliselt ja süstemaatiliselt suuremad kui kasutatud arvutusmeetodite keskmised vead (G2 korral 2 kcal mol⁻¹, W1 korral 0.3 kcal mol⁻¹). Seetõttu on tõenäoline, et (vähemalt osa kõrge väärtusega LCB) ühendite eksperimentaalsed mõõtmised sisaldavad süstemaatilisi vigu (näiteks aluste dimeeride moodustumine ka ülimaldatel rõhkudel mõnede aluste korral).

Tabel V. Ümberarvutatud absoluutne aluselise skaala 125 ühendi kohta (kcal mol^{-1}).

Alus	LCB_{arv}	LCB_{exp}[3]	Alus	LCB_{arv}	LCB_{exp}[3]
Ph ₃ PO	47.68	47.50	MeCONH ₂	39.41	39.90
(Me ₂ N) ₃ PO	47.66	47.50	HCONHMe	39.38	39.60
Dimetüülfalaat	47.26	47.10	PhSO ₂ (Me)	39.18	39.30
(PhO)Ph ₂ PO	47.11	46.90	(CH ₂) ₃ OSO	39.11	39.20
Valiin	46.57	46.80	Tetrametüülsulfoon	38.84	39.00
Et ₃ PO	46.91	46.70	1,3,4,5-tetrametüülpürasool	38.86	39.00
GlyOCH ₃	46.52	46.20	t-BuCO ₂ Et	38.90	38.90
Me ₃ PO	45.91	45.70	3,4,5-trimetüülpürasool	38.71	38.70
(p-FPhO)Ph ₂ PO	45.85	45.60	3-Nmetüül-2-püridiin	38.64	38.60
(PhO) ₃ PO	45.47	45.20	(c-Pr) ₂ CO	38.62	38.40
alfa-Ab	45.56	45.20	1,3,5-trimetüülpürasool	38.44	38.30
(MeO)MePhPO	45.41	45.10	Imidasool	37.99	38.10
(EtO) ₃ PO	45.38	45.10	(PhO)MeSO ₂	37.61	37.70
Sar	45.14	45.00	1,5-dimetüülpürasool	37.66	37.60
(EtO) ₂ MePO	45.21	45.00	Dimetüülisoftalaat	37.57	37.50
(CH ₂ OMe) ₂	44.79	44.90	c-PrCOMe	37.28	37.40
(p-CF ₃ PhO)Ph ₂ PO	44.57	44.30	Me ₂ SO ₂	37.00	37.10
(ClCH ₂ (EtO) ₂ PO	44.51	44.10	1,4-dimetüülpürasool	36.95	37.00
(i-PrO) ₂ HPO	44.42	44.10	(MeO) ₂ CO	37.29	37.00
Alaniin	44.13	44.10	Metüülbensoaat	36.98	36.90
(MeO) ₂ MePO	44.35	44.00	(CH ₂) ₃ OSO ₂	36.58	36.70
Ph ₂ SO	44.84	43.90	3-metüülpüridiin	36.44	36.50
(MeO) ₃ PO	44.13	43.70	t-BuCN	36.33	36.40
1,8naftüridiin	43.23	43.40	n-BuCN	35.69	36.00
(MeCO) ₂ CH ₂	43.16	43.10	4-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ Me	35.84	36.00
Tetrametüülsulfoksiid	43.10	43.10	i-prCN	35.83	35.70
PhSOMe	42.68	42.90	4-metüülpürasool	35.20	35.70
MeCONMe ₂	43.06	42.80	Glükoolsulfit	35.43	35.60
2,4,5-trimetüülimidasool	42.53	42.60	Dimetüültereftalaat	36.28	35.40

(MeO)2HPO	42.82	42.50	CF ₃ COCH ₂ COMe	35.30	35.30
Glütsiin	42.81	42.50	(CF ₃ CO) ₂ NH	34.87	35.20
4-Nmetüül-2-püridiin	42.04	42.00	MeCO ₂ Me	35.52	35.20
1,2-dimetüülimidasool	41.93	41.80	3(5)-metüülpürasool	35.37	35.10
HCONMe ₂	41.45	41.50	2-fluoropüridiin	34.84	35.10
DMF	41.53	41.50	Püridiin	34.94	35.00
Püridasiin	41.38	41.40	Me ₃ SiOMe	34.95	34.60
Ph ₂ SO ₂	40.52	40.60	POCl	35.03	34.70
4-MeC ₆ H ₄ SO ₂ (Me)	40.12	40.20	(CF ₃) ₃ CCO ₂ Et	34.50	34.50
1-Metüülimidasool	40.09	40.20			
1-metüülpürasool	34.25	34.30	ClCO ₂ Me	28.85	28.90
(MeO) ₂ SO ₂	33.85	34.00	Pürasiin	28.04	28.60
Pürasool	33.67	33.60	MeOH	27.55	28.50
Tiasool	33.02	33.40	CHCl ₂ CN	27.70	27.70
Tetraasool	33.20	33.30	(CF ₃ CO) ₂ CH ₂	27.25	27.30
2,6-difluoropüridiin	33.01	33.20	CF ₃ COMe	27.35	27.00
Glükoolsulfaat	32.85	33.00	C ₆ H ₆	26.95	26.90
EtCHO	33.17	32.80	MeOCH(CF ₃) ₂	26.20	26.20
CH ₃ COOH	33.13	32.70	HCN	26.00	25.90
1,2,4-triasool	32.70	32.70	CF ₃ CO ₂ CH ₂ CF ₃	25.70	25.70
HCO ₂ Me	32.87	32.40	H ₂ CO	25.54	25.40
Me ₂ NH	31.18	32.10	(CHF ₂) ₂ CO	24.60	24.60
Me ₃ N	30.80	32.00	(CF ₃) ₃ CNH ₂	23.85	23.80
MeCHO	32.04	31.80	(CF ₃) ₂ CHOH	23.34	23.80
3-kloropüridiin	31.54	31.60	C ₅ F ₅ N	22.20	22.30
MeNH ₂	30.46	31.30	[(CF ₃) ₂ CF] ₂ CO	21.90	21.90
CF ₃ CO ₂ Et	30.95	30.60	CF ₃ CHO	21.80	21.80
NH ₃	29.24	30.20	CF ₃ CN	21.11	21.30
CF ₃ COSMe	30.16	29.90	(CF ₃) ₃ COH	20.30	20.30
Pürimidiin	29.24	29.80	(CF ₃ S) ₂	19.20	19.20
CF ₃ CH ₂ Ome	29.60	29.60	(CF ₃) ₂ CO	19.40	19.10
Me ₂ O	28.47	29.50	CF ₂ O	18.70	18.40

4-perfluoropüridiin	29.44	29.50	SO ₂	18.20	18.20
(CF ₃ CH ₂) ₂ O	28.70	29.20			
CF ₃ CO ₂ Me	29.21	28.90			

KOKKUVÕTE

Töös uuriti gaasi-faasiliste kompleksseerumiste vabaenergiate kokkulangevust eksperimentaalsete vabaenergiatega liitium-, naatrium ja kaaliumkatioonide ning Lewice aluste vahel. Analüüsiks kasutati meetodeid B3LYP/6-311+G**, G2(MP2), G2, G3 ja CBS-QB3.

Liitiumi katiooni aluselisuste korral saadi parimad tulemused G2(MP2), G2 ja CBS-QB3 meetoditega. Parima ajakulu ja arvutustäpsuse suhte andis G2(MP2) meetod. Kvantitatiivseteks määramiseks võib kasutada ka kiiremat DFT meetodit võttes arvesse süstemaatilise vea. LCB-de puhul, mis on arvatud G2 meetodiga ilmnes, et on võimalik ühtede katseandmete kohta moodustada kaks erinevat regressiooni. Nende kokkulangevust uuriti statistiliselt. Selgus, et kahte sirget ei tohi taandada üheks regressioonisirgeks sõltuvalt usaldusnivoo tulemusest, sest kahe sirge dispersioonid ning vabaliikmed erinevad olulisel määral. Sellest lähtudes koostati uus LCB-de skaala, millega kontrolliti Li^+ aluselisuse skaala kooskõllalisust. Selle tulemusena enamik eksperimentaalseid tulemusi koondus 0.1 – 0.7 kcal võrra kõrgemale ehk siis lähemale teoreetiliselt välja arvatud väärtusele.

SCB ja PCB väärtusi näib olevat palju kergem ennustada. SCB jaoks sobivad hästi nii G2 kui ka G2(MP2), mille korral jäid tulemused 0.6-0.7 kcal mol⁻¹ vea piiridesse. PCB korral andisid kõik kolm arvutusmeetodit (G2, G2(MP2) ja B3LYP/6-311+G**) usaldusväärsed tulemused

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Remko, M.; Liedl, K. R.; Rode, B.M.; *J.Phys.Chem.* **1998**, 102, 771
2. Fujii, T., *Mass Spectrom.Rev.* **2000**, 19, 111
3. Burk, P.; Koppel, I.A.; Koppel, I.; Kurg, R.; Gal, J-F.; Maria, P-C.; Herreros, M.; Notario, R.; Abboud, J-L.M.; Anvia, F.; Taft, R.W., *J. Phys. Chem*, **2000**,104, 2824
4. (a) Wieting, R.D.; Staley, R.H.; Beauchamp, J.L., *J.Am.Chem.Soc.*,**1975**, 97, 924
(b) Taft, R.W.;Anvia, F.; Gal, J-F.; Walsh, S.; Capon, M.; Holmes, M.C.; Hosn, K.; Oloumi, G.; Vasanwala, R.;Yazdani, S., *Pure&Applied Chem.***1990**, 62, 17
5. Džidić, I., Kebarle, P., *J.Phys.Chem.A*, **1970**, 74, 7, 1466-1474
6. Sunner, J., Kebarle, P., *J.Am.Chem.Soc.*, **1984**, 106, 6135-6139
7. Sunner, J., Nishizawa, K., Kebarle, P., *J.Phys.Chem*, **1981**, 85, 1814-1820
8. Davidson, W.,R., Kebarle, P., *J.Am.Chem.Soc*, 98:20, **1976**, 6133-6138
9. (a) McMahon, T.B., *Int.J. Mass Spect.*,**2000**, 200, 187 (b) Ma, J.C.; Dougherty, D.M., *Chem Rev*, **1997**, 97, 1303 (c) Anvia, F.; Walsh, S.; Capon, M.; Koppel, I.A.; Taft, R.W.; Paz, J.L.G.; Catalan, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5095 (d) Alcami, M.; Mo, O.; Yanez, M.; Anvia, F.; Taft, R.W., *J.Phys.Chem.*, **1990**, 94, 4796 (e) Laidig, K.E.; Speers, P.; Streitweiser, A.,*Coord.Chem.Rev.* **2000**,197,125
10. More M. B.; Glendening E. D.; Ray D.;Feller D.; Armentrout P.B., *J.Phys.Chem.*, **1996**, 100, 1605.
11. Gal, J-F.; Maria, P-C.; Decouzon, M., *Int.J. Mass Spect.* **2002**, 217, 75
12. Rodgers, M.T.; Armentrout, P.B., *J. Phys. Chem*, **1997**, 101, 2614
13. Buncel, E.; Decouzon, M.; Formento, A.; Gal, J-F.; Herreros, M.; Li, L.; Maria, P-C.; Koppel, I.; Kurg, R., *Soc Mass Spectrom*, **1997**, 8, 262
14. Hoyau, S., Norrman, K., McMahon, T.,B., Ohanessian, G., *J.Am.Chem.Soc*, **1999**, 121, 8864-8875
15. Amicangelo, J.,C., Armentrout, P.,B., *Int.J.Mass Spectrom.*, **2001**, 212, 301-325
16. Amicangelo,J.C., Armentrout, P.B., *J.Phys.Chem.A*, **2000**, 104, 11420-11432
17. Armentrout, P.B., Rodgers, M.T, *J.Phys.Chem A*, **2000**, 104, 2238-2247

18. Tsang, Y., Siu, F.M., Ho, C.S., Ma, N.L., Tsang, C.W., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18, 345-355
19. Soldà, P., Lee, E.P.F., Gamblin, S.D., Wright, T.G., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 379-384
20. Petrie, S., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 9931-9938
21. Bloomfield, J., Davies, E., Gatt, P., Petrie, S., *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 1134-1144
22. Kish, M.M., Ohanessian, G., Wesdemiotis, C., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 227, 509-524
23. Wang, P., Wesdemiotis, C., Kapota, C., Ohanessian, G., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2007**, 18, 541-552
24. Huang, H., Rodgers, M.T. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 9718-9728.
25. Rodgers, M.T. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 2374-2383.
26. Hill, S.E., Glendening, E.D., Feller, D. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 6125-6131.
27. Abirami, S.; Ma, N.L.; Goh, N.K.; *Chem. Phys. Letters*, **2002**, 359, 500
28. Feller, D., Dixon, D.A. Nicholas, J.B. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11414-11419.
29. Amunugama, R., Rodgers, M.T., *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 9718
30. (a) Iceman, C., Armentrout, P.B., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 222, 329 (b) Dunbar, R.C., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 8067
31. Remko, M., Šarišsky, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 282, 227-232
32. Rodgers, M.T., Armentrout, P.B., *Int. J. Mass Spectrom.*, 185/186/187, **1999**, 359-380
33. Siu, F.M., La, Tsang, N.L., C.W., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 16, 7045-7051
34. Aribi, H.El, Rodriques, C.F., Shoeib, T., Ling, Y., Hopkinson, A.C., Siu, K.W.M., *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106, 8798-8805
35. Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, 1999
36. Magnusson, E., *J. Phys. Chem.* **1998**, 98, 12558
37. Hashimoto, K., Morokuma, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11436
38. Gapeev, A., Dunbar, R.C., *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 228, 825
39. Wong, C.H.S., Ma, N.L., Tsang, C.W., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4909
40. Feller, D.; Dixon, D. A.; Nicholas, J.B.; *J. Phys. Chem.*, **2000**, 104, 11414

41. (a) Becke A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648 (b) Lee C., Yang W., Parr R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785 (c) Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200 (d) Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J., *J.Phys.Chem.* **1994**, 98, 11623
42. Curtiss, L. A. Raghavachari, K. Trucks, G. W. Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7221
43. Curtiss, L. A. Raghavachari, K. Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 1293
44. Curtiss, L. A. Raghavachari, K. Redfern, P. C. Rassolov, V. Pople, J. A. , *J. Chem Phys.* **1998**, 109, 7764
45. (a) Montgomery Jr., J. A. Frisch, M. J. Ochterski, J. W. Petersson, G. A. , *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532 (b) Montgomery Jr, J. A. Frisch, M. J. Ochterski, J. W. Petersson, G. A. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2822
46. Gaussian 03, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
47. Lepik Ü, Soonets K., Tõenäosusteooria ja matemaatiline statistika keemikutele II, 1982, 47 – 62
48. Hald, A., Statistical Theory with Engineering Applications, 1952, NY, 571 – 579.