5. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // *Molecules*. 2020. V. 25. № 10. 2437.
6. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin*. 2005. V. 54. № 3. P. 820–826.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. N 18. P. 3865-3868.
8. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1997. V. 281. N 1-3. P. 151-156.
9. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chemical Physics Letters*. 2005. V. 416. N 1-3. P. 116-120.
10. Wilson A.K., Woon D.E., Peterson K.A., T.H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton // *Journal of Chemical Physics*. 1999. V. 110. N 16. P. 7667-7676.
11. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *Journal Chemical Physics*. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
12. Gill P.M.W., Johnson B.G., Pople J.A., Frisch M.J. The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1992. V. 197. N 4-5. P. 499-505.
13. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие. ННГУ, Нижний Новгород, 2019. С. 10-14.

Бочкор С.А.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}

Выбор оптимального базисного набора для корректной оценки барьера пирамидальной инверсии триметиламина методом PBE

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-08-2020-29

idsp: ljjournal-08-2020-29

Аннотация

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследована применимость ряда базисных наборов для корректной расчетной оценки барьера пирамидальной инверсии триметиламина в рамках DFT метода PBE. Показано, что наилучшие результаты среди рассмотренных 34 базисных наборов дает приближение 6-31+G(d).

Ключевые слова: триметиламин, барьер пирамидальной инверсии, компьютерное моделирование, базисный набор, метод DFT.

Abstract

The present work describes the applicability of the number of basis sets for the correct calculation of the barrier of trimethylamine pyramidal inversion in the frame of DFT method PBE. It has been shown that the best results among examined 34 basis sets may be obtained using the approximation 6-31+G(d).

Keywords: trimethylamine, barrier of pyramidal inversion, computer simulation, basis set, DFT method.

Введение

Заметный интерес к исследованию пирамидальной инверсии соединений трехвалентного азота [1] вызывает необходимость корректного выбора подходящих расчетных методов и базисных наборов, позволяющих получить близкое к данным эксперимента значение барьера пирамидальной инверсии конкретного амина [2, 3]. Сама по себе эта проблема решается выбором подходящего метода *ab initio* в сочетании с расширенным либо корреляционно-согласованным базисным набором. Однако, если объектом исследования является не изолированная молекула амина, а его

эндокомплекс, то есть супрамолекулярная система с внутренней полостью, в которой находится гостевая молекула (фуллерены, нанотрубки, кавитанды), решение задачи усложняется и-за большого числа орбиталей и значительных временных затрат. Отсюда возникает необходимость поиска наиболее рационального для данной системы метода расчета и подходящего базисного набора [4]. Для супрамолекулярных систем в настоящее время широко используются DFT-методы, в частности функционал PBE, реализованный в рамках программного комплекса ПРИРОДА [5]. Его применимость для расчета эндокомплексов на основе фуллеренов и нанотрубок доказана на целом ряде примеров [6]. Целью настоящей работы является выбор оптимального базисного набора, который в сочетании с функционалом PBE хорошо воспроизводит величину барьера пирамидальной инверсии молекулы триметиламина.

Материалы и методы

Расчеты проводились в рамках метода PBE в сочетании с различными базисными наборами, реализованными в комплексе ПРИРОДА [5]. Для сравнения было также использовано приближение RIMP2/ λ 2 (ПРИРОДА).

Результаты и обсуждение

Известно, что пирамидальная инверсия аминов осуществляется через планарное переходное состояние, ПС (рис. 1). Экспериментальное значение высоты барьера пирамидальной инверсии молекулы триметиламина, установленное по данным ИК спектроскопии ($\Delta G_{298}^\ddagger$), составляет 7.5 ккал/моль [7]. Это значение принято в качестве базового критерия для оценки эффективности различных базисных наборов, использованных в работе.

Рисунок. Пирамидальная инверсия триметиламина

Метод PBE основан на принципе обобщенного градиентного приближения (GGA) и хорошо зарекомендовал себя при анализе самых разных органических и неорганических молекулярных систем [8]. Среди использованных приближений представлен базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ , разработанный Д.Н. Лайковым [9], который является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим диффузную *aux*-часть и поляризационные функции. Известно также, что валентно-расщеплённые корреляционно согласованные базисные наборы Даннинга, например, *cc-pVDZ* [10], валентно-расщепленные базисные наборы Алрича, в частности, *SV(P)* [11] и атомные базисные наборы Попла, например, *6-31G(d)* [12], также включены в современную версию пакета ПРИРОДА и

плодотворно используются для корректной оценки термодинамических параметров различных химических процессов.

В таблице приведены результаты расчета величины потенциального барьера инверсии триметиламина для изолированной молекулы в вакууме с использованием метода PBE в сочетании с различными базисными наборами. Нетрудно видеть, что даже применение достаточно усложненных базисов заметно занижает расчетное значение исследуемого барьера.

Таблица

*Потенциальный барьер пирамидальной инверсии молекулы триметиламина
(расчетный метод PBE)*

№	Базисный набор	$\Delta G_{298}^\ddagger$ (ккал/моль)	$ \Delta \Delta G_{298}^\ddagger $ (ккал/моль)
Эксперимент		7.5	0.0
1	6-31G(d)	6.4	1.1
2	6-31+G(d)	7.1	0.4
3	6-31+G(2d)	6.7	0.8
4	6-31+G(d,p)	6.9	0.6
5	6-31++G(d,p)	6.8	0.7
6	6-31+G(2df)	6.0	1.5
7	6-311G(d,p)	6.2	1.3
8	6-311+G(d)	6.2	1.3
9	6-311++G(d,p)	6.5	1.0
10	3 ζ	6.1	1.4
11	$\lambda 2$	5.3	2.2
12	DZ	4.3	3.2
13	VDZ	2.7	4.8
14	cc-pVDZ	6.3	1.2
15	cc-pVTZ	5.8	1.7
16	cc-pVQZ	5.9	1.6
17	cc-pCVDZ	6.3	1.2
18	aug-cc-pVDZ	6.6	0.9
19	aug-cc-pVQZ	5.8	1.7
20	aug-cc-pCVDZ	6.8	0.7
21	SVP	5.2	2.3
22	def2-SVP	4.8	2.7
23	SV(P)	5.0	2.5
24	TZVP	6.7	0.8
25	TZVPP	5.8	1.7
26	QZVPP	5.8	1.7
27	def2-TZVPP	5.8	1.7
28	def2-QZVPP	5.8	1.7
29	PC-1	5.6	1.9
30	PC-3	5.8	1.7
31	sbk	6.8	0.7
32	IGLO-III	5.7	1.8
33	hf	5.6	1.9
34	EPRIII	5.5	2.0

Это хорошо заметно на ряде примеров (расчеты №№ 3-9, 14-16, 24-28).

В то же время согласно уровню теории RIMP2/ $\lambda 2$ величина $\Delta G_{298}^\ddagger$ триметиламина равна 7.7 ккал/моль, что достаточно близко к наблюдаемому экспериментальному значению барьера пирамидальной инверсии ($|\Delta \Delta G_{298}^\ddagger|$ составляет 0.2 ккал/моль), однако из-за значительных временных затрат этот подход не применим к расчетам больших кластерных систем, содержащих молекулу триметиламина. Сказанное заставляет более внимательно относиться к выбору подходящего уровня теории при расчете потенциального барьера пирамидальной инверсии даже таких простых соединений, как алифатические амины.

Выводы

Полученные данные позволяют выбрать удобный с точки зрения корректности достигаемых результатов и временных затрат уровень теории для оценки барьера пирамидальной инверсии молекулы триметиламина: PBE/6-31+G(d). Это приближение можно использовать для исследования эндокластеров триметиламина в фуллеренах и нанотрубках, а также в кавитандах различной природы.

1. Reimers J.R., McKemmish L.K., McKenzie R.H., Hush N.S. Bond angle variations in XH_3 [X = N, P, As, Sb, Bi]: The critical role of Rydberg orbitals exposed using a diabatic state model // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. P. 24618–24640.
2. Li Y.-Q., Song P., Ma F.-C. Accurate equilibrium inversion barrier of ammonia by extrapolation to the one-electron basis set limit // *Chinese Physics B*. 2014. V. 23. 023301.
3. Sharma, R.; Goerigk, L. The INV24 test set: How well do quantum-chemical methods describe inversion and racemization barriers? // *Canadian Journal of Chemistry*. 2016. V. 94. P. 1133–1143.
4. Маслий А.Н., Гришаева Т.Н. К вопросу о выборе оптимального атомного базиса для квантово-химических расчетов больших молекулярных систем: применение функционала PBE в исследовании структурирования воды в кукурбит[n]урилах // *Вестник Казанского технологического университета*. 2016. Т. 19. № 5. С. 28–31.
5. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin*. 2005. V. 54. № 3. P. 820–826.
6. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // *Molecules*. 2020. V. 25. № 10. 2437.
7. Holleman-Wiberg. *Inorganic Chemistry*; ACADEMIC PRESS: San Diego, CA, USA, 2001. P. 616–617.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868.
9. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1997. V. 281. N 1–3. P. 151–156.
10. Wilson A.K., Woon D.E., Peterson K.A., T.H. Dunning Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton // *Journal of Chemical Physics*. 1999. V. 110. N 16. P. 7667–7676.
11. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr // *Journal Chemical Physics*. 1992. V. 97. P. 2571–2577.
12. Gill P.M.W., Johnson B.G., Pople J.A., Frisch M.J. The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets // *Chemical Physics Letters*. 1992. V. 197. N 4–5. P. 499–505.

Карташова Т.С.

Функционализация пиридо[1,2-*a*]бензимидазолов в условиях реакций $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$ и $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$

*Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова
(Россия, Ярославль)*

doi: 10.18411/lj-08-2020-30

idsp: ljjournal-08-2020-30

Аннотация

Изучена реакционная способность галогенпроизводных пиридо[1,2-*a*]бензимидазола в реакциях $\text{S}_\text{E}\text{Ar}$ и $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$. Синтезирован ряд ранее не описанных в литературе полифункциональных конденсированных гетероциклов с узловым атомом азота.

Ключевые слова: кватернизация пиридина, восстановительная циклизация, реакция электрофильного ароматического замещения, реакция нуклеофильного ароматического замещения, пиридо[1,2-*a*]бензимидазолы.