

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.539.4

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛНОЭЛЕКТРОННОГО БАЗИСНОГО НАБОРА И ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ АТОМА ИОДА В КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ ИОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2008 А. Г. Юрьева^{1,2*}, О. Х. Поleshук¹, В. Д. Филимонов²¹Томский государственный педагогический университет²Томский политехнический университет

Статья поступила 24 июля 2007 г.

Впервые проведено систематическое исследование расчетных возможностей метода функционала плотности B3LYP в полноэлектронном базисе dgdzvp и с учетом псевдопотенциала для соединений иода. Показано, что в целом полноэлектронный базис дает более близкие к экспериментальным значения длины связей X—I и энтальпии реакций иодирования органических соединений при одинаковой адекватности в расчетах ИК колебаний связей X—I в сравнении с использованием псевдопотенциала. Полноэлектронный базис позволяет также адекватно рассчитывать величины констант квадрупольного взаимодействия атомов иода и в целом является более производительным по времени расчетов.

Ключевые слова: квантовая химия, DFT B3LYP/dgdzvp и B3LYP/6-311G(d) квантово-химические методы.

Расчеты соединений атомов пятого периода в газовой фазе и растворах обычно проводятся с использованием псевдопотенциала на тяжелом атоме [1—3]. Это позволяет получать геометрические параметры, частоты колебаний в ИК спектрах достаточно близкими к экспериментальным значениям. Однако использование псевдопотенциала для оценки констант квадрупольного взаимодействия (ККВ) и термодинамических параметров часто приводит к величинам, далеким от эксперимента [4, 5].

Экспериментальная часть. Для квантово-химических расчетов соединений иода наиболее часто применяют релятивистский потенциал, включающий 46 орбитальных электронов и 6-311G* (10s9p5d) базисный набор для валентных электронов [6]. Однако имеется альтернативная возможность использования для этих целей полноэлектронного базисного набора dgdzvp (density gauss double-zeta with polarization functions), включающего 36 базисных функций и 114 примитивных функций Гаусса [7], которая детально не была апробирована на соединениях иода. Целью настоящей работы является сравнительное изучение возможностей базисных состояний dgdzvp [7, 8] и псевдопотенциала SDD на атоме иода (одновременно с использованием базиса 6-311G(d) для легких атомов) в рамках метода функционала плотности B3LYP [9]. Для этого проведено сопоставление рассчитанных обоими базисными наборами геометрических параметров, ИК спектров, ККВ соединений иода, а также термодинамических характеристик реакций иодирования различных субстратов с экспериментальными величинами. Расчеты проведены с полной оптимизацией геометрии с использованием пакета программ GAUSSIAN'03 [10] на рабочей станции Томского политехнического университета. При этом отсутствие мнимых частот колебаний подтвердило стационарный характер рассчитанных структур. Энтальпия образования реакций иодирования скорректирована с учетом нулевой

* E-mail: yurevaanna@gmail.com

колебательной энергии (ZPVE) и приведена к стандартным условиям (298,15 К, 1 атм) с использованием термической поправки к энтальпии. Значения ККВ ^{127}I получены из принципиальных компонент тензора градиента электрического поля в изолированных молекулах по составленной нами программе [11].

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные значения длин связей (d) X—I в 23 соединениях. Сравнение длин связей, рассчитанных методами B3LYP/dgdzvp (метод А) и B3LYP/6-311G(d) (метод Б), с экспериментальными данными [12, 13] показывает, что длины связей иод—галоген и иод—элемент в общем хорошо вычисляются обоими методами (корреляционные уравнения (1) и (2)).

$$d(\text{эксп.}) = -0,16 + 1,05d(\text{расч.}) \quad (r = 0,995; s = 0,03; n = 23) \text{ (метод А)}, \quad (1)$$

$$d(\text{эксп.}) = -0,25 + 1,10d(\text{расч.}) \quad (r = 0,991; s = 0,04; n = 23) \text{ (метод Б)}. \quad (2)$$

Однако полноэлектронный базис дает несколько лучшую сходимость с экспериментальными значениями (уравнение 1).

В табл. 2 приведены рассчитанные обоими методами и экспериментальные [14—17] значения ИК частот связей (ω) галоген—галоген и галоген—элемент в 23 иодсодержащих соединениях. Корреляционные уравнения (3) и (4) показывают, что методы А и Б адекватно и практически в одинаковой степени позволяют вычислять характеристики указанных ИК частот связей:

$$\omega(\text{эксп.}) = 5,94 + 1,00\omega(\text{расч.}) \quad (r = 0,996; s = 37; n = 27) \text{ (метод А)}, \quad (3)$$

$$\omega(\text{эксп.}) = 1,9 + 1,004\omega(\text{расч.}) \quad (r = 0,996; s = 38; n = 27) \text{ (метод Б)}. \quad (4)$$

Полученные методом А оптимизированные структуры позволили нам провести расчеты ККВ атома иода (e^2Qq_{zz}) ряда его соединений и комплексов. Необходимо отметить, что константы ядерного квадрупольного взаимодействия для соединений иода известны достаточно давно [18] и являются хорошим тестом различных теорий, служащих для интерпретации квадрупольных констант. Однако прямой расчет градиентов электрического поля на атомах иода, непосредственно связанных с ККВ, показал, что использование псевдопотенциала не дает достаточно надежных значений ККВ [19, 20].

Методом А проведены расчеты ККВ 15 соединений и комплексов иода; полученные результаты и экспериментальные значения ККВ [21—24] представлены в табл. 3. Корреляционное уравнение (5) и рисунок, а показывают, что рассчитанные и экспериментальные значения ККВ достаточно близки между собой:

$$e^2Qq(\text{эксп.}) = 1599 + 1,55e^2Qq(\text{расч.}) \quad (r = 0,992; s = 75; n = 17). \quad (5)$$

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и рассчитанные длины связей X—I

№	Соединение	Длина связи X—I, Å			№	Соединение	Длина связи X—I, Å		
		Экспер.	Метод А	Метод Б			Экспер.	Метод А	Метод Б
1	I ₂	2,667	2,744	2,721	13	CF ₃ I	2,120	2,180	2,175
2	HI	1,609	1,643	1,629	14	C ₃ H ₇ I	2,207	2,233	2,224
3	IF	1,910	1,982	1,971	15	C ₂ H ₃ I	2,092	2,124	2,115
4	ICl	2,321	2,400	2,385	16	(E)—C ₂ H ₂ I ₂	2,030	2,124	2,116
5	IBr	2,470	2,538	2,525	17	CH ₂ =CHCH ₂ I	2,180	2,228	2,220
6	PI ₃	2,520	2,525	2,508	18	C ₂ HI	1,990	2,014	2,000
7	SiH ₃ I	2,450	2,491	2,474	19	CH ₃ COI	2,210	2,253	2,262
8	SiI ₄	2,430	2,487	2,470	20	C ₆ H ₅ I	2,080	2,132	2,128
9	CH ₃ I	2,139	2,180	2,170	21	1,2-I ₂ C ₆ H ₄	2,000	2,131	2,125
10	CH ₂ I ₂	2,120	2,172	2,161	22	1,3,5-I ₃ C ₆ H ₃	2,050	2,129	2,123
11	CHI ₃	2,120	2,182	2,171	23	KI	3,23	3,180	3,073
12	CI ₄	2,150	2,208	2,195					

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний X—I в ИК спектрах соединений и комплексов иода

№	Соединение	Частоты колебаний X—I в ИК спектрах, см ⁻¹			№	Соединение	Частоты колебаний X—I в ИК спектрах, см ⁻¹		
		Экспер.	Метод А	Метод Б			Экспер.	Метод А	Метод Б
1	I ₂	215	209	209	13	CH ₃ COI	490	398	401
2	HI	2309	2262	2258	14	C ₆ H ₁₁ I	655	651	654
3	IF	610	593	587	15	C ₃ H ₃ I	490	483	486
4	ICI	384	368	363	16	C ₆ H ₅ —I	612	663	665
5	IBr	268	258	257	17	C ₆ H ₅ —CH ₂ I	534	536	541
6	CH ₃ I	534	522	516	18	I—C ₆ H ₄ —CH ₃ (<i>пара</i>)	476	580	580
7	CH ₂ I ₂	489	479	477	19	I—C ₆ H ₄ —CH ₃ (<i>орто</i>)	646	655	660
8	CHI ₃	443	424	429	20	I ₂ ·NMe ₃	205; 145	173; 115	188; 113
9	Cl ₄	463	530	539	21	ICI·Py	274; 147	307; 114	303; 125
10	ICH ₂ CH ₂ I	502	487	489	22	IBr·Py	205; 134	218; 101	217; 111
11	<i>n</i> -C ₃ H ₇ I	506	494	497	23	I ₂ ·Py	184; 118	177; 87	177; 96
12	<i>i</i> -C ₃ H ₇ I	490	480	483					

Таким образом, данный полноэлектронный базис в рамках теории функционала плотности впервые позволил получить приемлемые расчетные значения ККВ для атомов иода.

В табл. 4 представлены результаты вычислений обоими методами энтальпии реакций иодирования (ΔH) различных субстратов молекулярным иодом в сравнении с экспериментальными величинами [17]. Сходимость вычисленных и экспериментальных значений ΔH описывается корреляционными уравнениями (6) и (7), из которых видно, что полноэлектронный базисный набор в целом дает несколько лучшие результаты (см. рисунок, б):

$$\Delta H(\text{эксп.}) = -1,34 + 0,95\Delta H(\text{расч.}) \quad (r = 0,993; s = 1,9; n = 14) \quad (\text{метод А}), \quad (6)$$

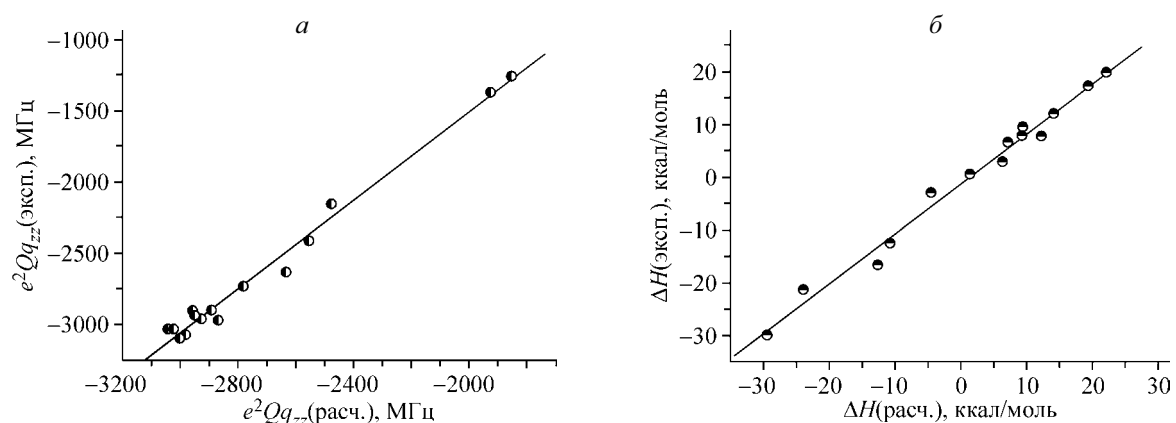
$$\Delta H(\text{эксп.}) = -0,73 + 0,93\Delta H(\text{расч.}) \quad (r = 0,990; s = 2,2; n = 14) \quad (\text{метод Б}). \quad (7)$$

Таким образом, полноэлектронный базисный набор (метод А) в сравнении с использованием псевдопотенциала (метод Б) дает лучшие результаты в описании геометрических параметров иодсодержащих соединений, а также более адекватно отражает термодинамику реакций иодирования органических соединений при одинаковой адекватности в расчетах ИК колебаний связей X—I. Кроме того, метод А единственный, который позволяет правильно оценивать ККВ. Важно отметить также, что метод А является более производительным, позволяя сократить время расчета в среднем на 40 % по сравнению с методом Б.

Т а б л и ц а 3

ККВ ¹²⁷I соединений и комплексов иода, рассчитанные методом А

№	Соединение	e^2Qq_{zz} (эксп.), МГц	e^2Qq_{zz} (расч.), МГц	№	Соединение	e^2Qq_{zz} (эксп.), МГц	e^2Qq_{zz} (расч.), МГц
1	ICI·Ar	-2900	-2958	9	I ₂ ·Py	-2634; -1370	-2634; -1926
2	ICI·CO	-2954	-2938	10	ICI·HCN	-3031	-3044
3	ICI·NH ₃	-3073	-2980	11	ICI·H ₂ O	-3032	-3022
4	ICI·Py	-3095	-3003	12	ICI·H ₂ S	-2900	-2890
5	IBr	-2731	-2783	13	ICI·C ₂ H ₂	-2959	-2925
6	IBr·Py	-2971	-2872	14	ICI·C ₂ H ₄	-2969	-2867
7	I ₂	-2157	-2475	15	I ₂ ·NMe ₃	-2414; -1261	-2552; -1854
8	ICI	-2928	-2953				



Зависимость между экспериментальными и рассчитанными методом V3LYP/dgdzvp атомов иода (а) и значениями энтальпии реакций иодирования (б)

Т а б л и ц а 4

Сравнение экспериментальных и расчетных значений энтальпии реакций иодирования в газовой фазе

№	Уравнение реакции	ΔH реакции, ккал/моль		
		Экспер.	Метод А	Метод Б
1	$\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$	+12,08	+14,20	+12,51
2	$\text{H}_2 + 2\text{CH}_3\text{I} \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{I}_2$	-30,00 ^а	-29,31 ^а	-33,54 ^а
3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{I}-\text{CH}_2\text{I}$	-12,45	-10,70	-10,86
4	$(\text{E})-\text{ICH}=\text{CHI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{I}_2$	+19,90	+22,19	+20,52
5		+7,80	+9,34	+8,02
6		+7,80 ^б	+12,28 ^б	+13,42 ^б
7		-3,00	-4,42	-2,11
8	$\text{I}_2 + \text{CClF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{I} + \text{ICl}$	+17,27	+19,41	+18,79
9	$\text{CH}_2\text{BrCF}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{ICF}_3 + \text{IBr}$	+6,60	+7,23	+7,39
10	$\text{CF}_2=\text{CF}_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{ICF}_2\text{I}$	-16,60	-12,51	-12,30
11	$\text{CH}_3\text{SH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{CH}_3\text{SI}$	+2,88	+6,45	+5,09
12	$\text{I}_2 + \text{CBrF}_3 \rightarrow \text{CF}_3\text{I} + \text{IBr}$	+9,55	+9,47	+9,49
13	$\text{CH}_3\text{COH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{CH}_3\text{COI}$	+0,70	+1,49	-1,22
14	$\text{H}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}_2$	-21,20	-23,91	-22,76

^а В растворе эфира (метод РСМ).

^б В растворе *n*-ксилола (метод РСМ).

^в В растворе бензола (метод РСМ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Su J.T., Zewai A.H.* // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – **102**. – P. 4082.
2. *Reiling S., Besnard M., Bopp P.A.* // *Ibid.* – 1997. – **101**. – P. 4409.
3. *Begovic N., Markovic Z., Anic S., Kolar-Anic L.* // *Ibid.* – 2004. – **108**. – P. 651 – 657.
4. *Poleshchuk O.Kh., Shevchenko E.L., Branchadell V. et al.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 2005. – **101**. – N 6. – P. 869.
5. *Poleshchuk O.Kh., Branchadell V., Brycki B. et al.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2006. – **760**. – P. 173.
6. *Glukhovtsev M.N., Pross A., McGrath M.P., Radom L.* // *J. Chem. Phys.* – 1995. – **103**. – P. 1878.
7. *Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E.* // *Canad. J. Chem.* – 1992. – **70**. – P. 560.
8. *Godfrey S.M., Hinchliffe A.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* – 2006. – **761**. – P. 1.
9. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 5. – P. 785.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.G., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Petersson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andress J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defress D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon Gonzales C., Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B03; Gaussian, Inc: Pittsburg, PA, 2003.
11. *Полещук О.Х., Латошинска И., Копут Я.* // *Координац. химия.* – 1998. – **24**, № 1. – С. 72.
12. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* – М.: Мир, 1976.
13. *Справочник химика* / Ред. С.А. Зонис, Г.А. Симонов. Т.1. – Л: Госхимиздат, 1963.
14. *Forster R.* *Organic Charge-Transfer Complexes.* – N. Y.: Acad. Press, 1969.
15. *Friedrich H.B., Person W.B.* // *J. Chem. Phys.* – 1966. – **44**. – P. 2161.
16. *Spectral Database for Organic Compound.* – National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Jpn. <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS>
17. *NIST Chemistry WebBook* <http://webbook.nist.gov/chemistry>
18. *Eriksson L.A., Malkina O.L., Malkin V.G., Salahub D.R.* // *Int. J. Quant. Chem.* – 1997. – **63**, N 2. – P. 575.
19. *Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г.* *Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии.* – Л.: Химия, 1972.
20. *Полещук О.Х., Калинина Е.Л., Шанина Ю.А., Френкинг Г.* // *Координац. химия.* – 2003. – **29**, № 1. – С. 57.
21. *Poleshchuk O.K., Shevchenko E.L., Branchadell V. et al.* // *Hyperfine Interactions.* – 2004. – **159**. – P. 293.
22. *Davey J.B., Legon A.C.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – **3**. – P. 3006.
23. *Legon A.C.* // *Chem. Soc. Rev.* – 1990. – **19**. – P. 197.
24. *Legon A.C.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 1999. – **38**. – P. 2687.
25. *Poleshchuk O.Kh., Legon A.C.* // *Z. Naturforsch.* – 2002. – **57a**. – S. 537.