

УДК 539.19

**СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ МЕТАЛЛ-ФЕНИЛСИЛОКСАНОВ
ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ, ХРОМА И ЖЕЛЕЗА**

Е. В. Исаева, А. В. Немухин, О. И. Монастырский

(кафедра физической химии)

Неэмпирическими методами квантовой химии рассчитаны структурные параметры молекул металл-фенилсилоксанов $(C_6H_5(OH)_2SiO)_2M(OSi(OH)_2C_6H_5)$, где $M = Al, Cr, Fe$. Проведена полная оптимизация равновесных геометрических параметров молекул методом Хартри–Фока с базисом ОСТ-3ГФ. В этом же варианте вычислены матрицы силовых постоянных, использованные затем в молекулярно-динамических расчетах колебаний атомов при температурах 313–373 К. Сопоставлены распределения электронной плотности в молекулах, полученные с более гибкими валентными базисами в рамках псевдопотенциального подхода. По результатам расчетов выделены различия в структурных и динамических характеристиках соединений алюминия, хрома и железа.

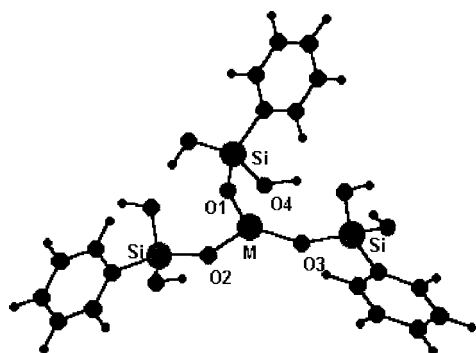


Рис. 1. Структура молекул металл-фенилсилоксанов

Интерес к строению и свойствам молекул металл-фенилсилоксанов (МФС) $(C_6H_5(OH)_2SiO)_2M(OSi(OH)_2C_6H_5)$, где М – атом металла, обусловлен каталитической активностью соответствующих веществ в реакциях алкилирования ароматических углеводородов в гомогенной среде [1]. Результаты, получаемые при моделировании структурных и динамических свойств молекул потенциальных каталитических систем, позволяют устанавливать корреляционные соотношения «структура–свойство» и более целенаправленно проводить поиск перспективных соединений.

В данной работе мы сопоставляем структурные и динамические свойства молекул МФС для ряда из трех соединений, различающихся металлическим атомом, а именно рассматриваем молекулы, в которых центральными являются атомы алюминия, хрома и железа. Моделирование проводили неэмпирическими методами квантовой химии, а также молекулярной динамики с использованием квантово-химических силовых полей. В предшествующих работах [2–5] рассматривались только свойства алюмофенилсилоксана или его фрагментов.

Квантово-химические расчеты

На рис. 1 представлена структура молекулы МФС $(C_6H_5(OH)_2SiO)_2M(OSi(OH)_2C_6H_5)$. Центральный узел молекулы представляет собой искаженный тетраэдр $\{MO_4\}$, три атома кислорода которого O_1, O_2, O_3 соединены химическими связями с атомом металла М, четвертый кислородный атом O_4 координационно приближен к М и замкнут на водород, образуя характерный гидроксильный остаток, как, например, в алюмосиликатных системах. Каждый из трех кремниевых атомов связан с кислородом центрального узла, а также соединен с двумя гидроксильными и с одной фенильной группой.

Равновесные геометрические конфигурации молекул МФС (М = Al, Cr, Fe) были полностью оптимизированы методом Хартри–Фока с минимальным базисом ОСТ-3ГФ. Расчеты выполнены по программе GAMESS [6]. Во всех случаях был использован ограниченный по спину вариант расчета для синглетного (Al) или дублетного (Cr, Fe) состояния. Следует отметить, что для целей настоящей

работы при вычислениях равновесных геометрических конфигураций и матриц силовых постоянных вполне можно было ограничиться и полуэмпирическими приближениями, если бы для всех трех металлов были известны наборы полуэмпирических параметров эквивалентного качества. В частности, полученные нами ранее характеристики молекулы алюмофенилсилоксана [2–5] с использованием метода AM1 достаточно близки к найденным здесь неэмпирическим величинам.

Результаты расчетов показывают, что равновесные структуры для систем с разными металлами весьма близки. В табл. 1 сопоставлены характеристики центрального узла молекул МФС, а именно расстояния от атома металла до окружающих его кислородных атомов, а также центральные углы тетраэдра $\{MO_4\}$. Для большей наглядности в табл. 1 приведены также средние арифметические значения расстояний и углов для каждой молекулы. Видно, что наибольшие различия между соединениями относятся к длине координационной связи $M-O_4$, в результате чего тетраэдр $\{CrO_4\}$ оказывается наиболее объемным среди рассматриваемых молекул. Для этой же молекулы характерно наибольшее среднее значение угла OMO . Сформулировать какие-либо другие заключения о тенденциях изменения структурных параметров в пределах данного ряда достаточно трудно. Можно только отметить, что различия в геометрии центрального узла $\{MO_4\}$ невелики: изменения в значениях расстояний $M-O$ не превышают $0,13 \text{ \AA}$, а значения углов OMO не превышают 10° . Следовательно, строение молекулы слабо зависит от природы металла.

Для найденных равновесных конфигураций в рамках этой же методики расчета проведен колебательный анализ и вычислены матрицы силовых постоянных, использованные для молекулярно-динамического моделирования.

Таблица 1

Равновесные геометрические параметры (Å, градусы) центрального узла молекул МФС

Геометрические параметры	Al	Cr	Fe
$R(M-O_1)$	1,74	1,72	1,72
$R(M-O_2)$	1,66	1,68	1,65
$R(M-O_3)$	1,68	1,68	1,70
$R(M-O_4)$	1,74	1,96	1,88
Среднее $R(M-O)$	1,70	1,76	1,74
$\angle O_1MO_2$	116	110	108
$\angle O_1MO_3$	122	127	121
$\angle O_1MO_4$	83	78	81
$\angle O_2MO_3$	116	107	124
$\angle O_2MO_4$	109	143	118
$\angle O_3MO_4$	102	97	93
Средний $\angle OMO$	115	119	117

Т а б л и ц а 2

Характеристики распределений электронной плотности для центрального узла молекул МФС

Свойство	Al	Cr	Fe
Заряд на атоме М	+2,19	+1,74	+1,96
Эффективная электронная конфигурация М	$3s^{0,27}3p^{0,54}$	$4s^{0,21}3d^{3,93}4p^{0,01}4d^{0,12}$	$4s^{0,21}3d^{5,79}4p^{0,01}4d^{0,03}$
Заряд на атоме O ₁	-1,38	-1,24	-1,28
Заряд на атоме O ₂	-1,40	-1,23	-1,32
Заряд на атоме O ₃	-1,39	-1,25	-1,37
Заряд на атоме O ₄	-1,25	-1,19	-1,19

При сохранении геометрии молекул были выполнены также расчеты распределения электронной плотности с использованием более реалистичного неэмпирического приближения, а именно в рамках псевдопотенциального подхода Стевенса–Баша–Краусса с параметрами потенциалов остова и соответствующими валентными базисами для всех атомов [6]. В этой серии расчетов нас интересовало преимущественно сопоставление таких характеристик, как эффективные заряды на атомах и эффективные электронные конфигурации атомов центрального узла молекул. Для оценок была использована методика натуральных связевых орбиталей Вейнгольда и др. [7]. Результаты приведены в табл. 2. Видно, что наиболее заметные различия между системами относятся к эффективному заряду на атоме металла. Другие характеристики электронного распределения не столь показательны в этом отношении. В частности, не столь очевидна роль d-орбиталей или степени гибридизации в определении электронной структуры молекулы.

Молекулярно-динамические расчеты

В этой части работы сопоставлены динамические свойства достаточно сложных молекул МФС, а именно температурные зависимости симметричных факторов, связанных с колебаниями атомов около положений равновесия. Наличие определенных корреляций между так называемой непрерывной мерой симметрии геометрического строения молекул и свойствами веществ, образованных этими молекулами, позволяет достаточно успешно делать количественные предсказания для разных приложений [8, 9]. В частности, в работе [5] концепция непрерывной меры симметрии была распространена на исследование корреляций между каталитической активностью и структурно-динамическими параметрами молекулы катализатора – алюмофенилсилоксана.

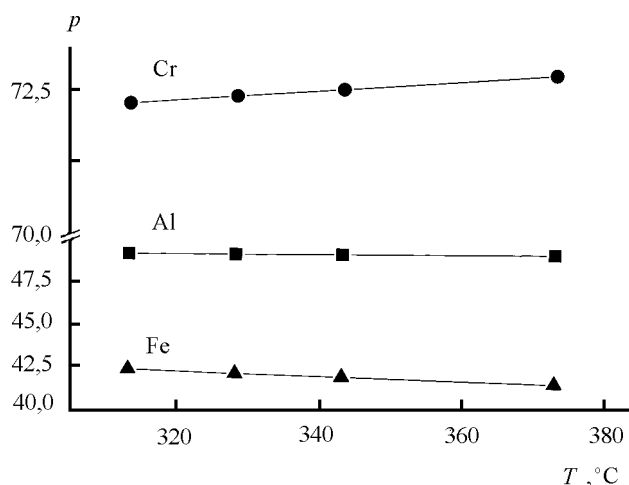


Рис. 2. Температурные зависимости параметра тетраэдричности молекул металлфенилсилоксанов

Для молекул МФС в качестве симметричного фактора мы рассматриваем степень тетраэдричности центрального узла {MO₄}. Мерой тетраэдричности было выбрано отношение разности длин максимального и минимального ребер пирамиды {MO₄} к среднему значению длины ребра:

$$e = \frac{\max(d_i) - \min(d_i)}{\bar{d}} \quad (1)$$

Вследствие колебаний атомов в молекуле атомная конфигурация постоянно меняется и приближенная тетраэдрическая структура четырех атомов кислорода, окружающих М, испытывает деформации. Необходимые для молекулярно-динамического моделирования исходные данные, т.е. равновесные геометрические параметры, матрицы вторых производных потенциальной энергии по ядерным координатам, собственные векторы и частоты нормальных колебаний, были получены в результате квантово-химических расчетов, описанных в предшествующем разделе.

Поскольку молекулярно-динамическое моделирование проводили в декартовых координатах, необходимо было четко выделить колебательные степени свободы. Задача об исключении поступательных и вращательных степеней свободы была решена следующим образом: полную матрицу вторых производных в декартовых координатах приводили к диагональному виду, вместо шести собственных значений, отвечающих поступательным и вращательным степеням свободы, определяемых условиями Экарта–Сейвица, записывали нули, и обратным преобразованием восстанавливался полный гессиан. Решение вопроса об алгоритме выбора начальных сдвигов атомов из равновесного положения определялось тем фактом, что любые сложные молекулярные колебания могут быть представлены суперпозицией нормальных колебаний молекулы. Таким образом, представлялось оправданным изучить атомные траектории при каждом из нормальных колебаний, отслеживая при этом геометрию интересующего нас фрагмента, а затем усреднить полученные результаты, например, с помощью больцмановских множителей.

Для каждой частоты колебаний вектор начального сдвига атомов из равновесного положения был задан пропорциональным соответствующему собственному вектору. Коэффициент пропорциональности подбирался таким образом, чтобы потенциальная энергия, полученная в результате деформаций молекулярной конфигурации, соответствовала определенной температуре T :

$$\overline{\Delta x} = \lambda \overline{L}, \quad (2)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{E/k_B}}, \quad (3)$$

$$E = \frac{3n}{3n-6} \sum_{i=1}^{3n-6} \sum_{j=1}^{3n-6} u_{ij} \cdot L_i \cdot L_j, \quad (4)$$

где n – число атомов в молекуле, k_B – константа Больцмана, u_{ij} – элементы матрицы вторых производных потенциальной энергии по ядерным координатам, Δx – вектор сдвигов ядер из положения равновесия, L – собственный вектор нормального колебания, E – потенциальная энергия.

При начальных условиях (2)–(4) рассчитывали траекторию колебательного движения атомов. Шаг интегрирования был выбран 0,1 ат. ед. врем. (10^{-16} с), что обеспечивало сохранение полной энергии вдоль траектории. Длина траектории составляла 10 000 шагов (10^{-12} с), что соответствует самому большому периоду нормальных колебаний молекул МФС. На каждом шаге анализировали конфигурацию молекулы. Для каждой точки траектории рассчитывали степень тетраэдричности и конфигурацию молекулы принимали тетраэдрической, если величина ϵ не превышала отношения (1), вычисленного для равновесного состояния $\epsilon \leq \epsilon_0$. Для каждой траектории рассчитывали процент тетраэдричности p_i , т.е. процент точек траектории, для которых выполнялось условие $\epsilon \leq \epsilon_0$.

Полученные для каждого из нормальных колебаний значения p_i усреднялись затем с помощью суммы по состояниям, соответствующим нормальным колебаниям молекулы

$$p = \frac{\sum_{i=1}^{3n-6} p_i \cdot \exp(-h\nu_i/k_B T)}{\sum_{i=1}^{3n-6} \exp(-h\nu_i/k_B T)}, \quad (5)$$

где ν_i – частота i -го нормального колебания.

На рис. 2 приведены результаты расчетов. Ясно, что температурные зависимости параметра p , характеризующего тетраэдричность центрального узла молекул, в рас-

смотренном интервале температур (313–373 К) с хорошей точностью могут быть представлены линейными функциями (коэффициент корреляции составляет 0,998–0,999). Такой же вывод был сделан ранее [5] для молекулы алюмофенилсилоксана, но с использованием полумпирических силовых полей.

Данные графики – наиболее интересный результат работы. Видно, что динамическое поведение трех рассмотренных здесь систем существенно разное. Для хрома отмечается наибольшее значение p , и следовательно, конфигурация центрального узла наиболее близка к идеальному тетраэдру. Более того, с ростом температуры эта близость заметно возрастает. Для алюминия наблюдается небольшой рост температурной зависимости p , как и в предшествующих расчетах [5]. Для железа степень тетраэдричности наименьшая и к тому же уменьшающаяся с ростом температуры среди рассмотренных соединений.

В последующих работах мы проанализируем, какой из факторов (электронная структура, равновесная геометрическая конфигурация или же динамическое поведение молекул) наилучшим образом коррелирует с результатами экспериментальных исследований каталитической активности соответствующих веществ.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-15-97469). Авторы благодарны профессору И. М. Колесникову и профессору В. А. Винокурову за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М., Белов Н.Н. // ЖПХ. 1990. **63**. С. 162.
2. Nemukhin A.V., Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A. // Mendeleev Commun. 1994. №4. P. 144.
3. Немухин А.В., Колесников И.М., Винокуров В.А. // ЖСХ. 1995. **36**. С. 410.
4. Немухин А.В., Колесников И.М., Винокуров В.А. //ЖФХ. 1996. **70**. С. 285.
5. Исаева Е.В., Немухин А.В., Колесников И.М., Винокуров В.А., Монастырский О.И. //ЖФХ. 1999. **73**. С. 753.
6. Schmidt M., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. //J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
7. Reed A.E., Curtiss L.A, Weinhold F. //Chem. Rev. 1988. **88**. P. 899.
8. Buch V., Gershgoren E., Zabrodsky Hel-Or H., Avnir D. // Chem. Phys. Lett. 1995. **247**. P. 149.
9. Kanis D.R., Wong J.S., Marks T.J., Ratner M.A., Zabrodsky H., Keinan S., Avnir D. // J. Phys. Chem. 1995. **99**. P. 11061.

Поступила в редакцию 09.03.99