

УДК 539.19

## РАСЧЕТЫ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ МАГНИЯ С ТЕТРАХЛОРИДОМ УГЛЕРОДА МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

А. А. Грановский, А. В. Ванюшин, Е. В. Поликарпов, В. М. Ковба, А. В. Немухин

*(кафедра физической химии)*

Неэмпирическими методами квантовой химии высокого уровня точности (MP4//MP2/aug-cc-pVTZ) рассчитаны структуры возможных продуктов реакции  $\text{Mg} + \text{CCl}_4$ . Найдено, что наряду с обычным реактивом Гриньяра  $\text{CCl}_3\text{MgCl}$  можно ожидать образования соединения  $\text{CCl}_2\text{MgCl}_2$  с еще более низкой энергией. Другой стабильной частицей необычного состава является молекула бимагниевого комплекса  $\text{CCl}_3\text{MgMgCl}$ . Кратко описана реализация методов теории возмущений в программе PC GAMESS.

Исследование реакций атомов и кластеров магния с алкилгалогенидами продолжает оставаться темой экспериментальных и теоретических работ, несмотря на обширную литературу прежних лет. Основное внимание уделялось структуре и свойствам частиц, образующихся при реакциях  $\text{Mg} + \text{CH}_3\text{X}$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  [1–7]. Взаимодействие магния с тетрахлоридом углерода  $\text{Mg} + \text{CCl}_4$  исследовали экспериментально при низких температурах в работе [8]. О протекании реакций свидетельствовало появление новых полос в ИК-спектрах, однако уверенно отнести спектральные полосы к возможным металлоорганическим соединениям не удалось.

Неэмпирические квантово-химические расчеты соединений магния с алкилгалогенидами [3–7] позволили достаточно четко описать строение как обычных реактивов Гриньяра  $\text{CH}_3\text{MgX}$ , так и бимагниевого комплексов  $\text{CH}_3\text{MgMgX}$ , которые должны быть стабильными по отношению к распаду на  $\text{CH}_3\text{MgX} + \text{Mg}$ . В настоящей работе неэмпирическими методами теории возмущений вплоть до четвертого порядка рассчитаны структуры возможных продуктов реакции  $\text{Mg} + \text{CCl}_4$ . Использование столь высокого уровня теории необходимо для формулировки количественных заключений об относительных энергиях рассматриваемых молекул. Расчеты выполнены по программе PC GAMESS [9], представляющей собой версию программы GAMESS (USA) [10] с новыми алгоритмами вычислений по методу теории возмущений.

### Реализация методов теории возмущений Меллера–Плессе

Расчеты молекулярных постоянных методами теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2) становятся в настоящее время достаточно рутинными. Несомненным преимуществом подобного подхода является простота применения соответствующей квантово-химической программы, особенно в случае систем с замкнутыми электронными оболочками. С точки зрения пользователя обращение к методам теории возмущений MP не намного сложнее, чем к обычной процедуре Хартри–Фока. С позиций разработчиков программ отчетливо видна

проблема реализации алгоритмов. Даже на стадии приближения второго порядка MP2 быстрые расчеты энергии и градиентов энергии по ядерным координатам для молекулярных систем, описываемых с помощью базисных наборов размерности  $N$  порядка 300–500, предпочтительно использовать эффективные алгоритмы, в частности параллельные. В том случае, когда необходимо более точно учитывать вклады эффектов электронной корреляции и переходить к схемам высших порядков, прежде всего к MP4, ситуация существенно зависит от эффективности программы.

Для теории возмущений 4-го порядка MP4 традиционно выделяют вклады, обусловленные однократными (S), двукратными (D), трехкратными (T) и четырехкратными (Q) возбуждениями. Вычислительные затраты, необходимые для расчета поправок на одночастичные возбуждения, в общем случае растут как  $N^5$ , затраты от учета двух- и четырехкратных возбуждений – как  $N^6$ , в то время как расчеты вкладов от трехкратных возбуждений оцениваются как  $N^7$ . Таким образом, расчет вкладов  $E(\text{MP4-T})$ , представляющих собой доминирующие составляющие полной энергии  $E(\text{MP4-SDTQ})$ , требует гигантских вычислительных затрат и является лимитирующей стадией применения метода MP4.

Показано [11], что для систем с замкнутыми оболочками можно так сформулировать алгоритм на языке простых матричных операций (умножение, сложение и транспозиция), чтобы наилучшим образом использовать возможности вычислительных кластеров рабочих станций. Бесспиновые трехчастичные амплитуды могут вычисляться порциями при распределении между отдельными узлами вычислительного кластера на системах с разделяемой и распределенной памятью. При реализации алгоритма в программе PC GAMESS [9] используют многопоточковый параллелизм в сочетании с динамическим распределением нагрузки и полностью асинхронным вводом-выводом. Все расчеты, описанные в следующем разделе, были выполнены на вычислительных кластерах на основе систем Pentium III лаборатории химической кибернетики.

### Расчеты структур реагентов и продуктов

При анализе строения данных молекулярных систем была использована следующая методика. На первом этапе были найдены равновесные геометрические конфигурации молекул при полной оптимизации параметров методом MP2 с корреляционно-корректированными базисами aug-cc-pVTZ. Расчет частот гармонических колебаний подтверждено, что полученные структуры соответствуют истинным минимумам на поверхностях потенциальной энергии. На следующем этапе для найденных конфигураций вычислены энергии в приближении MP4-SDTQ с теми же базисами aug-cc-pVTZ. Для уточнения относительных энергий были введены поправки на энергии нулевых колебаний. Рассчитаны параметры следующих систем: Mg, CCl<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>MgCl, CCl<sub>3</sub>MgCl, CCl<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>MgMgCl.

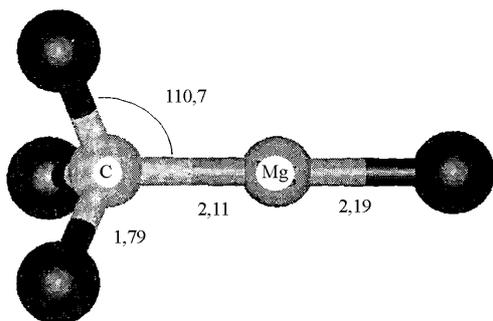


Рис. 1. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы CCl<sub>3</sub>MgCl (межъядерные расстояния указаны в ангстремах, углы – в градусах)

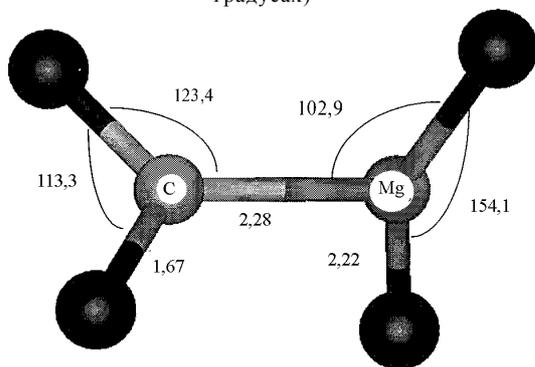


Рис. 2. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы CCl<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub> (межъядерные расстояния указаны в ангстремах, углы – в градусах)

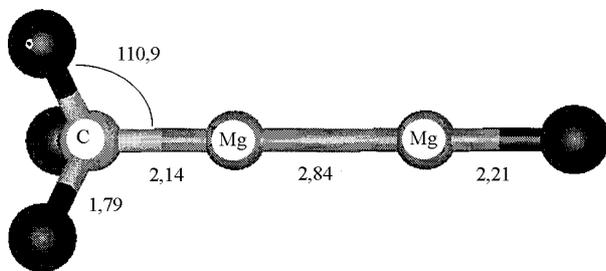


Рис. 3. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы CCl<sub>3</sub>MgMgCl (межъядерные расстояния указаны в ангстремах, углы – в градусах)

Как и ожидалось [12], для CCl<sub>4</sub> получена конфигурация симметрии T<sub>d</sub> с равновесным расстоянием C–Cl, равным 1,77 Å (по справочным данным, 1,766 ± 0,005 Å [12]). Для молекулы MgCl<sub>2</sub> определена линейная структура симметрии D<sub>∞h</sub> с расстоянием Mg–Cl, равным 2,19 Å (по справочным данным, 2,186 ± 0,011 Å [12]). Равновесные геометрические конфигурации молекул CCl<sub>3</sub>MgCl, CCl<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>MgMgCl показаны на рис. 1–3. Структура реактива Гриньяра CH<sub>3</sub>MgCl (симметрия C<sub>3v</sub> та же, что и в случае молекулы CCl<sub>3</sub>MgCl, представленной на рис. 1) была исследована ранее [3–5, 7]. Результаты настоящей работы хорошо согласуются с прежними данными.

Наиболее интересные результаты связаны с изучением соединений необычного состава: комплекса CCl<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub> (рис. 2) и бимагниевого реактива Гриньяра CCl<sub>3</sub>MgMgCl (рис. 3). Структура молекулы обычного реактива Гриньяра CCl<sub>3</sub>MgCl (рис. 1) достаточно близка к структуре соединений CH<sub>3</sub>MgX (X = F, Cl, Br). В частности, длина связи C–Mg в CCl<sub>3</sub>MgCl (2,11 Å) может быть сопоставлена с результатами для CH<sub>3</sub>MgF (2,10 Å), CH<sub>3</sub>MgCl (2,09 Å), CH<sub>3</sub>MgBr (2,09 Å) [7], длина связи Mg–Cl в CCl<sub>3</sub>MgCl (2,19 Å) сопоставима с результатом для CH<sub>3</sub>MgCl (2,21 Å).

Равновесная геометрическая конфигурация бимагниевого реактива Гриньяра CCl<sub>3</sub>MgMgCl (рис. 3) имеет симметрию C<sub>3v</sub> (так же как и соединений CH<sub>3</sub>MgMgX [4, 6, 7]). Длина связи C–Mg (2,14 Å) в CCl<sub>3</sub>MgMgCl на 0,03 Å больше, чем в молекулах CH<sub>3</sub>MgMgX, расстояния Mg–Mg (2,84 Å) и Mg–Cl (2,21 Å) немного меньше, чем в CH<sub>3</sub>MgMgCl (2,88 и 2,24 Å [7]).

Структура комплекса CCl<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub> (рис. 2) отвечает симметрии C<sub>2v</sub> со взаимно перпендикулярными плоскостями CCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub>. По сравнению с реактивом Гриньяра CCl<sub>3</sub>MgCl связи C–Cl заметно короче (1,67 Å по сравнению с 1,79 Å), а расстояние C–Mg существенно больше (2,28 Å по сравнению с 2,11 Å). Результаты анализа электронной плотности по методу натуральных связевых орбиталей [13] показывают, что два фрагмента комплекса CCl<sub>2</sub>

### Энергии связи CCl<sub>3</sub>MgCl, CCl<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>MgMgCl по отношению к различным каналам распада, вычисленные в приближении MP4/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ с учетом поправок на энергии нулевых колебаний

Реакционный канал	Энергия, ккал/моль
CCl <sub>3</sub> MgCl → CCl <sub>4</sub> + Mg	67,0
CCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub> → CCl <sub>4</sub> + Mg	70,7
CCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub> → CCl <sub>3</sub> MgCl	3,7
CCl <sub>2</sub> MgCl <sub>2</sub> → CCl <sub>2</sub> + MgCl <sub>2</sub>	21,0
CCl <sub>3</sub> MgMgCl → CCl <sub>4</sub> + Mg + Mg	80,6
CCl <sub>3</sub> MgMgCl → CCl <sub>3</sub> MgCl + Mg	13,6

и  $\text{MgCl}_2$  связаны характерным донорно-акцепторным взаимодействием. Энергетический вклад от взаимодействия неподеленной пары хлора с вакантной орбиталью магния оценивается [13] величиной 29 ккал/моль. Распределение натуральных зарядов на атомах комплекса показано следующее:  $\text{Cl}^{0,19}\text{C}^{-0,36}\text{Cl}^{0,19} - \text{Cl}^{-0,83}\text{Mg}^{1,64}\text{Cl}^{-0,83}$ , т.е. суммарные заряды фрагментов достаточно малы (+0,03 на  $\text{CCl}_2$  и -0,03 на  $\text{MgCl}_2$ ).

В таблице сопоставлены энергии связи соединений  $\text{CCl}_3\text{MgCl}$ ,  $\text{CCl}_2\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CCl}_3\text{MgMgCl}$  по отношению к различным каналам распада, вычисленные в приближении MP4/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ с учетом поправок на энергии нулевых колебаний. Видно, что образование всех трех продуктов реакции  $\text{Mg} + \text{CCl}_4$  энергетически выгодно. Для сравнения приведем энергии реакций  $\text{CH}_3\text{MgCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Mg}$  (55,9 ккал/моль в данной работе

и 52,4 ккал/моль в работе [7]) и  $\text{CH}_3\text{MgMgCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{MgCl} + \text{Mg}$  (6,2 ккал/моль [7]). Таким образом, замещение атомов водорода на хлор в реагенте  $\text{CH}_3\text{Cl}$  способствует более энергетически выгодному образованию магний-органических соединений. Из результатов настоящей работы следует, что комплекс  $\text{CCl}_2\text{MgCl}_2$  является более стабильным соединением, чем реактив Гриньяра  $\text{CCl}_3\text{MgCl}$ , а бимагнийевый комплекс  $\text{CCl}_3\text{MgMgCl}$  – более устойчивой частицей, чем мономагниевого соединения.

Приведенные в данной статье результаты показывают, что использование методов теории возмущений вплоть до 4-го порядка для задач с числом базисных функций 350–400 позволяет получать достаточно точные оценки молекулярных постоянных – с погрешностями не более 0,01 Å по равновесным межъядерным расстояниям и порядка 1 ккал/моль по энергиям связи.

При написании данной статьи использованы работы, поддержанные РФФИ (проект № 01-03-32071).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ault B.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. **102**. P. 3480.
2. *Klabunde K.J., Whetten A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. **108**. P. 6529.
3. *Sakai S., Jordan K.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. **104**, P. 4019.
4. *Jasien P.J., Dykstra C.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. **107**. P. 1891.
5. *Davis S.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. **113**. P. 4145.
6. *Nemukhin A.V., Topol I.A., Weinhold F.* // Inorg. Chem. 1995. **34**. P. 2980.
7. *Nemukhin A.V., Solov'ev V.N., Sergeev G.B., Topol I.A.* // Mendeleev Commun. 1996. №1. P. 5.
8. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Загорский В.В., Косолапов А.М.* // ДАН СССР. 1981. **256**. С. 1169.
9. *Granovsky A.A.* URL <http://classic.chem.msu.ru/gran/games/index.html>.
10. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
11. *Грановский А.А., Немухин А.В.* // Сб. лекций 2-й Всероссийской молодежной школы «Суперкомпьютерные вычислительно-информационные технологии в физических и химических исследованиях». г. Черноголовка, 2000. С. 30.
12. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник под ред. К.С. Краснова. Л., 1979.
13. *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. **88**. P. 899.

Поступила в редакцию 12.10.01