

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 $Mg + CCl_4$. Найдено, что наряду с обычным реактивом Гриньяра CCl_3MgCl можно ожидать образования соединения CCl_2MgCl_2 с еще более низкой энергией. Другой стабильной частицей необычного состава является молекула бимагниевого комплекса $CCl_3MgMgCl$. 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 $Mg + CH_3X$, где $X = F, Cl, Br$ [1–7]. Взаимодействие магния с тетрахлоридом углерода $Mg + CCl_4$ 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 CH_3MgX , так и бимагниевого комплекса CH_3MgMgX , которые должны быть стабильными по отношению к распаду на $CH_3MgX + Mg$. В настоящей работе неэмпирическими методами теории возмущений вплоть до четвертого порядка рассчитаны структуры возможных продуктов реакции $Mg + CCl_4$. 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 $E(MP4-T)$, представляющих собой доминирующие составляющие полной энергии $E(MP4-SDTQ)$, 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, CCl₄, MgCl₂, CCl₂, CH₃Cl, CH₃MgCl, CCl₃MgCl, CCl₂MgCl₂, CCl₃MgMgCl.

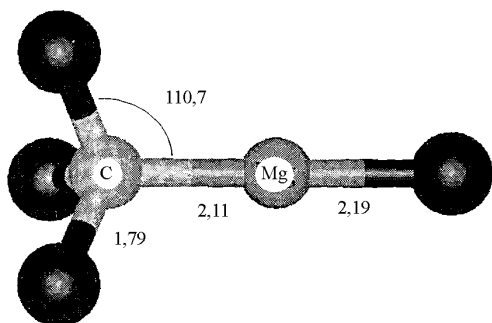


Рис. 1. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы CCl₃MgCl (межъядерные расстояния указаны в ангстремах, углы – в градусах)

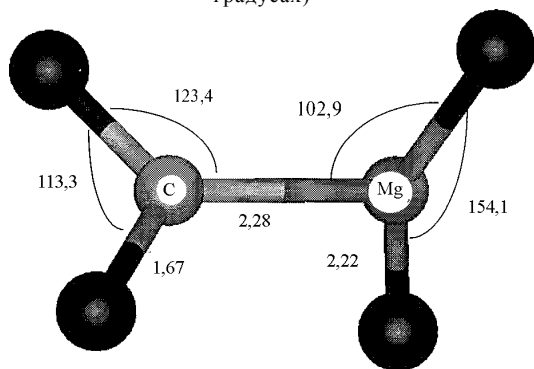


Рис. 2. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы CCl₂MgCl₂ (межъядерные расстояния указаны в ангстремах, углы – в градусах)

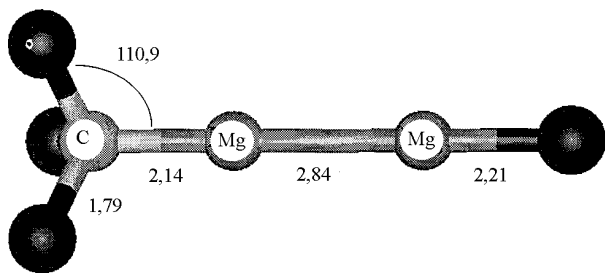


Рис. 3. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы CCl₃MgMgCl (межъядерные расстояния указаны в ангстремах, углы – в градусах)

Как и ожидалось [12], для CCl₄ получена конфигурация симметрии T_d с равновесным расстоянием C–Cl, равным 1,77 Å (по справочным данным, 1,766 ± 0,005 Å [12]). Для молекулы MgCl₂ определена линейная структура симметрии D_{∞h} с расстоянием Mg–Cl, равным 2,19 Å (по справочным данным, 2,186 ± 0,011 Å [12]). Равновесные геометрические конфигурации молекул CCl₃MgCl, CCl₂MgCl₂, CCl₃MgMgCl показаны на рис. 1–3. Структура реактива Гриньяра CH₃MgCl (симметрия C_{3v} та же, что и в случае молекулы CCl₃MgCl, 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 CCl₂MgCl₂ (рис. 2) и бимагниевого реактива Гриньяра CCl₃MgMgCl (рис. 3). Структура молекулы обычного реактива Гриньяра CCl₃MgCl (рис. 1) достаточно близка к структуре соединений CH₃MgX (X = F, Cl, Br). В частности, длина связи C–Mg в CCl₃MgCl (2,11 Å) может быть сопоставлена с результатами для CH₃MgF (2,10 Å), CH₃MgCl (2,09 Å), CH₃MgBr (2,09 Å) [7], длина связи Mg–Cl в CCl₃MgCl (2,19 Å) сопоставима с результатом для CH₃MgCl (2,21 Å).

Равновесная геометрическая конфигурация бимагниевого реактива Гриньяра CCl₃MgMgCl (рис. 3) имеет симметрию C_{3v} (так же как и соединений CH₃MgMgX [4, 6, 7]). Длина связи C–Mg (2,14 Å) в CCl₃MgMgCl на 0,03 Å больше, чем в молекулах CH₃MgMgX, расстояния Mg–Mg (2,84 Å) и Mg–Cl (2,21 Å) немного меньше, чем в CH₃MgMgCl (2,88 и 2,24 Å [7]).

Структура комплекса CCl₂MgCl₂ (рис. 2) отвечает симметрии C_{2v} со взаимно перпендикулярными плоскостями CCl₂ и MgCl₂. По сравнению с реактивом Гриньяра CCl₃MgCl 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 CCl₂

Энергии связи CCl₃MgCl, CCl₂MgCl₂, CCl₃MgMgCl 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 ₃ MgCl → CCl ₄ + Mg	67,0
CCl ₂ MgCl ₂ → CCl ₄ + Mg	70,7
CCl ₂ MgCl ₂ → CCl ₃ MgCl	3,7
CCl ₂ MgCl ₂ → CCl ₂ + MgCl ₂	21,0
CCl ₃ MgMgCl → CCl ₄ + Mg + Mg	80,6
CCl ₃ MgMgCl → CCl ₃ MgCl + Mg	13,6

и 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 CCl_2 и -0,03 на MgCl_2).

В таблице сопоставлены энергии связи соединений CCl_3MgCl , $\text{CCl}_2\text{MgCl}_2$, $\text{CCl}_3\text{MgMgCl}$ 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 CH_3Cl 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 CCl_3MgCl , 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. *Сergeev 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. Черногоровка, 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