

А. Н. Маслий, Ан. М. Кузнецов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ДИСПЕРСИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В РАСЧЕТАХ АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА МЕЖДУ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ C_5H_6 И ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60}

Ключевые слова: методы функционала плотности, фуллерен C_{60} , цикlopentadien, реакция Дильса-Альдера, энергия активации.

В рамках теории функционала плотности с использованием различных квантово-химических программных пакетов, функционалов и атомных базисных наборов исследована роль дисперсионных взаимодействий на примере оценки энергии активации реакции Дильса-Альдера между молекулой цикlopentadiена C_5H_6 и фуллереном C_{60} .

Key words: density functional methods, fullerene C_{60} , cyclopentadiene, Diels-Alder reaction, activation energy.

Within the density functional theory using a number of different quantum-chemical program packages, functionals and atomic basis sets the role of dispersion interactions on an example of activation energy evaluation of Diels-Alder reaction between cyclopentadiene C_5H_6 and fullerene C_{60} has been analysed.

Введение

Фуллерены и нанотрубки благодаря своим специфическим свойствам являются объектами пристального внимания исследователей. Ещё более повышает 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 с их участием, устанавливать принципиальную возможность синтеза тех или иных функциональных производных и изучать их свойства.

Ранее в работе [4] на основе квантово-химических расчетов была изучена реакция Дильса-Альдера между фуллереном C_{60} и цикlopentadiеном C_5H_6 и было показано, что эта реакция протекает по ребру C_6-C_6 полиэдра C_{60} . Рассчитанные энергетические эффекты были сопоставлены с экспериментальными значениями, полученными из значений прямой и обратной энергии активации этого процесса, приведенных в [5,6].

В нашей предыдущей работе [7] при изучении этой же реакции была показана важность учёта дисперсионных взаимодействий при квантово-химическом исследовании для получения корректных структурных и энергетических характеристик соединений. В частности, были рассчитаны структуры предреакционного комплекса (состояние физической адсорбции) и аддукта (ковалентно связанное состояние) и термодинамические характеристики перехода между этими состояниями.

Приведенные ниже результаты являются продолжением работы [7], а именно, нами были проведены расчеты структуры переходного состояния и активационные параметры вышеописанной

реакции с использованием нескольких программных квантово-химических пакетов, различных версий функционала плотности и атомных базисов, без учета и с учетом межмолекулярных дисперсионных взаимодействий с целью выбора наиболее оптимальной квантово-химической комбинации метод/атомный базис. Этот выбор был сделан на основе сопоставления расчетных и экспериментальных термодинамических и кинетических параметров рассматриваемой реакции.

1. Методика исследования

В данной работе, как и в [7], для проведения квантово-химических расчётов использовались программные пакеты Priroda 11 [8], Orca 2.9 [9] и Gaussian09 [10]. В случае программных пакетов Priroda и Orca использовались дважды и трижды валентно-расщеплённые базисные наборы Алрича SVP и TZVP [11].

Расчёты в программных пакетах Priroda и Orca проводились в рамках GGA-функционала плотности версии PBE [12], а в программном пакете Gaussian расчёты были выполнены с использованием гибридного функционала второго поколения ω B97XD, включающего учёт дисперсионных взаимодействий [13]. В программном пакете Priroda возможность учёта дисперсионных взаимодействий пока не реализована, а поэтому при использовании этого пакета эти взаимодействия не учитывались. В программном пакете Orca учёт дисперсионных взаимодействий проводился в полуэмпирических моделях Grimme VDW06 [14] и VDW10 [15].

Поиск переходных состояний на первом этапе осуществлялся при помощи программного пакета Priroda. Для найденных структур проводился расчёт частот нормальных колебаний, а наличие в спектре одной отрицательной моды указывало на соответствие оптимизированной структуры седловой точке первого порядка. Для однозначной идентификации этой седловой точки как переходного состояния реакции проводились расчёты спусков из седловой точки к реагентам и продуктам реакции по процедуре IRC.

Найденные программным пакетом Priroda переходные состояния были использованы в программных пакетах Orca и Gaussian в качестве стартовых структур для поиска переходных состояний, которые также проверялись по описанной выше схеме.

2. Результаты и обсуждение

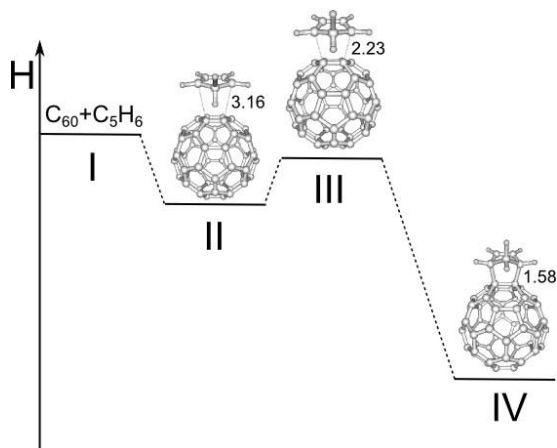


Рис. 1 – Энтальпийная диаграмма реакции Дильса-Альдера между C_5H_6 и C_{60} : исходное состояние – (I), предреакционный комплекс (состояние физической адсорбции) – (II), переходное состояние – (III), аддукт – (IV). Расстояния $R(C_r-C_{cp})$ в ангстремах приведены для расчетной комбинации Orca/PBE/SVP VDW06

Реакцию присоединения цикlopentadiена C_5H_6 к фуллерену C_{60} можно описать качественной энтальпийной диаграммой, показанной на рисунке 1. Как видно из рисунка, в этой реакции из исходных реагентов (I) образуется предреакционный комплекс (II), представляющий собой состояние физической адсорбции C_5H_6 на поверхности C_{60} за счёт слабых дисперсионных взаимодействий. Затем в результате дальнейшего сближения частиц образуется переходное состояние (III), из которого система переходит в конечное состояние (IV) – аддукт цикlopentadiен-фуллерен с образованием двух новых ковалентных связей C-C.

Геометрические характеристики состояний I, II и IV обсуждались ранее в [7], поэтому останавливаться на них подробно не будем. В таблице 1 приведены те же геометрические характеристики системы в переходном состоянии, которые были рассмотрены в таблицах 1 и 2 в [7] для состояний физической адсорбции и аддукта.

Как видно из таблицы 1, основные структурные характеристики самой молекулы цикlopentadiена $R(CH-CH_2)$ и $\angle\alpha$ отличаются незначительно для всех использованных комбинаций программный пакет/функционал/базис. Длина ребра C_6-C_6 в фуллереновом полиэдре также слабо изменяется в пределах 1.44-1.46 Å. Более заметную зависимость от метода расчета (от 2.2 до 2.3 Å) проявляет расстояние $R(C_r-C_{cp})$ между ближайшими атомами углерода в цикlopentadiене и фуллерене в структуре переходного состояния (рис. 1, III).

Таблица 1 - Геометрические параметры переходного состояния реакции Дильса-Альдера между C_5H_6 и C_{60} , рассчитанные с использованием различных программных пакетов и методов без учета и с учётом дисперсионных взаимодействий (длины связей в ангстремах, углы в градусах)

Функционал/базис	$R(C_6-C_6)^*$	$R(C_r-C_{cp})$	$R(CH-CH_2)$	$\angle\alpha$
Priroda				
PBE/SVP	1.456	2.215	1.506	17.12
PBE/TZVP	1.456	2.215	1.506	17.12
Orca				
PBE/SVP VDW06	1.453	2.273	1.506	15.31
PBE/SVP VDW10	1.460	2.247	1.507	16.47
PBE/TZVP VDW06	1.450	2.236	1.505	16.07
PBE/TZVP VDW10	1.457	2.215	1.506	17.15
Gaussian09				
ωB97XD/SVP	1.439	2.233	1.500	16.55
ωB97XD/TZVP	1.435	2.209	1.500	17.00

$\angle\alpha$ – двугранный угол $CH_2-CH-CH-CH$ в молекуле цикlopentadiена, $R(C_r-C_{cp})$ – наименьшее расстояние от атома углерода фуллерена до атома углерода цикlopentadiена в переходном состоянии (как показано на рис. 1). $R(C_6-C_6)^*$ – длина ребра фуллерена непосредственно под цикlopentadiеном.

Таким образом, геометрические параметры структуры переходного состояния исследуемой системы в целом слабо зависят от метода, базисного набора и учёта дисперсионных взаимодействий, что имело место и для структуры аддукта [7].

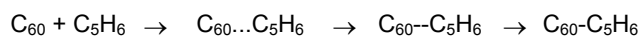
Одним из важных выводов, который был сделан нами на данном этапе, является явное указание на возможность получения структур переходных состояний с использованием высокоскоростного программного пакета Priroda для дальнейшего их использования в качестве стартовых при расчетах более ресурсоёмкими пакетами, методами и базисными наборами. При этом достигается существенный выигрыш во времени расчётов. Данное утверждение было проверено следующим образом: была построена предполагаемая структура переходного состояния и запущена на оптимизацию с использованием Priroda/PBE/SVP, Orca/PBE/SVP и Gaussian09/ωB97XD/SVP. Программные пакеты Priroda и Orca получили структуру переходного состояния, в то время как Gaussian09 спустя несколько

шагов оптимизации остановил расчёт из-за проблем со сходимостью процедуры SCF. После получения решения в программном пакете Priroda полученная структура переходного состояния была передана для решения в программный пакет Orca/PBE/SVP VDW (06 и 10) и в Gaussian/ωB97XD/SVP. В случае программного пакета Orca решение было получено за почти вдвое меньшее время по сравнению с первой задачей при том, что расчёты с использованием процедуры VDW значительно более сложные. В программном пакете Gaussian решение также было получено за несколько итераций оптимизации и без каких-либо проблем с процедурой SCF.

Таблица 2 - Рассчитанные энтальпии отдельных стадий и полной реакции Дильса-Альдера между C_5H_6 и C_{60} (ккал/моль) в соответствии с энтальпийной диаграммой, приведенной на рис. 1

Функционал/ базис	ΔH_{298} (I→II)	ΔH_{298} (II→III)	ΔH_{298} (III→IV)	ΔH_{298} (I→IV)
Priroda				
PBE/SVP	-0,87	8,98	-22,53	-14,42
PBE/TZVP	-0,51	12,59	-20,30	-8,22
Orca				
PBE/SVP VDW06	-8,05	5,19	-23,08	-25,94
PBE/SVP VDW10	-7,38	8,34	-22,03	-21,07
PBE/TZVP VDW06	-8,82	5,45	-20,54	-23,91
PBE/TZVP VDW10	-8,91	10,05	-20,61	-19,47
Gaussian09				
ωB97XD/ SVP	-6,62	13,22	-35,54	-28,94
ωB97XD/ TZVP	-10,97	15,79	-33,86	-29,04

На следующем этапе были получены термодинамические параметры всех соединений и оценены энергии активации прямой и обратной реакции, протекающей по схеме (рис. 1).



I	II	III	IV
Исходные реагенты	Предреакци- онный ком- плекс, со- стояние фи- зической адсорбции	Переходное состояние	Аддукт

Рис. 1

Поскольку экспериментальные данные имеются только для энергии активации прямой и обратной реакции между C_5H_6 и C_{60} , в таблице 2 мы приводим только рассчитанные энтальпии отдельных стадий, которые могут быть сопоставлены с экспериментальными энергиями активации.

Как и следовало ожидать, два первых расчетных уровня (Priroda/PBE/SVP и Priroda/PBE/TZVP), не учитывающих дисперсионное взаимодействие, дают значения $\Delta H_{298}(I \rightarrow II)$, существенно отличающиеся от полученных остальными методами, включающими учет дисперсионных взаимодействий. Действительно, переход $I \rightarrow II$ связан с образованием предреакционного комплекса вследствие физической адсорбции, которая, как известно, обусловлена главным образом дисперсионными взаимодействиями.

Как видно из таблицы 2, энергетические эффекты, полученные разными программными пакетами, разными методами и с использованием разных базисных наборов, существенно различаются. Для выбора наиболее подходящей для дальнейших исследований комбинации необходимо сопоставление с экспериментальными данными. Экспериментальные данные энтальпии активации прямой реакции между C_5H_6 и C_{60} приведены в [5], а обратной – в [6]. Из анализа данных работ следует, что авторы получили энтальпии (а не энергии) активации реакции. В работе [4] приведены энергии активации прямой и обратной реакций, полученные методами квантовой химии. К сожалению, в этой работе не указано, что именно авторы принимали за энергию активации – изменение полной энергии системы или же изменение энтальпии. В таблице 3 мы приводим рассчитанные значения энтальпии активации прямой и обратной реакций в сопоставлении с экспериментальными данными [5,6] и расчётными данными, полученными в [4].

Следует отметить, что в нашей расчетной схеме величина $\Delta H_{298}(II \rightarrow III)$ представляет собой энтальпию активации прямой реакции, а $\Delta H_{298}(III \rightarrow IV)$ с обратным знаком есть энтальпия активации обратной реакции.

Как видно из приведенных в таблице 3 результатов, во всех наших расчётах вне зависимости от программного пакета, версии функционала плотности и способа учёта дисперсионных взаимодействий лучшие результаты (с наименьшим отклонением от эксперимента) были получены с помощью базисного набора SVP.

Программный пакет Gaussian показал максимальные затраты компьютерного времени, делающих его практически неприемлемым для исследования подобных систем. При этом метод ωB97XD дал наибольшие отклонения от экспериментальных энтальпий активации, причем полученные значения переоценены как для прямой, так и обратной реакции. Однако этот функционал дает очень хороший результат для разности энтальпий активации прямой и обратной реакций, которую можно отождествить с энтальпийным эффектом $\Delta H_{298}(II \rightarrow IV)$.

Таблица 3 - Энтальпии активации (ккал/моль) прямой и обратной реакции Дильса-Альдера между C_5H_6 и C_{60}

Функционал/базис	$\Delta H_{298}^\ddagger$ (II→III)	$\Delta H_{298}^\ddagger$ (IV→III)	ΔH_{298} (II→IV)
Priroda			
PBE/SVP	8,9	22,5	-13,6
PBE/TZVP	12,6	20,3	-7,7
Orca			
PBE/SVP VDW06	5,2	23,1	-17,9
PBE/SVP VDW10	8,3	22,0	-13,7
PBE/TZVP VDW06	5,4	20,5	-15,1
PBE/TZVP VDW10	10,0	20,6	-10,6
Gaussian09			
ω B97XD/SVP	13,2	35,5	-22,3
ω B97XD/TZVP	15,8	33,9	-18,1
Литературные данные			
BP86-D3/TZ2P+ [4]	5,2	21,5	-16,3
Эксперимент [5,6]	6,9	26,7±2,2	-19,8±2,2

Программный пакет Priroda, несмотря на наименьшие затраты компьютерного времени, даёт слишком большую погрешность вследствие неучёта эффектов дисперсионных взаимодействий. Следует обратить внимание на то, что в рамках этого приближения значение $\Delta H_{298}^\ddagger$ (II→III) переоценивается, а $\Delta H_{298}^\ddagger$ (IV→III) недооценивается, вследствие чего их разность ΔH_{298} (II→IV) значительно отличается от экспериментального значения -19,8±2,2 ккал/моль.

В рамках программного пакета Orca использовались две модели учёта дисперсионных взаимодействий: VDW06 и VDW10. Как видно из таблицы 3, расчёты в рамках модели VDW06 несколько недооценивают величину $\Delta H_{298}^\ddagger$ (II→III), а в рамках модели VDW10 – переоценивают, в то время как $\Delta H_{298}^\ddagger$ (IV→III) недооценивается в рамках обеих моделей. Что же касается абсолютных значений, то по всем параметрам наиболее близкие к экспериментальным значениям получаются на уровне Orca/PBE/SVP VDW06. При этом рассчитанное значение $\Delta H_{298}^\ddagger$ (II→III) 5,2 ккал/моль совпадает, по видимому, случайно с таковым, полученным в [4] с использованием расчетного уровня BP86-D3/TZ2P+, в то время как для $\Delta H_{298}^\ddagger$ (IV→III) и ΔH_{298} (II→IV) наши расчеты (в таблице 3 выделены жирным шрифтом) более близки к диапазону экспериментальных значений.

Заключение

В рамках данной работы показано, что учёт межмолекулярных дисперсионных взаимодействий играет важную роль при исследовании реакций, в которых возможно образование дальнодействующих типов связи. Это влияние распространяется как на структурные, так и энергетические характеристики исследуемых систем. При том, что учёт дисперсионных взаимодействий практически не влияет на структуры систем только с ковалентными связями, он всё же оказывает значительное влияние на энергетику реакций. На примере реакции Дильса-Альдера между цикlopentadiеном C_5H_6 и фуллереном C_{60} показано, что наилучшие результаты получаются при использовании GGA-функционала версии PBE с относительно небольшим валентно-расщеплённым базисным набором SVP и с учетом дисперсионных взаимодействий в рамках модели VDW06.

Полученные в ходе расчётов данные о затратах компьютерного времени при использовании различных комбинаций квантово-химических программных пакетов, функционалов и атомных базисов в целом согласуются с результатами, полученными в работе [16]. Рекомендованная расчетная методика будет использована в наших последующих исследованиях различных функционализированных производных фуллеренов и нанотрубок.

Литература

1. D.M. Guldi, N. Martin, Fullerenes: From Synthesis to Optoelectronic Properties // Kluwer, Dordrecht.
2. F. Langa, J.-F. Nierengarten, Fullerenes. Principles and Application. // RSC, Cambridge 2011.
3. A. Hirsh, M. Bettreich, Fullerenes, Chemistry and Reaction // Wiley-VCH, Weinheim 2005.
4. I. Fernandez, M. Sola, F.M. Bikelhaupt, *Chem. Eur. J.*, -2013, -V.19, 23, -P. 7416–7422.
5. L.M. Giovane, J.W. Barco, T. Yadav, A.L. Lafleur, J.A. Marr, J.B. Howard, V.M. Rotello, *J. Phys.Chem.*, -1993, -V. 97, -P. 8560-8561
6. L.S.K. Pang, M.A. Wilson, *J. Phys.Chem.* -1993, -V. 97, -P. 6761-6763.
7. А.Н. Маслий, А.М. Кузнецов, *Вестник Казанского технологического университета*. -2013, Т. 16. № 8, С. 29-33.
8. D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, -1997, -V 281, -P.151-156.
9. Orca. An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package, 2012.
10. Gaussian 09, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X.Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski,

- R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2010.
11. A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, -1992, - V 97, -P. 2571-2577.
12. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, - 1996, -V. 77, -P. 3855-3868.
13. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2008, -V 10, -P. 6615-6620.
14. S. Grimme., *J. Comp. Chem.*, - 2006, -V. 27 -P. 1787-1799.
15. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. Krieg., *J. Chem. Phys.*, -2010. -V. 132, -P. 154104-154122.
16. Т.Н. Гришаева, А.Н. Маслий, *Вестник Казанского технологического университета*. -2012, №12, -С. 7-11.

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