

УДК 532.73+541+541.123+541.8+547.21+547.412.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КОНТИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ РАСТВОРА  
ДЛЯ СИСТЕМЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ – Н-ОКТАНОЛ

А. И. Луцык, С. Ю. Суйков, О. В. Суховий

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Проведено исследование эффективности континуальной расчетной модели раствора РСМ для расчета энергии сольватации в н-октаноле для широкого ряда солютов-неэлектролитов (метан-гексадекан и хлорпроизводные метана). Определены оптимальные расчетные параметры и предложена схема их подбора.

*Ключевые слова:* энергия сольватации, н-октанол, н-алканы, хлорпроизводные метана, РСМ.

**Введение.** Модель РСМ (Polarizable Continuum Model) впервые была опубликована в 1981 году и широко используется в различных приложениях. Это одна из континуальных моделей раствора, суть ее в представлении растворителя как непрерывной изотропной среды с постоянной диэлектрической проницаемостью, в которой расположена полость с диэлектрической проницаемостью равной 1 с исследуемой молекулой. Последние фундаментальные обзоры представлены в [1, 2]. Только за последние 2-3 года было опубликовано более 100 работ с ее использованием. РСМ применяется к самым различным объектам, зачастую достаточно сложным. Так, при направленном синтезе комплексных соединений в растворе ее используют для оценки влияния растворителя на ход реакции [3 – 5]. Интересно, что в сильно структурированном растворителе – воде – сходимость получается лучше для нейтральных молекул чем для заряженных [6]. Иногда применяют одновременно два метода представления растворителя – континуальный (РСМ) и дискретный одновременно [7] или параллельно оба подхода с последующим сравнением результатов [7, 8]. Модель РСМ часто используется для «настройки» дискретных моделей растворителя путем сравнения результатов расчета методом РСМ с результатами расчета в представлении супермолекулы с заданным числом молекул растворителя [8]. РСМ приемлема не для всех задач. Иногда эффективнее оказываются дискретные модели с небольшим числом молекул растворителя [9].

Крайне редко в литературе встречается применение модели РСМ для рядов близких по строению веществ, что не позволяет оценить возможности модели (а также эффективность ее параметризации) в полной мере. Ранее нами было показано [10] что для рядов близких по строению гетероциклических соединений возможна достаточно эффективная параметризация РСМ для расчета энергии переноса в системе вода/н-октанол. Однако перенос жидкость-жидкость потенциально может включать компенсационные эффекты, компенсирующие погрешности модельного представления.

В настоящей работе рассмотрены возможности РСМ расчета энергии переноса газовая фаза/растворитель (энергия сольватации) для солютов-неэлектролитов, ряда предельных углеводородов, метана и его хлорпроизводных в н-октаноле. В качестве опорного набора были выбраны литературные данные по распределению газ/жидкость для системы воздух/октанол [11].

**Основная часть.** В работе использовали расчетный пакет GAMESS [12]. Благодаря его доступности и открытости кода, удалось опробовать некоторые редко используемые методики расчета.

Расчеты в GAMESS проводились на четырехпроцессорном сервере с 4 процессорами Pentium pro частотой по 200 МГц, и 1 ГБ оперативной памяти и жесткий диск SCSI. Расчет энергии модельной системы в GAMESS в среднем требует от 30 с до 8 часов процессорного времени. В пакете GAMESS отсутствует описание октанолола как растворителя и фактически проведенная работа представляет собой его параметризацию. Начальное приближение основных параметров модели РСМ GAMESS, полученное на основе справочных данных [10], выглядит следующим образом: RSOLV (радиус сольвента) = 3,10 Å (оценка по [13]); VMOL (молярный объем) = 158,4 см<sup>3</sup>/моль; TCE (термический объемный коэффициент) = 8,65\*10<sup>-4</sup>; STEN (поверхностное натяжение) = 27,1 дин/см; DSTEN = 2\*10<sup>-3</sup>; EPS (диэлектрическая проницаемость) = 8,5.

Расчет произведен для модели С-РСМ или системы с «проводящим растворителем» (значение параметра IEF = -10, по умолчанию), которая обычно применяется для относительно больших молекул. Геометрия оптимизировалась в базисе 6-311G. Расчет был проведен с варьированием радиуса сольвента для предельных углеводородов (метан-гексадекан). Конформационными равновесиями пренебрегали. Считается, что наиболее удобный способ параметризации РСМ – подгонка эффективного радиуса сольвента (GAMESS параметр RSOLV). В качестве начального приближения выбран радиус 3,10 Å ([10]).

Подбор проведен исходя из обеспечения как качественного подобия (вид зависимости) так и совпадения значений для максимального числа членов ряда. Полученное оптимальное значение равно 2,83 Å (рис. 1). Оно обеспечивает хорошее качественное совпадение хода зависимости энергии переноса от структуры неэлектролита для углеводородов и количественное для любых 3 членов ряда. Однако для ряда в целом так и не удалось обеспечить количественного совпадения. Невязка для крайних членов достигает

10 кДж/моль. Отдельно было показано, что расчетная зависимость энергии переноса газ/н-октанол от RSOLV в широких пределах есть нелинейной и монотонной, что позволяет считать полученное значение глобальным оптимумом.

Следует отметить, что расчет энергии переноса газ/вода для метана является одним из тестовых примеров в программе GAMESS и обеспечивает для метана существенно более высокую точность. Для ряда «метан и хлорпроизводные метана» использование только варьирования RSOLV не дало желаемого результата (рис. 2) – видно, что только этот параметр в принципе не позволяет получить даже качественного совпадения во всем ряду.

Реализация PCM GAMESS предоставляет еще один способ подгонки – отдельный дисперсионный базис согласно [15]. Интересно, что в рамках примеров, поставляемых с программой, такой базис был использован для получения количественного совпадения энергии переноса метана в воду. В пакете GAMESS и в сопровождающей документации, а также в доступных обменных фондах расчетных базисов отсутствуют значения дисперсионных экспонент для атомов, отличных от приведенных в [15] С, Н, О, и N. Из-за несколько отличного расчетного смысла этого дополнительного базиса, непосредственное использование экспонент из молекулярных базисов оказалось нерациональным – результат значительно отклоняется от экспериментальных величин.

При эмпирическом подборе значений оказалось, что изменяя количество экспонент для атома хлора можно получить изменение «наклона» графика. Очевидно, большей эффективности можно достигнуть, совместив две процедуры параметризации. Параметризацию проводили по следующей схеме: подбор числа экспонент для каждого атома и их примерных значений; подбор RSOLV для совпадения расчетного и экспериментального значений метана; изменением значений экспонент для атома хлора (не влияют на результат расчета для метана) получение совпадения для трихлорметана (минимальное значение в ряду).

Таким образом была получена приемлемая сходимость результатов расчета для метана и его хлорпроизводных с экспериментом (рис. 3) при расчете с радиусом сольвента 3,38 Å и дополнительным дисперсионным базисом (табл. 2).

Таблица 2  
Значения экспонент дисперсионного базиса

Экспоненты	Значения экспонент
C1	0,001
C2	1,000
H1	1,100
H2	2,100
Cl1	0,190
Cl2	0,700
Cl3	0,190

Стоит отметить техническое ограничение связанное с дисперсионным базисом. На использованной сборке GAMESS с выделением памяти по умолчанию введение дисперсионного базиса ограничило возможности расчета в ряду n-алканов октаном и значительно увеличило необходимое процессорное время. Результаты расчета для n-алканов при этом мало изменились.

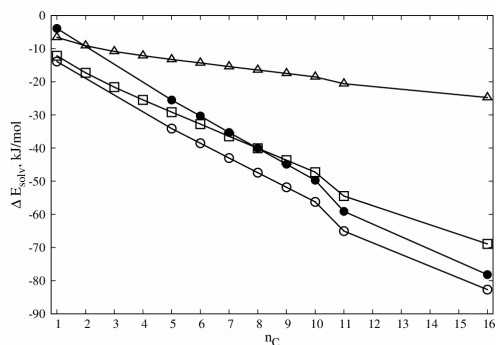


Рис. 1. Зависимость энергии переноса углеводородов в системе газовая фаза/октанол от количества атомов углерода в молекуле: экспериментальные данные (●) [11]; расчетные данные: радиус полости сольвента 3,1 Å (Δ); радиус полости сольвента 2,83 Å (□); радиус полости сольвента 2,7 Å (○)

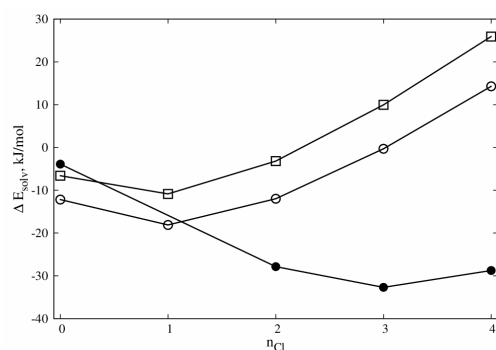


Рис. 2. Зависимость энергии переноса хлорпроизводных метана в системе газовая фаза/октанол от количества атомов углерода в молекуле: экспериментальные данные (●) [11], значение для хлористого метила неизвестно, для воды [14] эта величина значительно меньше чем для метана и ближе к значению для хлористого метилена); расчетные данные: радиус полости сольвента 3,1 Å (□); радиус полости сольвента 2,83 Å (Δ)

подбор числа экспонент для каждого атома и их примерных значений; подбор RSOLV для совпадения расчетного и экспериментального значений метана; изменением значений экспонент для атома хлора (не влияют на результат расчета для метана) получение совпадения для трихлорметана (минимальное значение в ряду).

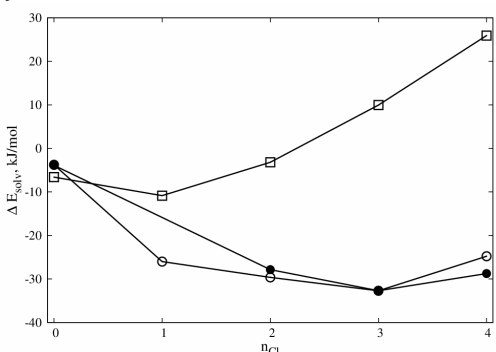


Рис. 3. Зависимость энергии переноса метана и его хлорпроизводных в системе газовая фаза/октанол от количества атомов углерода в молекуле: экспериментальные данные (●) [11]; расчетные данные: без использования дополнительного дисперсионного базиса радиус полости сольвента 3,1 Å (□); с использованием дополнительного дисперсионного базиса радиус полости сольвента 3,38 Å (○).

**Выводы.** В работе показано, что с помощью РСМ возможно получение качественного совпадения зависимостей структура – свойство для энергии переноса газ/жидкость в рядах неполярных неэлектролитов. Предложена схема параметризации и параметризована модель РСМ GAMESS для расчета энергии переноса в рядах предельных углеводородов и метана и его хлорпроизводных в системе газ/октанол. Предложена последовательная процедура подбора расчетных параметров модели РСМ.

#### РЕЗЮМЕ

Проведене дослідження ефективності континуальної розрахункової моделі розчину РСМ для розрахунку енергії сольватації в н-октанолі для широкого ряду солутів-неелектролітів (метан-гексадекан та хлорохідні метану). Визначені оптимальні розрахункові параметри і запропонована схема їх підбору.

*Ключові слова:* енергія сольватації, н-октанол, н-алкани, хлорохідні метану, РСМ.

#### SUMMARY

We the GAMESS PCM parametrisation of the transfer energy in the gas/octanol system had been discussed. It was parameterised the PCM model for hydrocarbons (in the set methane-hexadecane) and chlorine derivatives of methane on the experimental data set. It was found the concrete constraints of the existing PCM realizations in relation to the named solvates.

*Keywords:* solvation energy, n-octanol, n-alkanes, chlorine derivatives of methane, PCM.

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Tomasi J. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // Chem. Rev. – 2005. – Vol. 105. – P. 2999–3093.
2. Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications / Edited by B. Mennucci and R. Cammi // John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England – 2007. – 619 p.
3. Čorić I. Synthesis and crystal structures of two isomeric nitro-a-resorcylic acids / I. Čorić, D. Milić, D. Matković-Čalogović, L. Tomašković // Struct. Chem. – 2009. – Vol. 20, No 1. – P. 73-80.
4. Małecki J. G. Synthesis, characterization, and molecular structure of Ru(II) complex containing 2,5pyridinedicarboxylic acid J. G. Małecki [text] // Struct. Chem. – 2011. – Mode of access: <http://www.springerlink.com/content/6472711423641671/fulltext.pdf>. – Title from the screen.
5. Małecki J. G. X-ray studies, spectroscopic characterisation and DFT calculations for Mn(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazine / J. G. Małecki, B. Machura, A. Świtlicka // Struct. Chem. – 2011. – Vol. 22, No 1. – P. 77-87.
6. Jackson Ph. Insights into amine-based CO<sub>2</sub> capture: an ab initio self-consistent reaction field investigation / Ph. Jackson, A. Beste, M. Attalla // Struct. Chem. – 2011. – Vol. 22, No 3. – P. 537-549.
7. Vergara-Méndez B. Z. Theoretical Study of Peroxo- and Diperoxomolybdate Formation as Catalysts in the Oxidative Desulfurization of Diesel / B. Z. Vergara-Méndez, Á. A. García-Gómez, M. Poisot, G. Ramirez-Galicia // Top. Catal. – 2011. – Vol. 54, No 8-9. – P. 527-534.
8. Eilmes A. TDDFT study of absorption spectrum of ketocyanine dye complexes with metal ions: explicit solvent model A. Eilmes // Theor. Chem. Acc. – 2010. – Vol. 127. – P. 743-750.
9. Mujika J. I. Computational evaluation of pKa for oxygenated side chain containing amino acids interacting with Aluminum / J. I. Mujika, J. M. Ugalde, X. Lopez // Theor. Chem. Acc. – 2011. – Vol. 128, No 4-6. – P. 477-484.
10. Оценка возможности прямого моделирования распределения октанол/вода в рамках подхода ab Initio/PCM / Л. А. Плющакова, С. Ю. Суйков, А. И. Луцк, А. Ф. Попов // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2008. – № 137(11). – С. 22-27.
11. Solvation enthalpies of neutral solutes in water and octanol Topological torsion / A. Bidon-Chanal, O. Huertas, M. Orozco, F. J. Luque // Theor. Chem. Acc. – 2009. – Vol. 123. – P.11-20.
12. Gordon M. S. General atomic and molecular electronic structure system [programm]/ M. S. Gordon, M. W. Schmidt et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No 11. – P. 1347-1363.
13. Ферцигер Дж. Математическая теория процессов переноса в газах / Дж. Ферцигер, Г. Капер. – М. Мир, 1976. – 555 с.
14. Lutsyk A. A New Set of Gas/Water Partition Coefficients for the Chlorometanes / A. Lutsyk, V. Portnanskij, S. Sujkov, V. Tchuprina // Monatshefte für Chemie – 2005. – Vol. 136, No 7. – P. 1183-1189.
15. Amovilli C. Self-Consistent-Field Calculation of Pauli Repulsion and Dispersion Contributions to the Solvation Free Energy in the Polarizable Continuum Model / C. Amovilli, B. Mennucci // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol. 101, No 6. – P. 1051–1057.

Поступила в редакцию 27.01.2012 г.