

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 дальнodelствующих (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 дальнodelствующих поправок в функционалы плотности [8] или их учёт в рамках простой полуэмпирической модели Гримме [9-11]. Ранее на примере реакции циклоприсоединения цикlopентадиена к фуллерену C₆₀ нами были сопоставлены экспериментальные и расчётные активационные параметры реакции и предложен оптимальный вариант расчёта [5,6]. В продолжение этой работы была предпринята попытка подобных исследований для двух молекул аценового ряда, антрацена и тетрацена [12], в сопоставлении с экспериментальными данными по кинетике реакции Дильса-Альдера этих молекул с фуллереном C₆₀ [13]. Однако в [12] не было учтено, что экспериментально энтальпии активации и тепловые эффекты процесса были определены в толуоле. В данной работе проведена оценка энтальпий активации прямой и обратной реакции и тепловой эффект процесса с учётом эффектов сольватации в модели поляризованного континуума PCM, а также с учётом и без учёта дисперсионных взаимодействий в модели Гримме. Поскольку в [13] полный набор термодинамических параметров экспериментально определён только для антрацена (рис. 1), в данном исследовании мы ограничились только этим соединением. Метод исследования При проведении данного исследования были использованы квантово-химические программные пакеты 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, а также невозможен учёт эффектов сольватации, поэтому данные предварительных расчётов в настоящей работе не приводятся. 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 последней версии полуэмпирической модели Гримме DFT-D3(BJ) [11]. Дополнительно для сопоставления полученных результатов 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. При использовании программного пакета Orca учёт эффектов сольватации проводился в рамках модели поляризованного континуума COSMO, встроенной в программный пакет. При использовании программного пакета Gaussian 09 учёт эффектов сольватации проводился в рамках модели PCM по умолчанию. Параметры для моделирования растворителя (толуола) брались из базы данных соответствующего программного пакета. 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. Рис. 1 - Структура антрацена Для изучения механизма протекания реакции по специальной процедуре оптимизации были найдены переходные состояния, которые затем были проверены на соответствие исследуемой реакции по процедуре следования внутренней координате реакции (IRC). Все найденные переходные состояния соответствовали изучаемой реакции. Результаты и обсуждение Как известно, полиэдр фуллерена C₆₀ состоит из граней, содержащих шесть (грань C₆) и пять (грань C₅) атомов углерода. В [12] было показано, что реакция фуллерена с антраценом и тетраценом протекает преимущественно по ребру C₆-C₆, как это было предположено в [13], а также как это было установлено в [4] для реакции циклоприсоединения цикlopентадиена с фуллереном C₆₀. В работе [13] авторами также показано, что циклоприсоединение антрацена протекает по

центральному бензольному кольцу. 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. Таблица 1 - Геометрические характеристики фуллерена C₆₀ и антрацена в различных состояниях цепочки (1) по данным квантово-химических расчётов с учётом влияния растворителя в модели PCM. (рис. 2, расстояния приведены в пикометрах (пм), углы в градусах) Геометрический Orca 3.0 PBE/SVP Gaussian 09 B3LYP/SVP параметр D3(BJ) D3(BJ)

Изолированные реагенты	R(C-C)	140,7	140,6	139,8	139,8	R(C*-C*)	282,5	282,5	281,1	281,7
Предреакционный комплекс	R(C-C)	140,6	140,4	139,8	139,4	R(C*-C*)	282,5	282,2	281,3	281,4
Переходное состояние	R(C-C)	147,5	147,7	147,5	146,9	R(C*-C*)	272,2	271,9	270,4	271,0
Аддукт	R(C-C)	160,9	160,4	160,5	161,0	R(C*-C*)	259,5	259,4	259,4	259,2

Как видно из приведённых в таблице 1 данных, заметные различия в структурных характеристиках для расчётов 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 для Orca и ~100 пм для Gaussian) наблюдается только для расстояния от атома углерода (C) фуллерена до атома углерода (C*) антрацена. Обратим внимание на то, что геометрические характеристики как изолированных молекул, так и аддукта, совпадают в разных моделях с достаточной точностью. Также следует отметить, что геометрические параметры для расчётов, полученных в разных приближениях и разных программных пакетах, отличаются незначительно или вообще не отличаются. Более существенные различия между различными схемами 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. Таблица 2 - Активационные (ΔH_{а→} и ΔH_{а←}) и термодинамические параметры (ΔH_{phys} и ΔH_o) в кДж/моль реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C₆₀ (рис. 3), полученные с учетом влияния растворителя в модели PCM Расчет-ный уровень DFT-D3 ΔH_{phys} ΔH_{а→} ΔH_{а←} ΔH_o Orca 3.0 PBE/ SVP - Δ*) -16,4 - 74,3 17,3 88,4 49,6 -30,5 50,5 D3(BJ) Δ -52,8

- 51,1 5,9 82,0 56,0 -83,7 2,7 B3LYP/ SVP - Δ 19,7 - 80,6 23,6 91,5 46,5 8,9 89,9 D3(BJ)
 Δ -56,2 - 65,3 8,3 83,5 54,5 -74,3 6,7 Gaussian 09 PBE/PBE/ SVP - Δ -4,4 - 66,7 9,7 89,9
48,1 -27,6 53,4 D3(BJ) Δ -65,9 - 39,0 18,0 85,5 52,5 -112,4 31,4 B3LYP/ SVP - Δ 4,2 -
101,6 44,6 101,0 37,0 4,8 85,8 D3(BJ) Δ -44,5 - 63,3 6,3 97,6 40,4 -78,8 2,2 Эксп. [13]
- 57 138 -81 *) - погрешность относительно экспериментальных значений

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 составляет ~ 40 кДж/моль. Различия между значениями энтальпии активации прямой реакции составляют ~ 20 кДж/моль, обратной - менее 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 до 80 кДж/моль. Следует также с большим сожалением отметить, что для программных пакетов Orca 3.0 и Gaussian 09 существенно различаются результаты, полученные в рамках одного и того же приближения. Это ещё раз показывает, что за одними и теми же названиями методов скрываются различные реализующие их алгоритмы. Рис. 2 - Структура аддукта фуллерена C₆₀ с антраценом по данным квантово-химических расчётов. Рис. 3 - Энтальпийная диаграмма реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C₆₀: C₆₀+антрацен - исходные вещества, C₆₀...антрацен(phys) - предреакционный комплекс (состояние физической адсорбции), C₆₀...антрацен(TS) - переходное состояние, аддукт - продукт реакции ΔH_0 - энтальпия реакции, ΔH_{phys} - энтальпия физической адсорбции, $\Delta H_{a\rightarrow}$ - энергия активации прямой реакции, $\Delta H_{a\leftarrow}$ - энергия активации обратной реакции. Сопоставление с экспериментом показывает, что наиболее адекватные результаты по энтальпийным параметрам получаются при использовании программного пакета Orca на уровне PBE/SVP с учётом дисперсионных взаимодействий в модели D3(BJ). При этом энтальпия реакции рассчитывается довольно точно: погрешность относительно эксперимента составляет ~ 3 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 56 кДж/моль, что не попадает ни в какие допустимые диапазоны погрешностей. Следует также заметить, что полученные результаты практически полностью совпадают с таковыми, полученными в [12] для этой же реакции, рассчитанной без учёта эффектов сольватации, что показывает их слабое влияние на протекание процесса. Практически с такой же точностью совпадают с экспериментом результаты, полученные в рамках программного пакета Gaussian на уровне B3LYP/SVP (D3BJ). Погрешность

относительно эксперимента в энтальпии реакции составляет ~ 2 кДж/моль, прямой энтальпии активации ~ 6 кДж/моль, а обратной энтальпии активации ~ 40 кДж/моль. Как видно из таблицы 2, на уровне PBE/PBE/SVP как с учётом так и без учёта дисперсионных поправок Gaussian не даёт хорошего согласия с экспериментом, в то время как Orca на уровне B3LYP/SVP (D3BJ) даёт лишь немного худшее согласие, которое возможно улучшить, если задать более жёсткие критерии сходимости. Однако, при таком хорошем согласии с экспериментальными данными в энтальпии процесса и прямой энтальпии активации недоумение вызывает такое значительное расхождение при определении энтальпии активации обратной реакции во всех вариантах расчётов. Причина подобного расхождения, по нашему мнению, заключается в том, что авторы использовали формулу из классической теории кинетики реакций, в которой принято, что $\Delta H_{\text{exr}} = \Delta H_{\text{a}\rightarrow} - \Delta H_{\text{a}\leftarrow}$ (2) На это также указывает тот факт, что авторы [13] не смогли экспериментально определить ни энтальпию реакции циклоприсоединения антрацена к фуллерену C₆₀, ни энтальпию активации обратной реакции этого процесса. Проблема в том, что формула (2) не учитывает образование предреакционного комплекса, относительно которого и рассчитаются энтальпии активации прямой и обратной реакций. В случае протекания реакции с образованием предреакционного комплекса энтальпия этой реакции будет рассчитываться по формуле: $\Delta H_{\text{exr}} = \Delta H_{\text{rphys}} + \Delta H_{\text{a}\rightarrow} - \Delta H_{\text{a}\leftarrow}$ (3) Если учесть этот факт, то разница между энтальпиями активации обратной реакции (расчётной и экспериментальной) станет значительно меньше. В таблице 3 приведены значения скорректированной энтальпии активации, которая была получена путём прибавления энтальпии образования предреакционного комплекса к обратной энтальпии активации, и новой погрешности относительно эксперимента. Для удобства приведены значения для расчётов только с учётом дисперсионных взаимодействий. Как видно, погрешность во всех случаях существенно уменьшилась и находится в разумном соотношении с погрешностями, полученными для энтальпии реакции и энтальпии активации прямой реакции, что подтверждает правильность нашего предположения. Таблица 3 - Значения скорректированной энтальпии активации обратной реакции (1) и погрешность относительно эксперимента (кДж/моль).

Результаты получены с учётом влияния растворителя в модели PCM и дисперсионных поправок в модели D3BJ

Метод	Расчётный уровень $\Delta H_{\text{a}\leftarrow}$ -корр	Δ
Orca PBE/SVP	134,8	3,3
Orca B3LYP/SVP	139,7	1,7
Gaussian PBE/PBE/SVP	151,4	13,4
Gaussian B3LYP/SVP	142,1	4,1

Заключение В данной работе показано, что при квантово-химическом исследовании циклопри-соединения антрацена 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 Гримме, 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. Также показано, что учёт сольватационных эффектов в модели PCM практически не влияет на результаты расчёта. Автор благодарен проф. А.М.Кузнецову за обсуждение результатов.