

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 C₆₀ и циклопентадиеном C₅H₆ и было показано, что эта реакция протекает по ребру C₆-C₆ полиэдра C₆₀. 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 ωB97XD, 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 C₅H₆ и C₆₀: исходное состояние – (I), предреакционный комплекс (состояние физической адсорбции) – (II), переходное состояние – (III), аддукт – (IV). Расстояния R(Cf-Csp) в ангстремах приведены для расчетной комбинации Orca/PBE/SVP VDW06. Реакцию присоединения циклопентадиена C₅H₆ к фуллерену C₆₀ 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 C₅H₆ на поверхности C₆₀ за счёт слабых дисперсионных взаимодействий. Затем в результате дальнейшего сближения частиц образуется переходное состояние (III), из которого система переходит в конечное состояние (IV) – аддукт циклопентадиен-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 циклопентадиена R(CH-CH₂) и $\Delta\alpha$ отличаются незначительно для всех использованных комбинаций программный пакет/функционал/базис. Длина ребра C₆-C₆ 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(Cf-Csp) между ближайшими атомами углерода в циклопентадиене и фуллерене в структуре переходного состояния (рис. 1, III). Таблица 1 Геометрические параметры переходного состояния реакции Дильса-Альдера между C₅H₆ и C₆₀, 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(C6-C6)* R(Cf-Ccp) R(CH-CH2) $\Delta\alpha$ 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 ω B97XD/SVP 1.439 2.233 1.500 16.55 ω B97XD/ TZVP 1.435 2.209 1.500 17.00 $\Delta\alpha$ – двугранный угол CH₂-CH-CH-CH в молекуле циклопентадиена, R(Cf-Ccp) – наименьшее расстояние от атома углерода фуллерена до атома углерода циклопентадиена в переходном состоянии (как показано на рис. 1). R(C6-C6)* – длина ребра фуллерена непосредственно под циклопентадиеном. 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/ ω B97XD/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/ ω B97XD/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 C₅H₆ и C₆₀ (ккал/моль) в соответствии с энтальпийной диаграммой, приведенной на рис. 1

Функционал/ базис	DH298 (I®II)	DH298 (II®III)	DH298 (III®IV)	DH298 (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 ω B97XD/ SVP	-6,62	13,22	-35,54	-28,94
ω B97XD/ 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). C₆₀ + C₅H₆ ®

C60...C5H6 @ C60--C5H6 @ C60-C5H6 I Исходные реагенты II Предреакционный комплекс, состояние физической адсорбции III Переходное состояние IV Аддукт

Рис. 1 Поскольку экспериментальные данные имеются только для энергии активации прямой и обратной реакции между C5H6 и C60, 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 $\Delta H_{298}(I@II)$, существенно отличающиеся от полученных остальными методами, включающими учет дисперсионных взаимодействий. Действительно, переход I@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 C5H6 и C60 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 $\Delta H_{298}(II@III)$ представляет собой энтальпию активации прямой реакции, а $\Delta H_{298}(III@IV)$ 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 $\omega B97XD$ 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 $\Delta H_{298}(II@IV)$. Таблица 3 Энтальпии активации (ккал/моль) прямой и обратной

реакции Дильса-Альдера между C₅H₆ и C₆₀ Функционал/базис DH298¹ (II@III) DH298¹ (IV@III) DH298 (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 ωB97XD/SVP 13,2 35,5 -22,3 ωB97XD/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 DH298¹(II@III) переоценивается, а DH298¹ (IV@III) недооценивается, вследствие чего их разность DH298(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 DH298¹(II@III), а в рамках модели VDW10 – переоценивают, в то время как DH298¹(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 DH298¹(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 DH298¹(IV@III) и DH298(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 дальнедействующих 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 цикlopентадиеном C₅H₆ и фуллереном C₆₀ 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.