ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1272–1277

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.163.3;544.134,544.183.5

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ^{13}C ЭКЗО-ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

© 2023 г. А. Р. Тулябаев[a],*, Л. М. Халилов[a]

[a] *Институт нефтехимии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр, Российская академия наук, Уфа, Россия*

**e-mail: tulebeich@gmail.com*

Поступила в редакцию 31.03.2023 г.
После доработки 31.03.2023 г.
Принята к публикации 04.04.2023 г.

В работе приводятся результаты квантово-химических расчетов химических сдвигов ЯМР ^{13}C ряда экзо-производных фуллерена C_{60}, полученные с использованием гибридных функционалов в сочетании с базисными наборами Попла, корреляционно-согласованными базисными наборами Данинга и валентно-расщепленного базисного набора def2-TZVP с учетом влияния растворителя (модель поляризационного континуума). Дается количественная оценка взаимосвязи между теоретическими и экспериментальными химическими сдвигами (ХС) ЯМР ^{13}C с целью подбора комбинации функционал/базисный набор. Установлено, что наилучшую сходимость с экспериментальными данными при моделировании ХС ЯМР ^{13}C для sp^3-фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} имеет комбинация CAM-B3LYP/6-31G и M06L/6-31G, а для sp^2-углеродных атомов – X3LYP/6-31G и CAM-B3LYP/6-31G(*d*).

Ключевые слова: фуллерен C_{60}, ЯМР, теория функционала плотности, базисный набор, средняя ошибка

DOI: 10.31857/S004445372309025X, **EDN:** XPRCMG

Способность фуллерена C_{60} вступать в реакции радикального, нуклеофильного и циклоприсоединения привело к формированию нового класса органических соединений. Для идентификации структуры производных фуллерена C_{60} используется арсенал физико-химических методов, среди которых наибольшей информативностью обладает спектроскопия ЯМР на ядрах углерода-13. По числу, интенсивности и положению сигналов sp^2-фуллереновых углеродных атомов в спектрах ЯМР ^{13}C может быть установлена симметрия производных фуллерена C_{60}, тип присоединения и, в некоторых случаях, положение присоединенных фрагментов на фуллереновой сфере. Несмотря на высокую информативность данного метода в химии фуллерена C_{60}, все же имеются некоторые его ограничения. Одним из таких ограничений является затруднение при различении одного региоизомера от другого в случае двух и более фрагментов, присоединенных к фуллереновой сфере, что весьма важно для установления региоизомерного состава производных C_{60}. Для решения данной проблемы, к примеру, может быть использована УФ-спектроскопия, круговой дихроизм и последовательность хроматографического элюирования, а также квантово-химические расчеты.

В предыдущих работах предпринимались несистематические попытки расчета химических сдвигов (ХС) ЯМР ^{13}C некоторых производных фуллерена C_{60} [1–3], фуллерена C_{70} без присоединенных фрагментов [4] и высших фуллеренов [5–7]. Нами ранее были проведены систематические квантово-химические расчеты ХС ЯМР ^{13}C тестовых фуллереновых производных с использованием широкого круга гибридных функционалов и базисных наборов [8, 9]. Однако мы не учли тот факт, что предложенный нами квантово-химический метод (X3LYP/6-31G) дает большие отклонения (2–5 м.д.) от экспериментальных ХС ЯМР ^{13}C для sp^2-фуллереновых углеродных атомов в α-позиции (C-2, C-5, C-8 и C-10 на диаграмме Шлегеля, рис. 1) и β-позиции (C-6, C-7, C-11 и C-12) по отношению к sp^3-атомам (C-1 и C-9), связанным с присоединенным фрагментом.

То же самое относится и к C-1 и C-9 углеродным атомам в sp^3-гибридизации (средняя абсолютная ошибка составляла 5–10 м.д.). ХС ЯМР ^{13}C перечисленных групп углеродных атомов могут служить, как мы предполагаем, своего рода маркером для различения региоизомерных аддуктов фуллерена C_{60}, поскольку именно эти углеродные атомы чувствительны к влиянию при-

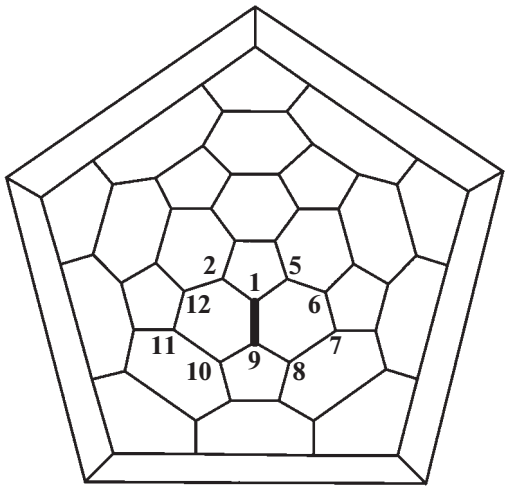


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля с номерами атомов углерода. Жирной чертой показана C–C-связь между атомами углерода в sp^3-гибридизации (C-1 и C-9).

соединенных фрагментов на фуллереновый остов в наибольшей степени. По этой причине необходимо подобрать такой квантово-химический метод для расчета ХС ЯМР ^{13}C, который бы давал наименьшую ошибку для данных групп атомов углерода производных фуллерена C_{60}. К тому же, в наших предыдущих работах не было еще учтено влияние растворителя при расчетах ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных C_{60}.

В связи с этим, целью настоящей работы является количественная оценка взаимосвязи между теоретическими и экспериментальными значениями ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных **1–4** (рис. 2) с учетом влияния растворителя.

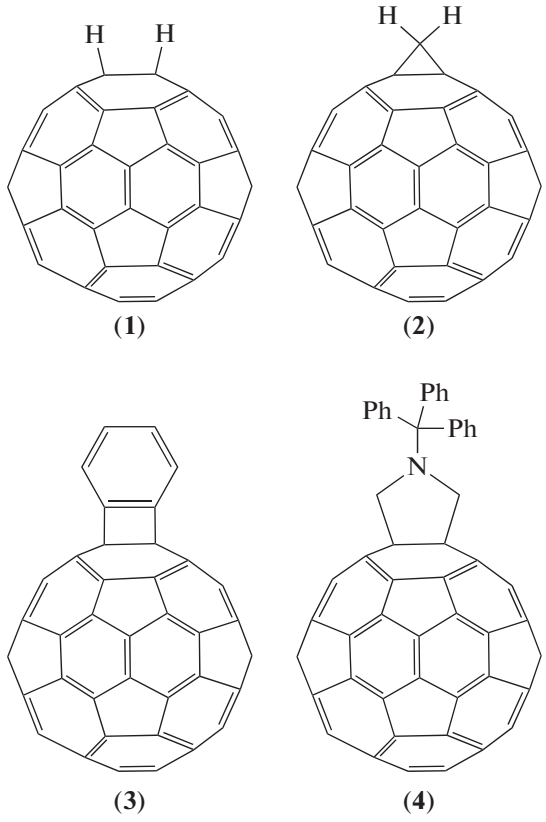


Рис. 2. Тестовые производные фуллерена C_{60}.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптимизация геометрических параметров и расчет матрицы Гесса соединений **1–4** выполнялись с помощью программы Gaussian 09 [10] с использованием метода M062X в комбинации с базисным набором 6-31G(*d,p*) в газовой фазе. ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных **1–4** рассчитывались с использованием метода GIAO и гибридных функционалов X3LYP, CAM-B3LYP, M06L, OPBE, wB97X в сочетании с базисными наборами Попла, Даннинга и def2-TZVP относительно тетраметилсилана, константы экранирования которого рассчитывались с использованием тех же методов. Для учета влияния растворителя ($CHCl_3$), ХС ЯМР ^{13}C соединений **1–4** рассчитывались в рамках модели поляризационного континуума (аббревиатура CPCM в англоязычной литературе). Структура соединений **1–4** была установлена с использованием комплекса физико-химических методов, причем экспериментальные ХС ЯМР ^{13}C их фуллереновых углеродных атомов были однозначно отнесены с помощью методики ЯМР INADEQUATE (Incredible Natural Abundance DoublE Quantum Transfer Experiment) на образцах, специально обогащенных изотопом углерода-13 [11, 12]. По этой причине данные соединения были выбраны для тестирования точности гибридных функционалов и базисных наборов в прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C. Все квантово-химические расчеты проводились на персональном компьютере с процессором Intel Core i7-10700F CPU, 2.9 GHz.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предыдущей работе нами установлено, что наименьшее отклонение от экспериментальных данных тестовых производных фуллерена C_{60} характерно было для теоретических ХС ЯМР ^{13}C, полученных с помощью гибридного функционала X3LYP в сочетании с базисным набором 6-31G [9]. Однако, в том случае расчеты ХС ЯМР ^{13}C были выполнены в газовой фазе и не были протестированы базисные наборы Даннинга, которые также широко используются наряду с базисными наборами Попла. В связи с этим, первоначально нами проведены расчеты ХС ЯМР ^{13}C

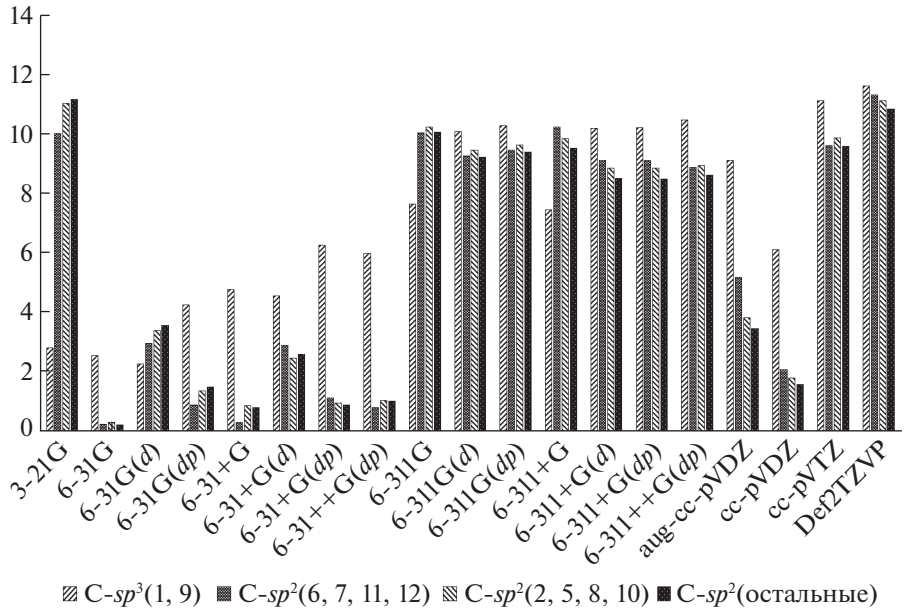


Рис. 3. Средние абсолютные отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных $|\Delta\delta|$ соединения **2**.

для простейшего метанофуллерена **2** с использованием гибридного функционала X3LYP в сочетании с базисными наборами Даннинга, Попла и def2TZVP и с учетом влияния растворителя $CHCl_3$. Критерием точности комбинации "функционал/базисный набор" служили средние абсолютные отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных: $|\Delta\delta| = |\delta_{теор} - \delta_{эксп}|$. Полученные значения $|\Delta\delta|$ затем были сгруппированы в зависимости от типа и положения углеродных атомов фуллереновой сферы: первую группу составили атомы углерода в sp^3-гибридизации C-1 и C-9, связанные с присоединенным фрагментом, вторую – C-2, C-5, C-8 и C-10 атомы, формирующие так называемое α-окружение вокруг атомов C-1 и C-9, третью – C-6, C-7, C-11 и C-12, образующие β-окружение вокруг атомов C-1 и C-9, и четвертую – остальные углеродные атомы фуллереновой сферы в sp^2-гибридизации (рис. 3).

Как видно из рис. 3, наименьшие значения $|\Delta\delta|$ наблюдаются в случае базисного набора 6-31G, от 0.24 до 0.31 м.д. для фуллереновых углеродных атомов в sp^2-гибридизации и 2.55 м.д. – для атомов C-1 и C-9. Чуть большие значения $|\Delta\delta|$ были получены при использовании базисных наборов 6-31+G (0.31–0.88 м.д. для sp^2-углеродных атомов) и 6-31++G(*d,p*) (0.82–1.05 м.д. для sp^2 углеродных атомов). Наименьшее значение $|\Delta\delta|$ для sp^3-углеродных атомов наблюдалось в случае базисного набора 6-31G(*d*), которое составило 2.28 м.д. Таким образом, наименьшие отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных $|\Delta\delta|$ наблюдались только лишь в случае базисных наборов 6-31G и 6-31G(*d,p*) для всех типов фуллереновых углеродных атомов соединения **2**. Именно эти два базисных набора были использованы в дальнейшем для тестирования точности гибридных функционалов для теоретического прогноза ХС ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60}.

На сегодняшний день имеется широкий арсенал разнообразных гибридных функционалов для решения разного рода физико-химических задач, включая и прогноз ХС ЯМР. К примеру, в одной из работ авторы систематически тестировали точность различных гибридных функционалов для расчета ХС ЯМР ^{13}C фуллерена C_{70} без присоединенных фрагментов [4]. Согласно их данным, наименьшие отклонения от экспериментальных значений ХС ЯМР ^{13}C (0.4–0.8 м.д.) были характерны для гибридных функционалов wB97XD, CAMB3LYP, M06L и OPBE в сочетании с базисным набором IGLO-III. Однако, оставалось неясным, будут ли перечисленные функционалы давать такую же точность в моделировании ХС ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60}, которые состоят из углеродных атомов не только в sp^2-гибридизации, но и sp^3. Для того чтобы восполнить пробел в данном вопросе, мы дополнительно провели квантово-химические расчеты ХС ЯМР ^{13}C для соединений **1–4** с использованием гибридных функционалов wB97XD, CAMB3LYP, M06L, OPBE и X3LYP в сочетании с базисными наборами 6-31G и 6-31G(*d*) и с учетом влияния растворителя ($CHCl_3$). Критерием точности данных

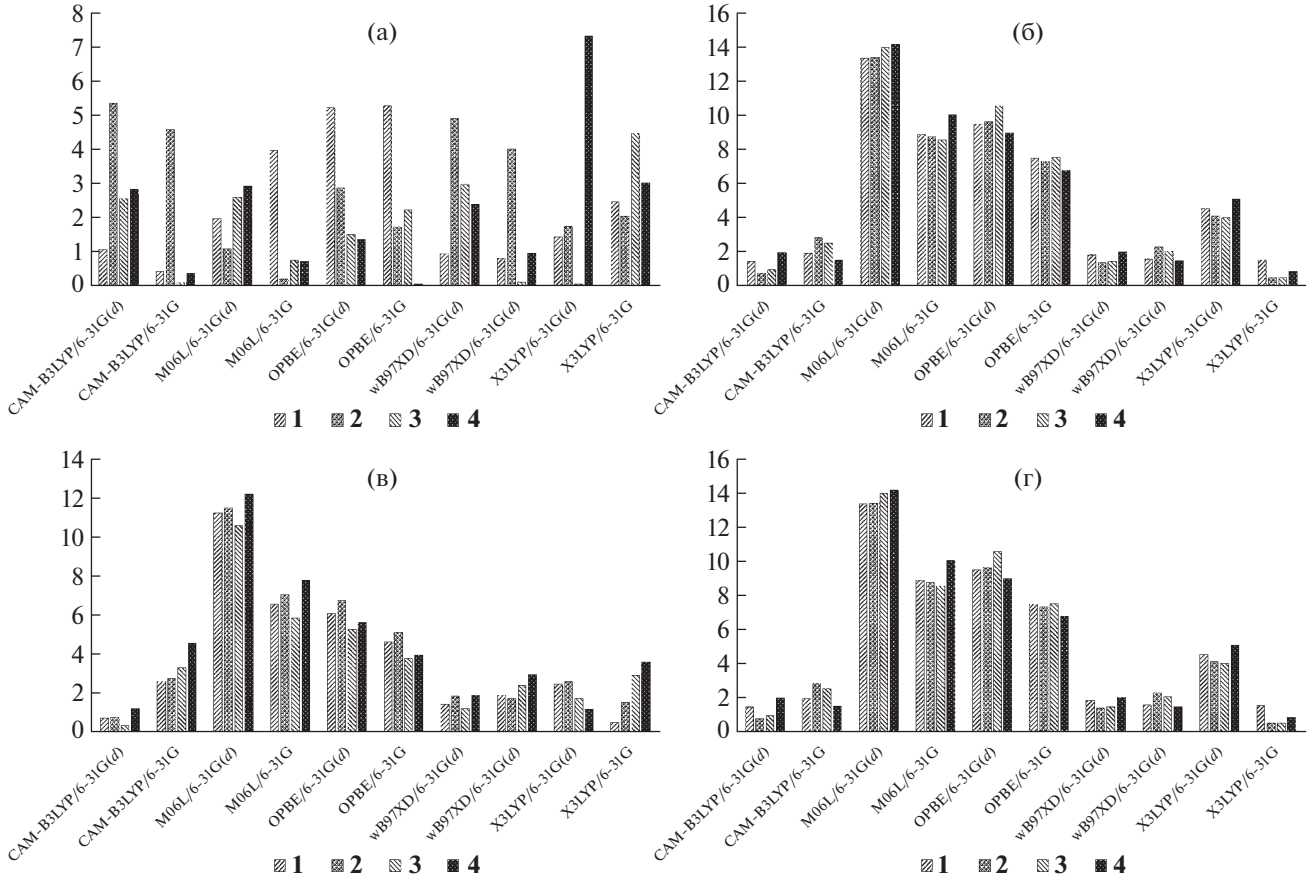
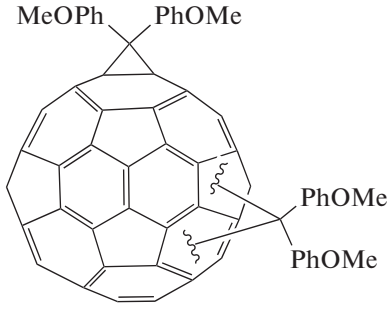


Рис. 4. Средние абсолютные отклонения теоретических ХС ЯМР ^{13}C от экспериментальных данных |Δδ| для соединений **1–4** по группам атомов фуллереновой сферы: C-1 и C-9 (а), C-6, C-7, C-11 и C-12 (б), C-2, C-5, C-8 и C10 (в), остальные (г).

функционалов в этом случае также было среднее абсолютное отклонение теоретических результатов расчетов от экспериментальных данных |Δδ|, которые были сгруппированы по типам углеродных атомов фуллереновой сферы для соединений **1–4** (рис. 4).

Если сравнивать значения |Δδ| для фуллереновых углеродных атомов в sp^3-гибридизации (атомы C-1 и C-9), то комбинации CAM-B3LYP/6-31G и M06L/6-31G дают наименьшие отклонения от экспериментальных данных (0.09–0.41 и 0.18–0.74 м.д. соответственно) для трех соединений из четырех возможных по сравнению с остальными методами (рис. 4а). Следует отметить, что метод CAM-B3LYP/6-31G дает довольное большое значение |Δδ| (4.6 м.д.) для атомов C-1 и C-9 соединения **2**, как представителя моно-аддуктов [2+1]-циклоприсоединения, в то время как метод M06L/6-31G – 4.0 м.д. для те же атомов соединения **1**, который является простейшим представителем в ряду гидрофуллеренов. Однако, вопрос, всегда ли эти два метода будут давать отклонения от экспериментальных данных на этом же уровне для sp^3-фуллереновых углеродных атомов, остается открытым и требует статистической проверки на большом количестве соединений. ХС ЯМР ^{13}C для C-1- и C-9-атомов, рассчитанные в рамках метода X3LYP/6-31G, предложенного нами в предыдущей работе [9], дают величину |Δδ| от 2.04 до 4.47 м.д. в сравнении с экспериментальными данными.

Наименьшие значения |Δδ| для sp^2 фуллереновых углеродных атомов (C-6, C-7, C-11 и C-12), локализующихся в β-позиции по отношению к C-1/C-9 атомам соединений **1–4**, были получены в случае методов X3LYP/6-31G (0.46–1.52 м.д.) и CAM-B3LYP/6-31G(*d*), от 0.73 до 1.92 м.д. (рис. 4б). Метод CAM-B3LYP/6-31G(*d*) также дает наименьшие значения |Δδ| как для атомов углерода в α-позиции (C-2, C-5, C-8 и C-10), так и остальных фуллереновых углеродных атомов по сравнению с остальными методами, рассмотренными в данной работе: 0.31–1.19 (рис. 4в) и 0.31–0.42 м.д. (рис. 4г) соответственно. В то же время, метод X3LYP/6-31G дает невысокие значения |Δδ| для остальных sp^2-фуллереновых углеродных атомов,



5: *цис*-2, **6**: *цис*-3, **7**: *транс*-2,
8: *trans*-3, **9**: *trans*-4

Рис. 5. Тестовые *бис*-циклоаддукты фуллерена C_{60}.

что нельзя сказать про атомы углерода в β-позиции. Еще один метод, дающий чуть большие отклонения от экспериментальных данных по сравнению с CAM-B3LYP/6-31G(*d*) и X3LYP/6-31G для всех типов sp^2-фуллереновых углеродных атомов, является wB97XD/6-31G(*d*): значения |Δδ| для углеродных атомов в α- и β-позициях и остальных углеродных атомов составили 1.18–1.85, 1.34–1.96 и 0.44–0.69 м.д. соответственно.

Ранее, группа авторов предложила гибридный функционал wB97X в сочетании с базисным набором cc-PVTZ для расчета ХС ЯМР ^{13}C [3]. Однако данный базисный набор является затратным по своим временным ресурсам, как это было обнаружено для соединения **2**: время, необходимое для расчета ХС ЯМР ^{13}C с помощью метода X3LYP/cc-PVTZ и с учетом влияния растворителя на нашем персональном компьютере, составило 1586 минут, в то время как с помощью метода X3LYP/6-31G(*d*) – 203 минуты при одних и тех же машинных ресурсах. Таким образом, трудно сказать, что базисный набор cc-PVTZ является рутинным для моделирования ХС ЯМР ^{13}C производных фуллерена C_{60}, тем более в тех случаях, когда требуется исследовать большое количество региоизомерных продуктов. Таким образом, по результатам анализа зависимости теоретических ХС ЯМР ^{13}C, полученных с помощью квантовохимических расчетов, и экспериментальных данных становится ясным, что для прогнозирования ХС ЯМР ^{13}C sp^3-фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} подходящими по точности и временным ресурсам являются методы CAM-B3LYP/6-31G и M06L/6-31G. Для прогнозирования ХС ЯМР ^{13}C sp^2-фуллереновых атомов углерода производных C_{60} могут быть использованы методы CAM-B3LYP/6-31G(*d*) и X3LYP/6-31G. В обоих случаях рекомендуется учитывать влияние растворителя, в котором регистрировались экспериментальные спектры ЯМР ^{13}C.

Для тестирования работоспособности предложенного набора методов мы провели теоретические расчеты ХС ЯМР ^{13}C региоизомерных бисциклоаддуктов фуллерена C_{60} с одинаковыми присоединенными фрагментами **5–9** (рис. 5) [13] и проанализировали значения |Δδ| (рис. 6).

Значения |Δδ|, полученные после сравнения теоретических ХС ЯМР ^{13}C, рассчитанных с использованием метода CAM-B3LYP/6-31G, с экспериментальными данными для sp^3-фуллереновых углеродных атомов бис-циклоаддуктов **5–9** находятся в пределах 0.64–1.37 м.д. Полученные результаты являются неожиданными, поскольку для метанофуллерена **2**, так же содержащим циклопропановый фрагмент, аннелированный с фуллереновым остовом, значение |Δδ| составило 4.6 м.д. Еще меньшие значения |Δδ| были получены в случае использования метода M06L/6-31G для тех же sp^3-фуллереновых углеродных атомов, от 0.33 до 0.69 м.д. Эти результаты являются обнадеживающими, поскольку ранее подобных систематических исследований по поиску квантовохимического метода для расчета ХС ЯМР ^{13}C sp^3-фуллереновых углеродных атомов выполнено не было. Таким образом, предложенные методы на

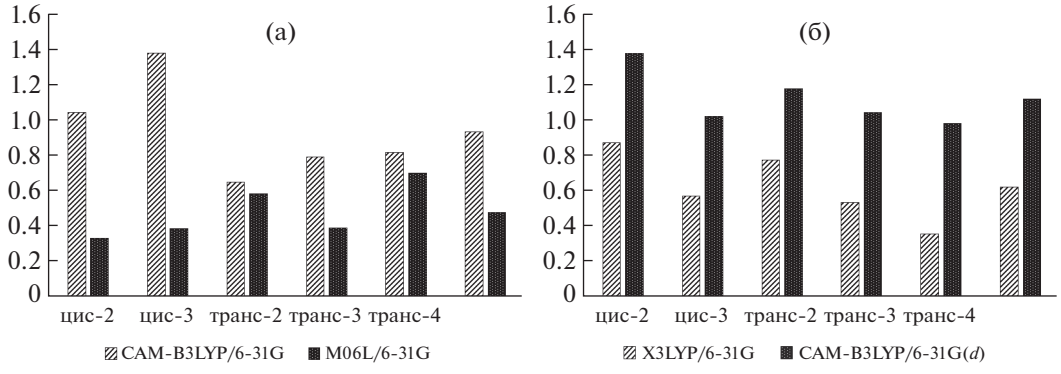


Рис. 6. Значения |Δδ| для: sp^3- (а) и sp^2-фуллереновых (б) атомов углерода *бис*-аддуктов **5–9**.

реальном примере показали свою эффективность в прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C и могут быть использованы для установления структуры более сложных производных фуллерена C_{60}.

Метод X3LYP/6-31G вновь показал свою эффективность в прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C для sp^2-фуллереновых углеродных атомов: значения $|\Delta\delta|$ для *бис*-циклоаддуктов **5–9** составили 0.35–0.87 м.д. С этим же методом конкурирует и CAM-B3LYP/6-31G(*d*), в случае которого значения $|\Delta\delta|$ для sp^2-фуллереновых атомов углерода соединений **5–9** составили 0.98–1.37 м.д. В принципе, оба метода можно порекомендовать для прогнозирования ХС ЯМР ^{13}C sp^2-фуллереновых углеродных атомов производных фуллерена C_{60}.

ВЫВОДЫ

Проведен систематический анализ зависимости теоретических ХС ЯМР ^{13}C, полученных с использованием гибридных функционалов в комбинации с базисными наборами разного типов, от экспериментальных данных. Впервые установлено, что наименьшая разница $|\Delta\delta|$ для sp^3-фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} наблюдается при прогнозировании ХС ЯМР ^{13}C с помощью методов M06L/6-31G и CAM-B3LYP/6-31G с учетом влияния растворителя. Наименьшая же разница $|\Delta\delta|$ при моделировании ХС ЯМР ^{13}C sp^2-фуллереновых углеродных атомов производных C_{60} может быть получена в случае методов X3LYP/6-31G и CAM-B3LYP/6-31G(*d*) также с учетом эффекта растворителя. Таким образом, нами показано, что моделирование ХС ЯМР ^{13}C фуллереновых производных с помощью квантово-химических расчетов не ограничивается только лишь одним методом, поскольку каждому из них присуща своя внутренняя ошибка в зависимости от типа рассматриваемых углеродных атомов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№ гос. задания FMRS 2022-0081). Теоретические расчеты выполнены с использованием суперкомпьютера Центра коллективного пользования “Агидель” при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hauke F., Chen Z.-F., Hirsch A.* // Polish J. Chem. 2007. V. 81. № 5–6. P. 973.
2. *Fileti E.E., Rivelino R.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 467. № 4–6. P. 339.
3. *Liu T., Misquitta A.J., Abrahams I. et al.* // Carbon. 2021. V. 173. № P. 891.
4. *Kaminský J., Buděšínský M., Taubert S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 23. P. 9223.
5. *Sun G., Kertesz M.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. № 31. P. 7398.
6. *Sun G., Kertesz M.* // Ibid. 2001. V. 105. № 22. P. 5468.
7. *Sun G., Kertesz M.* // Chem. Phys. 2002. V. 276. № 2. P. 107.
8. *Tulyabaev A.R., Khalilov L.M.* // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 976. № 1–3. P. 12.
9. *Tulyabaev A.R., Kiryanov I.I., Samigullin I.S. et al.* // Int. J. Quantum Chem. 2017. V. 117. № 1. P. 7.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.*, Gaussian 09. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA.
11. *Meier M.S., Spielmann H.P., Bergosh R.G. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 27. P. 8090.
12. *Meier M.S., Spielmann H.P., Bergosh R.G. et al.* // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 20. P. 7867.
13. *Djojo F., Herzog A., Lamparth I. et al.* // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. № 12. P. 1537.