

А. Н. Маслий, А. М. Кузнецов

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ
ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРИМЕРЕ ОБРАЗОВАНИЯ АДДУКТА
ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀**

Ключевые слова: метод функционала плотности, фуллерены, циклопентадиен, реакция Дильса-Алдера.

В рамках теории функционала плотности с использованием различных квантово-химических программных пакетов, функционалов и атомных базисных наборов исследована роль ван-дер-ваальсовых взаимодействий на примере реакции Дильса-Алдера между фуллереном C₆₀ и молекулой циклопентадиена.

Key words: density functional calculations, fullerenes, cyclopentadiene, cycloaddition reaction.

Within the density functional theory using a number of different quantum-chemical program packages, functionals and atomic basis sets the role of van-der-waals interactions on an example of Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and fullerene C₆₀ has been analysed.

Введение

Фуллерены и нанотрубки благодаря своим специфическим свойствам в течение последнего десятилетия являются объектами пристального внимания исследователей. Ещё более усиливает интерес к этим соединениям возможность модификации их поверхности, что позволяет в итоге получать материалы с заданными свойствами. Все эти соединения имеют большой потенциал для использования в различных областях химии таких, как катализ, нанотехнологии, защита окружающей среды, биохимия и медицина [1-3].

Важную роль в исследовании фуллеренов, нанотрубок и их функционализированных производных играют методы квантовой химии. С их помощью становится возможным детально исследовать механизмы реакций, устанавливать возможность синтеза тех или иных функциональных производных и изучать их свойства.

В реакциях фуллеренов и нанотрубок с различными соединениями очень важную роль играют дальнедействующие межмолекулярные взаимодействия (или ван-дер-ваальсовы), включающие в себя дисперсионные, диполь-дипольные и ориентационные взаимодействия. Методы квантовой химии не всегда способны адекватно описывать взаимодействия этого типа. Для более корректного описания этого типа взаимодействий в рамках методов теории функционала плотности существует два подхода — использование новых функционалов с учётом дисперсионного взаимодействия (например, функционал ω B97XD [4]) и учёт слабых взаимодействий при помощи простой полуэмпирической модели Гримме [5,6] (DFT-D3).

Ещё одной трудностью в изучении реакций с участием фуллеренов и нанотрубок методами квантовой химии является размер этих частиц, по мере увеличения которого квантово-химические расчёты значительно усложняются и предъявляются повышенные требования к компьютерному оборудованию и программному обеспечению.

Для того, чтобы проводить исследования реакций с участием фуллеренов и нанотрубок, необ-

ходимо выбрать программный пакет, метод исследования и атомный базисный набор, позволяющие получать адекватные результаты за приемлемое время. Ранее, в [7] было проведено сравнение трех программных пакетов (Priroda, Orca и Gaussian) и показано на примере расчетов комплексных соединений, что эти пакеты при использовании одинаковых методов и атомных базисных наборов дают одинаковые результаты, но существенно отличаются по затратам компьютерного времени.

Целью данной работы был анализ роли дисперсионных взаимодействий в рамках вышеуказанных программных пакетов с использованием разного типа функционала плотности и атомных базисных наборов на примере реакции Дильса-Алдера между фуллереном C₆₀ и циклопентадиеном (C₅H₆). Ранее эта реакция циклоприсоединения изучалась на квантово-химическом уровне в работе [8]. В качестве программных пакетов для квантово-химических расчётов авторами были выбраны Turbomole 6.0.1, Gaussian03 и ADF 09.01. Оптимизация геометрии проводилась на уровне RI-BP86-D3/def2-SVP, и далее в программном пакете ADF на уровне BP86-D3/TZ2P+ проводился расчёт полных энергий. Авторы ставили перед собой цель выяснить, по какому из рёбер полиэдра C₆₀ (C₆-C₆ или C₆-C₅) преимущественно протекает данная реакция, а также рассчитать активационные параметры реакции.

Методы исследования

В нашем исследовании для проведения квантово-химических расчётов были выбраны программные пакеты Priroda 11 [9], Orca 2.9 [10] и Gaussian09 [11]. В случае программных пакетов Priroda и Orca использовались дважды и трижды валентно-расщеплённые базисные наборы Алрича SVP и TZVP [12], а в расчетах программным пакетом Gaussian использовался только базисный набор SVP.

Расчёты в программных пакетах Priroda и Orca проводились в рамках GGA функционала плотности PBE [13], а в программном пакете Gaussian расчёты были выполнены с использованием широко распространенного гибридного функционала первого поколения B3LYP [14] и гибридного функционала

второго поколения ω B97XD, включающего учёт дисперсионных взаимодействий [4].

В программном пакете Огса дополнительно проводился учёт слабых взаимодействий в полуэмпирических моделях Гримме VDW06 [5] и VDW10 [6]. VDW06 в этом программном пакете является моделью для учёта слабых взаимодействий по умолчанию, так как представляет собой более общую модель по сравнению с другими.

Все расчёты были выполнены с полной оптимизацией геометрических параметров без каких-либо ограничений по симметрии. По завершении оптимизации геометрии для некоторых систем были проведены расчёты частот нормальных колебаний. Отсутствие в спектрах отрицательных мод указывало на соответствие оптимизированной структуры минимуму полной энергии.

Результаты и обсуждение

В работе [8] авторами был сделан вывод о том, что присоединение цикlopentadiена к фуллерену C_{60} осуществляется преимущественно по ребру C_6-C_6 фуллеренового многогранника. Было показано, что реакции циклоприсоединения предшествует стадия физической адсорбции молекулы C_5H_6 на C_{60} с расстоянием $3.12 \text{ \AA}$ между ближайшими углеродными атомами фуллерена и молекулы (рис. 1, А) с образованием слабосвязанного состояния, обусловленного главным образом дисперсионным взаимодействием, а затем через переходное состояние образуется аддукт с нормальными ковалентными связями (рис. 2, Б). В нашей работе мы проводили расчёты присоединения цикlopentadiена только по ребру C_6-C_6 .

В таблице 1 приведены геометрические характеристики, полученные на разном уровне теории без учета межмолекулярных взаимодействий, для исходных частиц C_{60} и молекулы цикlopentadiена, физисорбированного цикlopentadiена и для образуемого на поверхности фуллерена аддукта. Аналогичные данные, но полученные с учётом поправок на ван-дер-ваальсовы взаимодействия с использованием разных моделей, представлены в таблице 2.

Как показывают расчёты, не учитывающие ван-дер-ваальсовы взаимодействия между цикlopentadiеном и фуллереном (табл. 1), все геометрические параметры слабо зависят от выбранного метода расчёта за исключением расстояния $R(C_F-C_p)$. Его значения изменяются от ~ 3.4 до $\sim 3.9 \text{ \AA}$. Учет ван-дер-ваальсовых взаимодействий приводит к существенному уменьшению этого расстояния, которое изменяется в интервале от ~ 3.0 до $\sim 3.2 \text{ \AA}$ (табл. 2). Этот результат представляется вполне закономерным, поскольку дисперсионные взаимодействия, вносящие в данном случае максимальный вклад в полное ван-дер-ваальсово взаимодействие между рассматриваемыми молекулами, имеют, как известно, притягательный характер. Следует отметить, что разброс в значениях $R(C_F-C_p)$ в зависимости от метода учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий заметно снижается по сравнению с данными, полученными без учета этих взаимодействий.

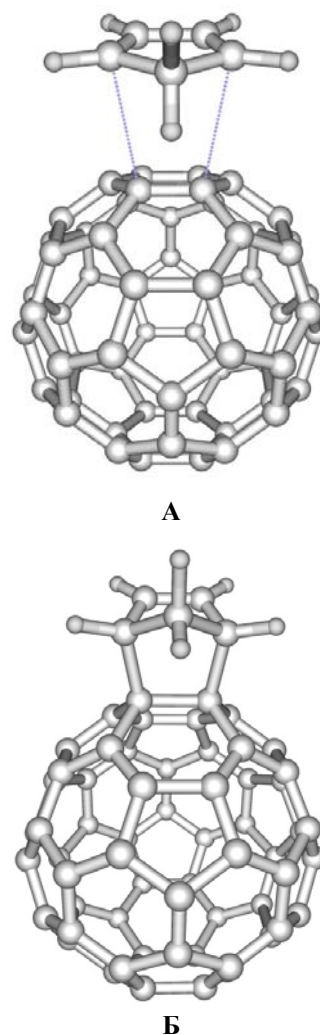


Рис. 1 - Структуры, образуемые в результате взаимодействия цикlopentadiена C_5H_6 с фуллереном C_{60} : А – состояние физической адсорбции за счет слабых дисперсионных взаимодействий; Б – аддукт цикlopentadiен-фуллерен с образованием двух ковалентных связей C-C

Как следует из приведенных в таблицах 1 и 2 данных, учет ван-дер-ваальсовых взаимодействий практически не оказывает влияния на структурные параметры аддукта $C_{60}-C_5H_6$, взаимодействие внутри которого имеет обычный ковалентный характер.

Нам не известны экспериментальные данные о структурных параметрах слабосвязанного ван-дер-ваальсова комплекса $C_{60} \cdots C_5H_6$, а поэтому на основе рассчитанных геометрических характеристик сделать выбор между используемыми методами учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий не представляется возможным. Для этой цели необходим расчет энергетических параметров рассматриваемой реакции, для которой имеются некоторые экспериментальные данные (см. далее).

Таблица 1 - Геометрические параметры C_{60} , C_5H_6 и продуктов их взаимодействия, рассчитанные с использованием различных программных пакетов и методов (функционал/базис) без учета ан-дер-ваальсовых взаимодействий. Длины связей даны в ангстремах, углы в градусах

	Priroda		Orca		Gaussian09
	PBE/SVP	PBE/TZVP	PBE/SVP	PBE/TZVP	B3LYP/SVP
Изолированный C_{60}					
$R(C_6-C_6)$	1.408	1.399	1.407	1.399	1.398
$R(C_6-C_5)$	1.458	1.454	1.458	1.453	1.455
Изолированный C_5H_6					
$R(CH-CH)$	1.364/1.468	1.356/1.465	1.363/1.468	1.356/1.465	1.353/1.469
$R(CH-CH_2)$	1.504	1.503	1.504	1.503	1.504
Ван-дер-ваальсов комплекс $C_{60}...C_5H_6$					
$R(C_6-C_6)^*$	1.408	1.399	1.408	1.399	1.398
$R(C_F-C_p)$	3.482	3.813	3.387	3.680	3.854
$R(CH-CH_2)$	1.503	1.502	1.503	1.502	1.504
$\angle \alpha$	0.425	0.173	0.514	0.324	0.127
Аддукт $C_{60}-C_5H_6$					
$R(C_6-C_6)^*$	1.613	1.604	1.612	1.608	1.616
$R(C_F-C_p)$	1.604	1.602	1.605	1.602	1.598
$R(CH-CH_2)$	1.541	1.540	1.541	1.540	1.540
$\angle \alpha$	32.65	32.71	32.71	32.66	33.03

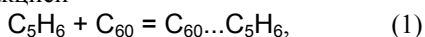
Таблица 2 - Геометрические параметры C_{60} , C_5H_6 и продуктов их взаимодействия, рассчитанные с использованием различных программных пакетов и методов (функционал/базис) с учетом поправок на ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Длины связей даны в ангстремах, углы в градусах

	Orca				Gaussian09
	PBE/SVP		PBE/TZVP		ω B97XD/SVP
	VDW06	VDW10	VDW06	VDW10	
Изолированный C_{60}					
$R(C_6-C_6)$	1.407	1.407	1.399	1.399	1.389
$R(C_6-C_5)$	1.457	1.458	1.452	1.453	1.451
Изолированный C_5H_6					
$R(CH-CH)$	1.363/1.469	1.363/1.469	1.356/1.466	1.356/1.465	1.348/1.468
$R(CH-CH_2)$	1.505	1.504	1.503	1.503	1.500

Ван-дер-ваальсов комплекс C ₆₀ ...C ₅ H ₆					
R(C ₆ -C ₆)*	1.408	1.408	1.399	1.399	1.387
R(C _F -C _p)	2.963	3.121	3.011	3.244	3.156
R(CH-CH ₂)	1.502	1.502	1.501	1.501	1.499
∠α	1.743	1.088	1.498	0.868	0.830
Аддукт C ₆₀ -C ₅ H ₆					
R(C ₆ -C ₆)*	1.610	1.611	1.606	1.607	1.601
R(C _F -C _p)	1.600	1.603	1.598	1.600	1.583
R(CH-CH ₂)	1.541	1.540	1.540	1.540	1.534
∠α	32.48	32.62	34.44	32.58	33.01

∠α - двугранный угол CH₂-CH-CH-CH в цикlopentadiене, R(C_F-C_p) - наименьшее расстояние от атома углерода фуллерена до атома углерода цикlopentadiена (см. рис. 1), R(C₆-C₆)* - длина ребра фуллерена непосредственно под цикlopentadiеном.

Образование ван-дер-ваальсова комплекса между цикlopentadiеном и фуллереном можно представить реакцией



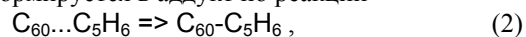
энергетические эффекты которой, рассчитанные с учетом и без учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий на нескольких уровнях теории, приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Энергетические эффекты реакций (1) и (2) (ккал/моль)

	Реакция 1	Реакция 2
Без учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий		
Priroda PBE/SVP	-2.05	-15.26
Priroda PBE/TZVP	-1.62	-9.47
Orca PBE/SVP	-1.86	-15.12
Orca PBE/TZVP	-1.06	-11.18
Gaussian09 B3LYP/SVP	-0.21	-8.92
С учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий		
Orca PBE/SVP VDW06	-8.15	-20.62
Orca PBE/SVP VDW10	-6.83	-17.02
Orca PBE/TZVP VDW06	-6.56	-17.58
Orca PBE/TZVP VDW10	-5.55	-13.60
Gaussian09 ωB97XD/SVP	-7.51	-24.77
ADF 09.01 BP86-D3/TZ2P+ [8]	-7.10	-16.30
Эксперимент [15,16]		-22.0...-17.6

Как видно из этой таблицы, без учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий рассчитанный энергетический эффект реакции (1) оказывается в несколько раз недооцененным по сравнению с данными при учете этих взаимодействий. В последнем случае разброс рассчитанных значений составляет около 2.5 ккал/моль, а сами значения соизмеримы с оценкой -7.1 ккал/моль, полученной в работе [8]. Полученные нами результаты явно указывают на принципиальную необходимость учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий при расчетах энергетических параметров подобного типа реакций.

В ходе реакции Дильса-Альдера между цикlopentadiеном и фуллереном C₆₀ через некоторое переходное состояние ван-дер-ваальсов комплекс трансформируется в аддукт по реакции



энергетические эффекты которой в зависимости от расчетного метода также приведены в таблице 3.

В работах [15,16] было выполнено исследование кинетики реакции (2), на основе которого была определена энергия активации прямой (6.9 ккал/моль) и обратной реакций (26.7±2.2 ккал/моль). По разности этих энергий активации можно оценить энергетический эффект реакции, что дает значения в интервале -22.0 ... -17.6 ккал/моль. Как видно из данных в таблице 3, расчеты энергии реакции (2), выполненные на уровне Orca PBE/SVP VDW06 и Orca PBE/TZVP VDW06, дают результаты, наиболее близкие к экспериментальным оценкам по данным [15,16]. При этом расчеты на уровнях Gaussian09 ωB97XD/SVP и Orca PBE/SVP VDW10 дают значения, несколько выходящие за интервал экспериментальной оценки.

Заключение

Показано, что учёт межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий играет важную роль при исследовании реакций циклоприсоединения, протекающих через образование предреакционного ван-дер-ваальсова комплекса. Роль их учета распространяется как на структурные, так и на энергетические характеристики исследуемых систем. При том, что учёт слабых взаимодействий практически не влияет на структуры аддуктов, образованных ковалентными связями, он оказывает заметное влияние на энергетику реакций.

Как показано в данной работе, наиболее адекватные результаты могут быть получены с использованием модели Гримме VDW06 в программном пакете Orca с атомными базисными наборами SVP и TZVP. Для получения окончательного вывода о наиболее оптимальном программном пакете, методе исследования и базисном наборе при изучении химических реакций с участием фуллеренов следует также изучить структуру переходного состояния реакции присоединения цикlopentадиена к фуллерену и оценить энергии активации, сопоставив их с экспериментальными значениями, приведенными в работах [15, 16]. Результаты этого исследования будут опубликованы в нашем следующем сообщении.

Литература

1. D.M. Guldi, N. Martin, *Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties* // Kluwer, Dordrecht, 2002.
2. F. Langa, J.-F. Nierengarten, *Fullerens. Principles and Applications*. // RSC, Cambridge, 2011.
3. A. Hirsch, M. Bettreich, in *Fullerenes, Chemistry and Reaction* // Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
4. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2008. -V 10. -P. 6615-6620.
5. S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *J. Comp. Chem.*, -2006, -V. 27 -P. 1787-1799.
6. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.*, -2010. -V. 132, -P. 154104-154122.
7. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, Сравнение производительности квантово-химических программных пакетов Gaussian09, Orca 2.9 и Priroda 11 на примере расчёта структур комплексов никеля(II) и меди(II) // *Вестник Казан. технол. ун-та*. -2012, -С. 7-11.
8. I. Fernandez, M. Sola, F.M. Bickelhaupt, Why do cycloaddition reactions involving C₆₀ prefer [6,6] over [5,6] bonds? // *Chem. Eur. J.*, -2013, in press (DOI:10.1002/chem.201300648)
9. Д.Н. Лайков, Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом функционала плотности, его применение к решению сложных химических задач. Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, МГУ, 2000.
10. Orca. An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package, 2012.
11. Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
12. A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian-basis sets for atoms Li to Kr // *J. Chem. Phys.*, -1992, -V 97, -P. 2571-2577.
13. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.*, -1996, -V. 77, -P. 3855-3868
14. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange" // *J. Chem. Phys.*, -1993, -V. 98, -P. 5648-5652.
15. L.M. Giovane, J.W. Barco, T. Yadav, A.L. Lafleur, J.A. Marr, J.B. Howard, V.M. Rotello, Kinetic stability of the fullerene C₆₀-cyclopentadiene Diels-Alder adduct // *J. Phys. Chem.*, -1993, -V. 97, -P. 8560-8561.
16. L.S.K. Pang, M.A. Wilson, Reactions of fullerenes C₆₀ and C₇₀ with cyclopentadiene // *J. Phys. Chem.*, -1993, -V. 97, -P. 6761-6763.

© А. Н. Маслий – канд. хим. наук, доц. каф. неорганической химии КНИТУ, masliy@kstu.ru; А. М. Кузнецов – д-р хим. наук, проф., зав. каф. неорганической химии КНИТУ, am_kuznetsov@kstu.ru.