

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 дальнодействующие 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, необходимо 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 вышеназванных программных пакетов с использованием разного типа функционала плотности и атомных базисных наборов на примере реакции Дильса-Алдера между фуллереном C₆₀ и цикlopентадиеном (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 Orca 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 цикlopентадиена к фуллерену C₆₀ осуществляется преимущественно по ребру C₆-C₆ фуллеренового многогранника. Было показано, что реакции циклоприсоединения предшествует стадия физической адсорбции молекулы C₅H₆ на C₆₀ с расстоянием 3.12 Å 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 расчеты присоединения цикlopентадиена только по ребру C₆-C₆. В таблице 1 приведены геометрические характеристики, полученные на разном уровне теории без учета межмолекулярных взаимодействий, для исходных частиц C₆₀ и молекулы цикlopентадиена, физисорбированного цикlopентадиена 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 расчеты, не учитывающие ван-дер-ваальсовы взаимодействия между цикlopентадиеном и фуллереном (табл. 1), все геометрические параметры слабо зависят от выбранного метода расчета за исключением

расстояния R(CF-Cp). Его значения изменяются от ~3.4 до ~3.9 Å. Учет ван-дер-ваальсовых взаимодействий приводит к существенному уменьшению этого расстояния, которое изменяется в интервале от ~3.0 до ~3.2 Å (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(CF-Cp) в зависимости от метода учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий заметно снижается по сравнению с данными, полученными без учета этих взаимодействий.

А Б Рис. 1 - Структуры, образуемые в результате взаимодействия цикlopentадиена C₅H₆ с фуллереном C₆₀: А - состояние физической адсорбции за счет слабых дисперсионных взаимодействий; Б - аддукт цикlopentадиен-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 C₆₀-C₅H₆, взаимодействие внутри которого имеет обычный ковалентный характер. Нам не известны экспериментальные данные о структурных параметрах слабосвязанного ван-дер-ваальсова комплекса C₆₀...C₅H₆, 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 C₆₀, C₅H₆ и продуктов их взаимодействия, рассчитанные с использованием различных программных пакетов и методов (функционал/базис) без учета ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Длины связей даны в ангстремах, углы в градусах

Метод	Изолированный C ₆₀	Изолированный C ₅ H ₆	Аддукт C ₆₀ -C ₅ H ₆
Priroda	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.364/1.468	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.363/1.468	1.398
Orca	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.399	1.356/1.465	1.408
	1.407	1.356/1.465	1.399
	1.398	1.353/1.469	1.398
Gaussian09	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
PBE/SVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
PBE/TZVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
B3LYP/SVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
ωB97XD/SVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
VDW06	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
VDW10	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
VDW06	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
VDW10	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398

Таблица 2 - Геометрические параметры C₆₀, C₅H₆ 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

Метод	Изолированный C ₆₀	Изолированный C ₅ H ₆	Аддукт C ₆₀ -C ₅ H ₆
Priroda	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.364/1.468	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.363/1.468	1.398
Orca	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.399	1.356/1.465	1.408
	1.407	1.356/1.465	1.399
	1.398	1.353/1.469	1.398
Gaussian09	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
PBE/SVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
PBE/TZVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
B3LYP/SVP	R(C6-C6)	R(CH-CH)	R(C6-C6)*
	1.408	1.356/1.465	1.408
	1.399	1.356/1.465	1.399
	1.407	1.353/1.469	1.398
ωB97XD/S			

Изолированный C₅H₆ 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-CH₂) 1.505 1.504 1.503 1.503 1.500 Ван-дер-ваальсов комплекс
 C₆₀...C₅H₆ R(C₆-C₆)* 1.408 1.408 1.399 1.399 1.387 R(CF-Cp) 2.963 3.121 3.011
 3.244 3.156 R(CH-CH₂) 1.502 1.502 1.501 1.501 1.499 Да 1.743 1.088 1.498 0.868
 0.830 Аддукт C₆₀-C₅H₆ R(C₆-C₆)* 1.610 1.611 1.606 1.607 1.601 R(CF-Cp) 1.600
 1.603 1.598 1.600 1.583 R(CH-CH₂) 1.541 1.540 1.540 1.540 1.534 Да 32.48 32.62
 34.44 32.58 33.01 Да - двугранный угол CH₂-CH-CH-CH в циклопентадиене, R(CF-
 Cp) - наименьшее расстояние от атома углерода фуллерена до атома углерода
 циклопентадиена (см. рис. 1), R(C₆-C₆)* - длина ребра фуллерена
 непосредственно под циклопентадиеном. Образование ван-дер-ваальсова
 комплекса между циклопентадиеном и фуллереном можно представить
 реакцией C₅H₆ + C₆₀ = C₆₀...C₅H₆, (1) 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-
 Алдера между циклопентадиеном и фуллереном C₆₀ через некоторое
 переходное состояние ван-дер-ваальсов комплекс трансформируется в аддукт
 по реакции C₆₀...C₅H₆ => C₆₀-C₅H₆, (2) 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 цикlopентадиена 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.