

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭФФЕКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

© 2006 В.Н. Степанов, И.А. Нестеров

Самарский государственный технический университет

С применением методов квантовой химии рассмотрены внутримолекулярные эффекты взаимодействия заместителей в алкилароматических соединениях. На примере изомерных ксилолов показаны возможности применения неэмпирических методов квантовой химии при анализе эффектов взаимодействия в алкилароматических соединениях. Для орто-диалкилфенолов установлена необходимость учета эффекта тройного взаимодействия.

Целью данной работы является систематическое изучение возможностей неэмпирических методов квантовой химии в приложении к расчету внутримолекулярных эффектов взаимодействия заместителей в алкилароматических системах. Преимущества использования квантовохимических методов в этой области несомненны, поскольку именно они позволяют нам полностью освободиться от экспериментальной информации при прогнозе энтальпий образования веществ и энтальпийных эффектов реакций. Кроме того, использование методов квантовой химии для расчета молекулярных структур позволяет нам изучать влияние структурных особенностей на свойство, раскрывая причины формирования возникающих эффектов.

В то же время, при всей эффективности неэмпирических методов при их применении необходимо выбрать способ расчета для адекватного описания энтальпийных эффектов или геометрических параметров. Как показывает практика, и геометрия и энергия молекул существенно зависят от избранного метода. Таким образом, применению квантовой химии для исследования тех или иных свойств определенной группы веществ должен предшествовать анализ адекватности расчетных данных результатам эксперимента для широкого спектра базисных наборов и расчетных методов, в число которых, в настоящее время, входят оригинальная теория

Хартри-Фока, электронные корреляции, основанные на теории возмущений и методе многоконфигурационного взаимодействия, гибридные методы теории функционала электронной плотности, а также – методы полного базиса.

В данной работе проведено сравнение наиболее часто встречающихся в расчетной практике оригинальной теории Хартри-Фока (HF) и гибридных методов, таких как B3LYP и B3PW91, привлекательность которых обусловлена высокой скоростью расчета. В то же время, вопрос о том, не приносится ли при использовании гибридных методов точность в жертву большей скорости расчета, остается открытым.

В качестве модельной системы нами выбраны диметилбензолы как соединения, для которых имеется надежная калориметрическая информация по энтальпиям образования, позволяющая проводить сопоставление расчетных и экспериментальных эффектов взаимодействия заместителей, а также небольшие размеры молекул позволяют производить расчет быстро, обеспечивая рассмотрение широкого набора методов за относительно небольшой промежуток времени.

В работе рассмотрены орто-, мета- и пара-ксилол. Для всех рассматриваемых соединений проводился детальный конформационный анализ с целью установления геометрии молекулы, соответствующей глобаль-

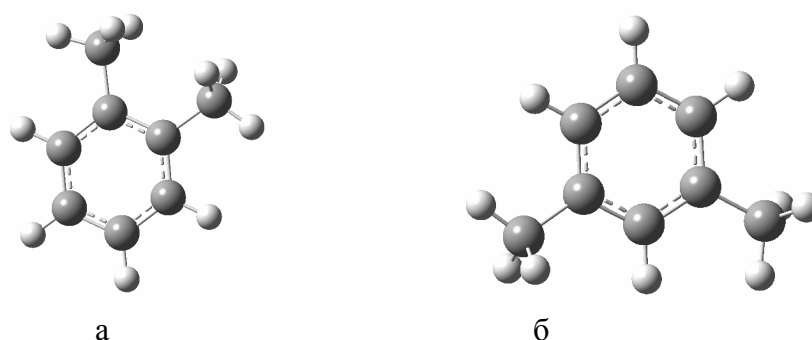


Рис. 1. Основной конформер: а - *о*-ксилола, б – *м*-ксилола

ному энергетическому минимуму. При анализе орто-ксилола выделен один конформер с характерной «*транс*-» ориентацией атомов водородов метильных групп (рис. 1а). Точно также, наименьшей энергией при расчете всеми методами обладал конформер *мета*-ксилола, приведенный на рис. 1б.

Результаты квантовохимического расчета энергий орто- и мета- ксилолов с учетом температурной поправки для перехода к температуре 298 К приведены в табл. 1. Энергии даны в атомных единицах (Хартри). 1 Хартри = 2625,5 кДж/моль.

В то же время, для *пара*-ксилола не удалось выявить один конформер, имеющий минимальное значение энергии независимо от уровня теории. В различных методах расчета минимальным становился один из двух конформеров, приведенных на рис. 2. У первого из них одна из связей «углерод-водород» обеих метильных групп лежит в плоскости ароматического ядра, у второго все эти связи выведены из плоскости ядра.

В табл. 2 приводятся значения энергий этих конформеров с учетом температурной поправки, а также – разности в энергиях конформеров, которые дает расчет каждым из квантовохимических методов.

Как видно из табл. 2, расчет энергий конформеров в оригинальной теории Хартри-Фока не может быть признан удовлетворительным. Оценка различия в энергиях между конформерами, составляющая около 2,5 кДж/моль, является существенно завышенной, так как величина барьера вращения в 2,5 - 5,3 кДж/моль характерна для *орто*-галогентолуолов [1]. Уже в *мета*-галогентолуолах метильная группа характеризуется барьерами вращения уровня 0,03 – 0,1 кДж/моль. Кроме того, оригинальный метод Хартри-Фока дает обратную, в сравнении с другими методами тенденцию изменения энергий конформеров. Таким образом, первичный конформационный анализ, ставящий своей целью нахождение конформера с минимальной энергией не следует проводить с использо-

Таблица 1. Результаты квантовохимического анализа для *м*- и *о*-ксилолов

Расчетный метод	<i>о</i> -ксилол	<i>м</i> -ксилол
<i>HF/6-31G</i>	-308,49068971	-308,49181539
<i>HF/6-31++G(2d,2p)</i>	-308,63818300	-308,63956501
<i>HF/6-311++G(2d,2p)</i>	-308,69068632	-308,69205514
<i>B3PW91/6-31G</i>	-310,53484523	-310,53622873
<i>B3PW91/6-31++G(2d,2p)</i>	-310,63386065	-310,63545462
<i>B3PW91/6-311++G(2d,2p)</i>	-310,69141287	-310,69297297
<i>B3LYP/6-31G</i>	-310,64958631	-310,65101743
<i>B3LYP/6-31++G(2d,2p)</i>	-310,75285261	-310,75454088
<i>B3LYP/6-311++G(d,p)</i>	-310,80306016	-310,80471616
<i>B3LYP/6-311++G(2d,2p)</i>	-310,81576070	-310,81742814

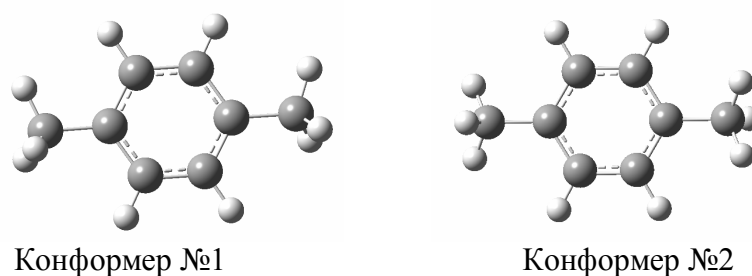


Рис. 2. Основные конформеры пара-крезола

Таблица 2. Результаты квантовохимического анализа для пара-ксилола

Расчетный метод	$E_{\text{конф.1}}$, Хартри	$E_{\text{конф.2}}$, Хартри	$E_{\text{конф.1}} - E_{\text{конф.2}}$, кДж/моль
<i>HF/6-31G</i>	-308,49155515	-308,49249045	2,46
<i>HF/6-31++G(2d,2p)</i>	-308,63922239	-308,64013880	2,41
<i>HF/6-311++G(2d,2p)</i>	-308,69170490	-308,69259132	2,33
<i>B3PW91/6-31G</i>	-310,53710845	-310,53522408	-4,95
<i>B3PW91/6-31++G(2d,2p)</i>	-310,63629909	-310,63437260	-5,06
<i>B3PW91/6-311++G(2d,2p)</i>	-310,69286062	-310,69189865	-2,53
<i>B3LYP/6-31G</i>	-310,64997539	-310,65001352	0,10
<i>B3LYP/6-31++G(2d,2p)</i>	-310,75537101	-310,75349506	-4,93
<i>B3LYP/6-311++G(2d,2p)</i>	-310,80458465	-310,80458024	-0,01
<i>B3LYP/6-311++G(d,p)</i>	-310,81730893	-310,81729554	-0,04

ванием оригинальной теории Хартри-Фока. Если же ее приходится использовать для больших молекул с целью минимизации расчетного времени, то данные такого анализа следует переносить на расчеты с использованием электронных корреляций или гибридных функционалов только после дополнительной проверки.

Также, неудовлетворительными следует признать результаты работы метода B3PW91, также дающего завышенные оценки разностей энергий конформеров.

Хорошие результаты показал популярный, в настоящее время, метод B3LYP, однако положительная разность энергий конформеров при расчете в базисе 6-31G, а также завышенное значение, полученное при использовании базиса 6-31++G(2d,2p), свидетельствуют о том, что при выборе базисного набора, используемого при расчете, следует

проявлять большую осторожность.

Также это указывает на необходимость более детального исследования влияния объема базисного набора и введения дополнительных орбиталей на результаты конформационного анализа в рамках одного метода.

В дальнейшем, эти данные были использованы нами для расчета эффектов взаимодействия заместителей в ксилолах. Экспериментальные калориметрические данные по энтальпиям образования ксилолов взяты из работ [2] и [3]. Вычисленные на основе этих данных эффекты взаимодействия типа “*орто-пара*” ($\Delta_f H_{298,g(\text{пара-})}^o - \Delta_f H_{298,g(\text{орто-})}^o$) и “*орто-мета*” ($\Delta_f H_{298,g(\text{мета-})}^o - \Delta_f H_{298,g(\text{орто-})}^o$) совместно с величинами эффектов, вычисленных на основании квантовохимических

расчетов, представлены в табл. 3. Для пара-ксилола по каждому методу взята энергия того конформера, который является минимальным по результатам расчета.

Как видно из табл. 3, большая часть определенных эффектов находится далеко за пределами погрешности экспериментального исследования. Исключение составляет метод ВЗLYP/6-31G, который для обоих эффектов дает результаты в пределах погрешности близкие к экспериментальным. Кроме того, в пределах экспериментальной погрешности оказываются все “орто-мета” эффекты определенные при помощи оригинального метода Хартри-Фока для всех исследованных базисных наборов, но выходящие за пределы погрешности оценки эффектов “орто-пара”, сделанные тем же методом. Это может свидетельствовать о том, что подобное совпадение было случайным, особенно, если учесть ошибки метода Хартри-Фока в конформационном анализе.

В то же время, следует отметить то факт, что абсолютно все расчетные методы показали направленность эффектов, совпадающую с результатами экспериментального исследования.

Таким образом, вопрос о применимости методов квантовой химии к расчетам эффектов внутримолекулярного взаимодействия заместителей остается открытым. Ясно, что расчетные методы могут успешно применяться для качественной оценки эффектов, но возможность использования их для количественного определения энтальпий-

ных эффектов и энтальпий образования через изодесмические реакции, в приложении к алкилароматическим системам, пока неясна. На данный момент можно сделать вывод о том, что использование неэмпирических методов для количественного определения малых величин энтальпийных эффектов в алкилароматических системах может привести к существенным ошибкам. Тем не менее, возможно, что для больших эффектов эти ошибки окажутся менее существенными.

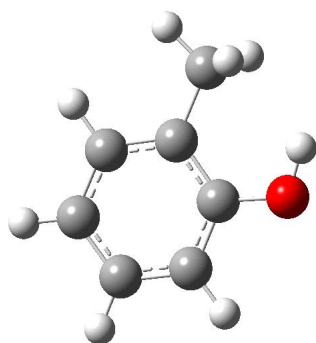
Для того, чтобы внести в этот вопрос дополнительную ясность мы провели исследование эффектов взаимодействия заместителей в молекулах алкилфенолов.

Частично экранированные и пространственно-затрудненные фенолы требуют учета эффектов взаимодействия ОН-группы с соседними алкильными заместителями. В методе Бенсона для этой цели рекомендована одна поправка, равная 2,38 кДж/моль в редакции [4] и 1,42 кДж/моль – в [5]. При этом вызывает сомнение аддитивность эффекта тройного взаимодействия. С целью выяснения его природы и свойств нами проведен анализ *o*-крезола, 2,6-диметилфенола, 2,6-диэтилфенола и *o*-этилфенола методом ВЗLYP/6-311++(2d,2p).

Для *o*-крезола выделены два основных конформера, различающиеся взаимной ориентацией атомов водорода метильной и гидроксильной групп (рис. 3). Как видно, наиболее устойчивым при энергетической разнице в 0,4 кДж/моль является конформер №2.

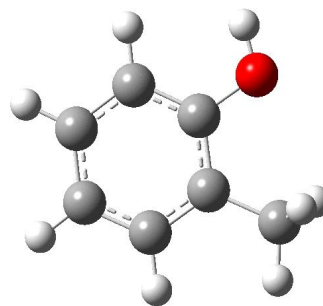
Таблица 3. Эффекты взаимодействия, кДж/моль

Расчетный метод	Эффект “орто-пара”	Эффект “орто-мета”
HF/6-31G	-4,73	-2,96
HF/6-31++G(2d,2p)	-5,13	-3,63
HF/6-311++G(2d,2p)	-5,00	-3,59
ВЗPW91/6-31G	-5,94	-3,63
ВЗPW91/6-31++G(2d,2p)	-6,40	-4,18
ВЗPW91/6-311++G(2d,2p)	-3,80	-4,10
ВЗLYP/6-31G	-1,12	-3,76
ВЗLYP/6-31++G(2d,2p)	-6,61	-4,43
ВЗLYP/6-311++G(d,p)	-4,00	-4,35
ВЗLYP/6-311++G(2d,2p)	-4,06	-4,38
Экспериментальные данные	-1,10±2,10	-1,80±1,85



Конформер 1

$$E_1 = -346,89993543 \text{Хартри}$$

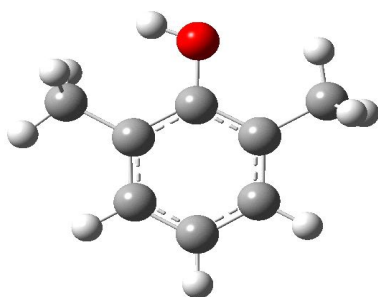


Конформер 2

$$E_2 = -346,90058423 \text{Хартри}$$

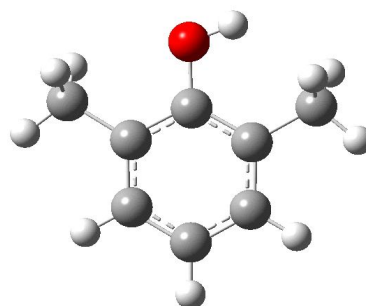
$$\Delta E = |E_1 - E_2| = 0,0006488 \text{Хартри} = 1,71 \text{кДж / моль}$$

Рис.3. Разница в энергиях между конформерами о-крезола



Конформер 1

$$E_1 = -386,22807042 \text{Хартри}$$



Конформер 2

$$E_2 = -386,22967351 \text{Хартри}$$

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = 0,0016031 \text{Хартри} = 4,23 \text{кДж / моль}$$

Рис. 4. Разница в энергиях между конформерами 2,6-диметилфенола.

Для 2,6-диметилфенола выделены два конформера (рис. 4). Конформер 2 является более устойчивым, разница в 4,23 кДж/моль свидетельствует о значительной вероятности присутствия его в равновесной смеси.

В данном случае наличие аддитивности свойств, связанных с взаимным расположением заместителей, может быть определено путем исследования аддитивности энергетических эффектов их взаимодействия. В случае если аддитивный подход применим, следует ожидать, что стерическая энергия наиболее устойчивого конформера 2,6-диметилфенола будет равна удвоенному стерическому эффекту конформера №2 в о-крезоле.

Использование экспериментальных данных по энтальпиям образования фенола и о-крезола из работы Кокса [6] дает нам значение эффекта введения метильной группы в

положение 2- фенола равное -31,94 кДж/моль. Если предположить аддитивность этого эффекта, то энтальпия образования 2,6-диметилфенола должна составить -160,24 кДж/моль. Между тем, по данным Андона [7] энтальпия образования 2,6-диметилфенола равна -161,8 кДж/моль. Разница между расчетным и экспериментальным значениями составляет 1,56 кДж/моль, что примерно соответствует определенной нами разнице в энергиях двух конформеров о-крезола, представленной на рис.3.

Действительно, невозможность свести эффект взаимодействия в 2,6-диметилбензоле к сумме орто-эффектов “метил-ОН”, определенных по данным для о-крезола, полностью объясняется строением молекулы 2,6-диметилфенола. Если рассмотреть конформер 2 на рис. 4, то становится очевидным, что

суммарный эффект взаимодействия в нем складывается из эффектов взаимодействия конформеров 1 и 2 *о*-крезола (рис. 3), а эффект взаимодействия в *о*-крезоле почти полностью определяется энергией конформера 2 на рис.3. Таким образом, совершенно логично дополнение аддитивной величины эффекта поправкой, равной разности энергий основных конформеров *о*-крезола.

На примере этилфенолов рассмотрим, сохраняются ли подобные закономерности при переходе к алкилфенолам с более объемными заместителями, в которых алкильная группа расположена вне плоскости бензольного кольца.

Для *о*-этилфенола выделены два конформера, различающиеся ориентацией атома водорода гидроксильной группы (рис. 5).

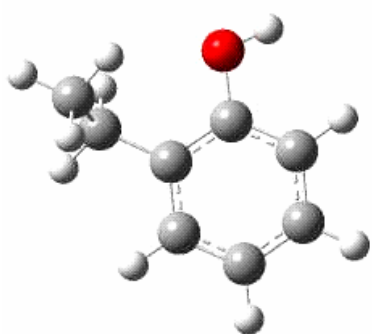
Для 2,6-диэтилфенола выделены два конформера с различной пространственной ориентацией этиловых заместителей относитель-

но плоскости бензольного кольца (рис. 6).

Конформер 1 является более устойчивым, однако разница в 0,18 кДж/моль свидетельствует о равной вероятности присутствия обоих конформеров в равновесной смеси.

Как видно, строение молекулы 2,6-диэтилфенола подтверждает неаддитивность эффектов взаимодействия и для данного типа структур, а разница между конформерами 2-этилфенола, соответствующая поправке на неаддитивность, существенно возрастает. Это дает нам возможность сделать вывод о том, что при переходе к более объемным заместителям неаддитивность свойств в 2,6-структурах будет существенно возрастать.

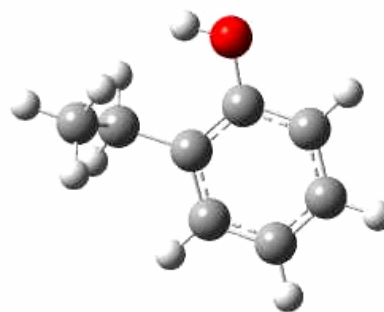
Кроме того, совпадение величины поправки для метилфенолов, вычисленной из квантовохимических данных, с величиной, полученной из калориметрического эксперимента, свидетельствует о том, что для алки-



Конформер 1

$$E_1 = -386,22560415 \text{ Хартри}$$

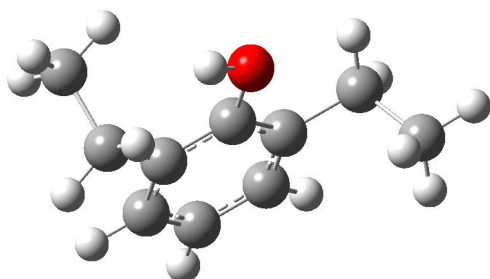
$$\Delta E = |E_1 - E_2| = 0,00106 \text{ Хартри} = 2,80 \text{ кДж / моль}$$



Конформер 2

$$E_2 = -386,22454028 \text{ Хартри}$$

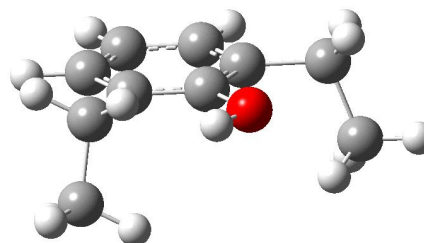
Рис. 5. Разница в энергиях между конформерами *о*-этилфенола



Конформер 1

$$E_1 = -464,8790737 \text{ Хартри}$$

$$\Delta E = |E_1 - E_2| = 0,00007 \text{ Хартри} = 0,18 \text{ кДж / моль}$$



Конформер 2

$$E_2 = -464,8790014 \text{ Хартри}$$

Рис. 6. Разница в энергиях между конформерами 2,6-диэтилфенола

лароматических структур возможно количественное определение эффектов взаимодействия заместителей, но четкие рекомендации о применимости этих методов к тем или иным типам структур требуют дополнительного исследования.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- оригинальная теория Хартри-Фока не может быть рекомендована для определения величин барьеров вращения;

- методы, использующие гибридные функционалы, довольно чувствительны к применяемым в расчете базисным наборам;

- ии один из исследованных методов не может быть рекомендован к расчету малых энтальпийных эффектов в алкилароматических системах до те пор, пока не будет проведено более детальное исследование;

- в то же время, все эти методы могут быть использованы для качественного анализа за эффектов взаимодействия;

- исследование эффектов взаимодействия в алкилфенолах показало невозможность сведения эффекта взаимодействия в

2,6-диалкилфенолах к сумме эффектов, полученных из сведений о 2-алкилфенолах.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы), РНП.2.1.1.1198.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoshiumi Kawamura and Hiromi Nakai // Chem. Phys. Lett. V. 368, № 5-6.*
2. *Prosen E.J., Gilmont R., Rossini F.D. // J. Res. NBS. 1945. №34.*
3. *Prosen E.J., Johnson W.H., Rossini F.D. // J. Res. NBS. 1946. №36.*
4. *Руд Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.*
5. *Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. 5th ed. McGraw-Hill. 2001.*
6. *Cox J.D // Pure Appl. Chem.. 1961. №2.*
7. *Andon R.J.L.; Biddiscombe D.P.; Cox J.D.; Handley R.; Harrop D.; Herington E.F.G.; Martin J.F. // J. Chem. Soc. 1960.*

USING THE AB INITIO METHODS TO CALCULATE THE INTRAMOLECULAR SUBSTITUENTS INTERACTIONS

© 2006 V.N. Stepanov, I.A. Nesterov

Samara State Technical University

The effects of intramolecular substituents interactions for alkylaromatic compounds were studied using ab initio methods were studied. For the isomer group of xylenes the potential of quantum chemistry methods application to analyze the interaction effects in alkylaromatic compounds was shown. For ortho-dialkylphenols the necessity of taking into account the triple-effect of substituents interaction was defined.