

Введение Фуллерены и нанотрубки уже в течение многих лет являются объектами пристального внимания исследователей. Особый интерес с практической точки зрения представляет возможность модификации поверхности этих соединений, что значительно изменяет их исходные свойства. Подобные модифицированные фуллерены и нанотрубки имеют большой потенциал в таких различных областях, как катализ, нанотехнологии, защита окружающей среды, биохимия и медицина [1-3]. В современной химии методы квантово-химического исследования заняли своё прочное место наряду с другими физико-химическими методами исследования, дополняя и детализируя имеющиеся экспериментальные данные по структуре, термодинамическим и кинетическим характеристикам. При исследовании реакций взаимодействия различных молекул с фуллеренами или нанотрубками следует иметь в виду, что между реагентами возможно образование предреакционных комплексов за счёт дальнедействующих (ван-дер-ваальсовых) межмолекулярных взаимодействий, включающих в себя дисперсионные, диполь-дипольные и ориентационные взаимодействия. Если второй и третий из перечисленных видов взаимодействий в явном виде учитываются в квантово-химических расчетных схемах, то учет дисперсионных притягательных взаимодействий требует применения специальных подходов. Их корректный учёт крайне необходим для адекватного описания термодинамических параметров реакций и надежных расчетов активационных характеристик (см., например, [4-7]). В рамках существующих на сегодня методов имеется два подхода к решению данной проблемы: включение дальнедействующих поправок в функционалы плотности [8] или их учёт в рамках простой полуэмпирической модели Гримме [9-11]. Ранее на примере реакции циклоприсоединения циклопентадиена к фуллерену C₆₀ нами были сопоставлены экспериментальные и расчётные активационные параметры реакции и предложен оптимальный вариант расчёта [5,6]. В продолжение этой работы нами предпринята попытка подобных исследований для двух молекул аценового ряда, антрацена и тетрацена, в сопоставлении с экспериментальными данными по кинетике реакций Дильса-Альдера этих молекул с фуллереном C₆₀ [12]. Метод исследования При проведении данного исследования были использованы три квантово-химических программных пакета: Priroda 11 [13], Orca 3.0 [14] и Gaussian09 [15]. Во всех расчётах использовался атомный базисный набор SVP Алрича [16], признанный в [5,6] наиболее оптимальным для проведения расчётов с участием фуллерена C₆₀. Для предварительной оптимизации геометрических параметров использовался программный пакет Priroda, широко зарекомендовавший себя для расчетов больших молекулярных систем (см., например, [17-22]), в рамках GGA-функционала PBE [23]. В этом программном пакете не предусмотрен учёт дисперсионных взаимодействий. Этот же функционал использовался при оптимизации в программных пакетах Orca 3.0 и Gaussian09 (в последнем он обозначается как PBE/PBE), с помощью

которых были выполнены расчёты как без учёта, так и с учётом дисперсионных взаимодействий в новейшей версии полуэмпирической модели Гримме DFT-D3(BJ) [11]. Дополнительно, в рамках программного пакета Gaussian09 были проведены расчёты с помощью гибридного функционала B3LYP (обменный функционал Бекке3 [24] и корреляционный функционал Ли, Янга и Парра [25]). В рамках этого функционала были выполнены расчёты как без учета дисперсионных взаимодействий, так и с их учетом в модели Гримме. Для исходных молекул и аддуктов проводилась полная оптимизация их геометрических параметров. По завершении оптимизации рассчитывались частоты нормальных колебаний систем. Отсутствие в расчётном спектре мнимых значений частот свидетельствовало о достижении энергетического минимума на поверхности потенциальной энергии. По завершении расчёта частот нормальных колебаний на основе методов статистической физики рассчитывались термодинамические параметры исследуемых систем (температура 295.15 К и давление 1 атм.). Для изучения механизма протекания реакции по специальной процедуре оптимизации были найдены переходные состояния, которые затем проверялись на соответствие исследуемой реакции по процедуре следования внутренней координате реакции IRC. Все найденные переходные состояния соответствовали изучаемой реакции. Результаты и обсуждение В работе [12] полный набор активационных и термодинамических параметров был получен только для реакции циклоприсоединения антрацена C₁₄H₁₀ (рис. 1А) к фуллерену C₆₀, в то время как для тетрацена C₁₈H₁₂ (рис. 1Б) приводится только энергия активации прямой реакции. Поэтому в нашей работе мы сосредоточились главным образом на исследовании первой реакции, а для реакции циклоприсоединения тетрацена к фуллерену C₆₀ расчеты были проведены только тем методом, который дал наилучшие результаты для реакции с антраценом. Рис. 1 - Структура антрацена (А) и тетрацена (Б) Как известно, полиэдр фуллерена C₆₀ состоит из граней, содержащих шесть (грань C₆) и пять (грань C₅) атомов углерода. Как отмечалось в работе [4], в первую очередь необходимо установить, по какому из рёбер (C₆-C₆ или C₆-C₅) будет наиболее предпочтительнее протекать реакция циклоприсоединения. В [12] сделано предположение, что реакция фуллерена с антраценом и тетраценом также протекает преимущественно по ребру C₆-C₆, как это было установлено в [4] для реакции циклоприсоединения циклопентадиена к фуллерену C₆₀. В работе [12] авторами также показано, что циклоприсоединение антрацена протекает по центральному бензольному кольцу, а циклоприсоединение тетрацена - по одному из двух центральных колец (рис. 2). Для проверки этого предположения нами были проведены расчёты и оценены энергии активации взаимодействия антрацена как по ребру фуллерена C₆-C₆, так и по ребру C₆-C₅. Для оптимизации использования компьютерного оборудования данную оценку проводили с помощью программных пакетов Priroda 11 и Orca 3.0 [26]. Реакцию

циклоприсоединения антрацена к C60 можно представить в виде следующей цепочки: C60 + C14H10 ® C14H10(phys)...C60 ® C14H10(TS)...C60 ® C14H10-C60, (1) где C60 + C14H10 - изолированные реагенты, C14H10(phys)...C60 - состояние физической адсорбции антрацена на поверхности фуллерена, которое фактически является предреакционным комплексом реакции циклоприсоединения, C14H10(TS)...C60 - переходное состояние и C14H10-C60 - аддукт. В таблице 1 приведены некоторые геометрические характеристики исследуемых систем в каждом из перечисленных выше состояний. А Б Рис. 2 - Структура аддуктов фуллерена C60 с антраценом (А) и тетраценом (Б) по данным квантово-химических расчётов. Как видно из приведённых в таблице 1 данных, заметные различия в структурных характеристиках в расчётах без учёта и с учётом дисперсионных взаимодействий в полуэмпирической модели Гримме наблюдаются только для состояния физической адсорбции, что и следовало ожидать. При этом существенное расхождение (~50 пм) наблюдается только для расстояния от атома углерода (С) фуллерена до атома углерода (С*) антрацена. Следует отметить, что переходное состояние в реакции циклоприсоединения по ребру С6-С5 характеризуется сильной асимметрией по сравнению с присоединением по ребру С6-С6. Также обратим внимание на то, что геометрические характеристики как изолированных молекул, так и аддукта, совпадают в разных моделях с достаточной точностью. Таблица 1 -

Геометрические характеристики фуллерена C60 и антрацена в различных состояниях цепочки (1) по данным квантово-химических расчётов (рис. 2А, расстояния приведены в пикометрах (пм), углы в градусах) Priroda11 PBE/SVP Orca 3.0 PBE/SVP D3(BJ) Геометрический Ребро фуллерена Ребро фуллерена

Параметр	С6-С5	С6-С6	С6-С5	С6-С6	Изолированные реагенты	R(C-C)													
Изолированные реагенты	145.8	140.6	145.8	140.4	R(C-C)	145.8	140.6	145.8	140.4	R(C-C)	145.8	140.6	145.8	140.4	R(C-C)	145.8	140.6	145.8	
Предреакционный комплекс	145.8	140.6	145.8	140.4	R(C-C)	145.8	140.6	145.8	140.4	R(C-C)	145.8	140.6	145.8	140.4	R(C-C)	145.8	140.6	145.8	140.4
Переходное состояние	155.3	147.5	154.8	147.6	R(C-C)	155.3	147.5	154.8	147.6	R(C-C)	155.3	147.5	154.8	147.6	R(C-C)	155.3	147.5	154.8	147.6
Аддукт	163.9	161.0	163.5	160.5	R(C-C)	163.9	161.0	163.5	160.5	R(C-C)	163.9	161.0	163.5	160.5	R(C-C)	163.9	161.0	163.5	160.5

Более существенные различия между различными уровнями расчёта можно увидеть, если оценить термодинамические параметры реакции. На рисунке 3 приведена энтальпийная диаграмма цепочки (1). Особое внимание необходимо обратить на то, что состояние физической адсорбции в рассматриваемых системах в эксперименте не фиксируется. Сопоставление расчётных и экспериментальных активационных и энтальпийных параметров реакции циклоприсоединения в соответствии с цепочкой (1) и рисунком (3) приведено в таблице 2. Из данных в таблице 2 можно сделать вывод о том, что реакция циклоприсоединения антрацена к фуллерену C60 должна преимущественно протекать по ребру С6-С6, а не С6-С5. На это указывают как результаты расчётов без учёта дисперсионных поправок, так и с их учетом.

Действительно, во-первых, энтальпия реакции, протекающей по ребру C6-C6, существенно отрицательнее, чем по ребру C6-C5, во-вторых, в случае ребра C6-C5 энтальпия активации прямой реакции выше, чем обратной, в то время как по ребру C6-C6 наоборот. Основываясь на этих данных, все последующие расчёты по схеме (1) проводились только с учётом взаимодействия по ребру C6-C6.

Таблица 2 - Активационные ($\Delta H_{a\rightarrow}$ и $\Delta H_{a\leftarrow}$) и термодинамические параметры (ΔH_{phys} и ΔH_o) в кДж/моль реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C60 (рис. 3) Расчет-ный уровень Ребро фулле-рена ΔH_{phys} $\Delta H_{a\rightarrow}$ $\Delta H_{a\leftarrow}$ ΔH_o Priroda 11 PBE/SVP C6-C5 -13.8 112.1 61.7 36.6 C6-C6 -11.2 73.3 92.0 -29.9 Orca 3.0 PBE/SVP D3(BJ) C6-C5 -52.3 90.6 54.2 -15.8 C6-C6 -52.1 50.9 82.1 -83.2 Экспери-мент [12] - 57 138 -81

Рис. 3 - Энтальпийная диаграмма реакции циклоприсоединения аценов (антрацена и тетрацена) к фуллерену C60: C60+ацен - исходные вещества, C60...ацен(phys) - предреакционный комплекс (состояние физической адсорбции), C60...ацен(TS) - переходное состояние, аддукт - продукт реакции, ΔH_o - энтальпия реакции, ΔH_{phys} - энтальпия физической адсорбции, $\Delta H_{a\rightarrow}$ - энергия активации прямой реакции, $\Delta H_{a\leftarrow}$ - энергия активации обратной реакции

Далее рассмотрим различия в расчётах с учётом дисперсионного взаимодействия и без учёта. Как видно из таблицы 2, в первую очередь различие касается энтальпии образования предреакционного комплекса, т.е. состояния физической адсорбции. Это различие вне зависимости от ребра полиэдра, по которому происходит циклоприсоединение, составляет ~ 40 кДж/моль. Различия между значениями энтальпии активации прямой реакции составляют ~ 20 кДж/моль, обратной - ~ 10 кДж/моль. Самым неоднозначным фактом, является то, что существенно отличаются энтальпии процесса, рассчитанные с учётом дисперсионных взаимодействий и без него. Причём эти различия самые существенные и составляют ~ 50 кДж/моль. Сопоставление же с экспериментом показывает, что наиболее адекватные результаты по энтальпийным параметрам по сравнению с экспериментом на уровне PBE/SVP получаются только с учётом дисперсионных взаимодействий в модели D3(BJ). При этом энтальпия реакции рассчитывается довольно точно: погрешность относительно эксперимента составляет ~ 2 кДж/моль, что является достаточно хорошим результатом на данном уровне теории. Расхождение экспериментального и теоретического значения энтальпии активации прямой реакции составляет ~ 6 кДж/моль, что также можно считать достаточно хорошим результатом, в то время как расхождение в обратной энтальпии активации составляет ~ 55 кДж/моль, что не попадает ни в какие допустимые диапазоны погрешностей. Причина подобного расхождения в значениях энтальпии активации обратной реакции при условии, что энтальпия активации прямой реакции и энтальпия реакции совпадают с приемлемой точностью, по нашему мнению, заключается в том, что авторы [12] использовали формулу из классической теории кинетики реакций, в которой принято, что $\Delta H_o = \Delta H_{a\rightarrow} - \Delta H_{a\leftarrow}$ (2) На это также указывает тот факт, что эти

авторы не смогли экспериментально определить ни энтальпию реакции циклоприсоединения тетрацена к фуллерену C₆₀, ни энтальпию активации обратной реакции этого процесса. Проблема заключается в том, что формула (2) не учитывает образование предреакционного комплекса, относительно которого рассчитываются энтальпии активации прямой и обратной реакций. В случае протекания реакции с образованием предреакционного комплекса энтальпия этой реакции будет рассчитываться по формуле: $\Delta H_0 = \Delta H_{phys} + \Delta H_{a\rightarrow} - \Delta H_{a\leftarrow}$ (3) Если учесть этот факт, то разница между энтальпиями активации обратной реакции (расчётной и экспериментальной) составит менее 4 кДж/моль, что является вполне удовлетворительным результатом для выбранного уровня теории. На следующем этапе было проведено исследование реакции (1) с помощью программного пакета Gaussian 09. При этом использовались: GGA-функционал PBE/PBE (аналог PBE в Priroda и Orca) и гибридный функционал B3LYP. Во всех расчётах был применен атомный базисный набор SVP, что и в расчётах с помощью Priroda и Orca. С использованием гибридного функционала B3LYP были проведены расчёты как с учётом дисперсионных взаимодействий в модели Grimme DFT-D3(BJ), так и без их учёта. С использованием функционала PBE/PBE были проведены расчёты только с включением дисперсионных взаимодействий. Анализ структур различных состояний по реакции (1), полученных в разных приближениях в программном пакете Gaussian09, не выявил каких-либо существенных различий с результатами, приведёнными в таблице 1, поэтому детально на них мы не будем останавливаться. В таблице 3 приведены активационные и термодинамические параметры реакции (1), полученные на разных уровнях теории в рамках программного пакета Gaussian 09. Поскольку ранее было установлено, что циклоприсоединение должно протекать по ребру C₆-C₆, то в этой части работы вариант протекания реакции по ребру C₅-C₆ не рассматривался. Энергетические параметры, приведённые в таблице 3, ещё раз демонстрируют, что расчёты даже только энтальпии реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C₆₀ не дают сколь-нибудь

Таблица 3 - Активационные и термодинамические параметры (кДж/моль) реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C₆₀ по ребру C₆-C₆ (рис. 3), полученные в рамках программного пакета Gaussian09

Расчетный уровень	ΔH_{phys}	$\Delta H_{a\rightarrow}$	$\Delta H_{a\leftarrow}$	ΔH_0
B3LYP/ SVP 1.7	105.0	101.6	5.0	PBE/PBE/ SVP D3(BJ) -66.5
40.1	85.9	-112.4	B3LYP/ SVP D3(BJ) -45.1	64.3 98.0 -78.8
Эксперимент [12]	- 57	138	- 81	адекватных результатов, если не учтены дисперсионные взаимодействия.

Далее следует отметить, что расчёты методом PBE/PBE дают значительно худший результат по сравнению с таковым в программном пакете Orca. Наиболее адекватные результаты были получены на уровне B3LYP/SVP с учётом дисперсионных взаимодействий в модели DFT-D3(BJ). Эти результаты сопоставимы по точности с результатами, полученными в рамках Orca PBE/SVP DFT-D3(BJ), однако, если в Orca энтальпия активации прямой реакции

недооценена на ~ 6 кДж/моль, то в Gaussian она переоценена на ~ 7 кДж/моль, в Orca энтальпия процесса переоценена на ~ 2 кДж/моль, а в Gaussian она недооценена на такую же величину. С энтальпией активации обратной реакции в Gaussian ситуация точно такая же, как и в Orca, и если использовать ту же методику, то расхождение эксперимента и расчёта составит ~ 5 кДж/моль. Стоит отметить, что при весьма сходных результатах, полученных в рамках программных пакетов Orca 3.0 и Gaussian 09, время расчёта существенно отличается не в пользу Gaussian 09. Поэтому расчёт термодинамических и активационных параметров реакции циклоприсоединения тетрацена был проведён нами только на уровне Orca 3.0 PBE/SVP DFT-3(BJ). Полученная структура показана на рис.2Б, а результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными приведены в таблице 4. Как видно из таблицы 4, различие расчётной и экспериментальной энтальпии активации прямой реакции составляет менее 2 кДж/моль, что является весьма хорошим результатом.

Таблица 4 - Активационные и термодинамические параметры (кДж/моль) реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C₆₀ (рис. 3)

уровень	ΔH_{phys}	ΔH_a°	$\Delta H_a^{\Delta H_0}$	Orca 3.0 PBE/SVP D3(BJ)
Расчетный	-65.8	48.8	23.3	-40.2
Эксперимент [12]	-47	-	-	-

47 - - Заключение В данной работе показано, что при квантово-химическом исследовании циклоприсоединения антрацена и тетрацена к фуллерену C₆₀, которое осуществляется через образование предреакционного комплекса за счет физической адсорбции молекул на поверхности фуллерена, для получения корректных структурных и энергетических характеристик реакции необходимо учитывать дисперсионные взаимодействия. Это можно достичь с достаточной степенью точности применением полуэмпирической модели Grimme, которая в комбинации с квантово-химической расчетной схемой PBE/SVP с использованием программного пакета Orca даёт хорошие результаты за вполне приемлемое расчетное время, что позволяет рекомендовать этот расчетный уровень для исследования адсорбции и реакций различных соединений на фуллеренах и, возможно, нанотрубках.