

Кривдин Леонид Борисович,

д.х.н, профессор, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: krivdin_office@irioch.irk.ru

**ВЫСОКОУРОВНЕВЫЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ АЗОЛОВ,
ФОСФОЛОВ И ФОСФАЗОЛОВ В РАМКАХ ТЕОРИИ
ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ**

Krivdin L. B.

**HIGH-LEVEL QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF AZOLES,
PHOSPHOLS AND PHOSPHAZOLES WITHIN THE FRAMEWORK
OF ELECTRON DENSITY FUNCTIONAL THEORY**

Аннотация. Разработаны и апробированы вычислительные схемы расчета констант экранирования и химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P в ряду азолов, фосфолов и фосфазолов в сопоставлении с экспериментальными данными. Предложена новая высокоэффективная вычислительная схема, в рамках которой некорреляционная часть химического сдвига рассчитывается на уровне Хартри-Фока в пентарасщепленном базисе Йенсена с диффузными функциями, aug-pcS-4, в то время как корреляционная часть вычисляется в рамках метода связанного кластера с синглетными и дублетными амплитудами с добавлением триплетных возмущений в значительно меньшем по размеру триплетно-расщепленном базисе Йенсена с диффузными функциями, aug-pcS-2.

Ключевые слова: азолы, фосфолы, фосфазолы, химические сдвиги ЯМР ^{15}N и ^{31}P , метод связанного кластера с синглетными и дублетными амплитудами, базисы Йенсена.

Abstract. Developed and tested computational schemes for calculating the screening constants and chemical shifts of ^{15}N and ^{31}P NMR in the series of azoles, phosphols and phosphazoles in comparison with experimental data. A new highly efficient computational scheme has been proposed, in which the non-correlation part of the chemical shift is calculated at the Hartree-Fock level in the Jensen penta-split, with diffuse functions, aug-pcS-4, while the correlation part is calculated using the coupled cluster method with singlet and doublet amplitudes with the addition of triplet perturbations in a much smaller triplet-split Jensen basis with diffuse functions, aug-pcS-2.

Keywords: azoles, phosphols, phosphazoles, ^{15}N and ^{31}P NMR chemical shifts, coupled cluster with singlet and doublet amplitudes, Jensen basis sets.

Теоретический расчет химических сдвигов спектров ЯМР имеет огромное значение в современной квантовой химии [1-3]. В данной работе предложены и апробированы вычислительные схем расчета констант экранирования и химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P в ряду азолов, фосфолов и фосфазолов в сопоставлении с экспериментальными данными. Для проведения расчетов использована композитная схема, известная в литературе как CMA (Composite Method Approximation). Метод CMA аппроксимирует неэмпирический расчет молекулярных свойств (в данном случае – химических сдвигов) на уровне теории связанных кластеров с дублетными и триплетными амплитудами, CCSD(T), в расширенном базисном наборе. В данной вычислительной схеме некорреляционная часть химического сдвига рассчитывается на уровне Хартри-Фока в пентарасщепленном базисе Йенсена с диффузными функциями, aug-pcS-4, в то вре-

мя как корреляционная часть вычисляется в рамках метода CCSD(T) в значительно меньшем по размеру триплетно-расщепленном базисе с диффузными функциями, aug-pcS-2.

Результаты проведенного расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P в контрольном ряду пяти соединений при использовании данной вычислительной схемы с учетом сольватационных эффектов, колебательных поправок и релятивистских эффектов проиллюстрированы на рисунке 1. Из полученных данных следует, что для всех контрольных соединений наблюдается прекрасное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений с коэффициентом корреляции 0,999 и средней абсолютной ошибкой 6,1 м.д. в диапазоне около 500 м.д.

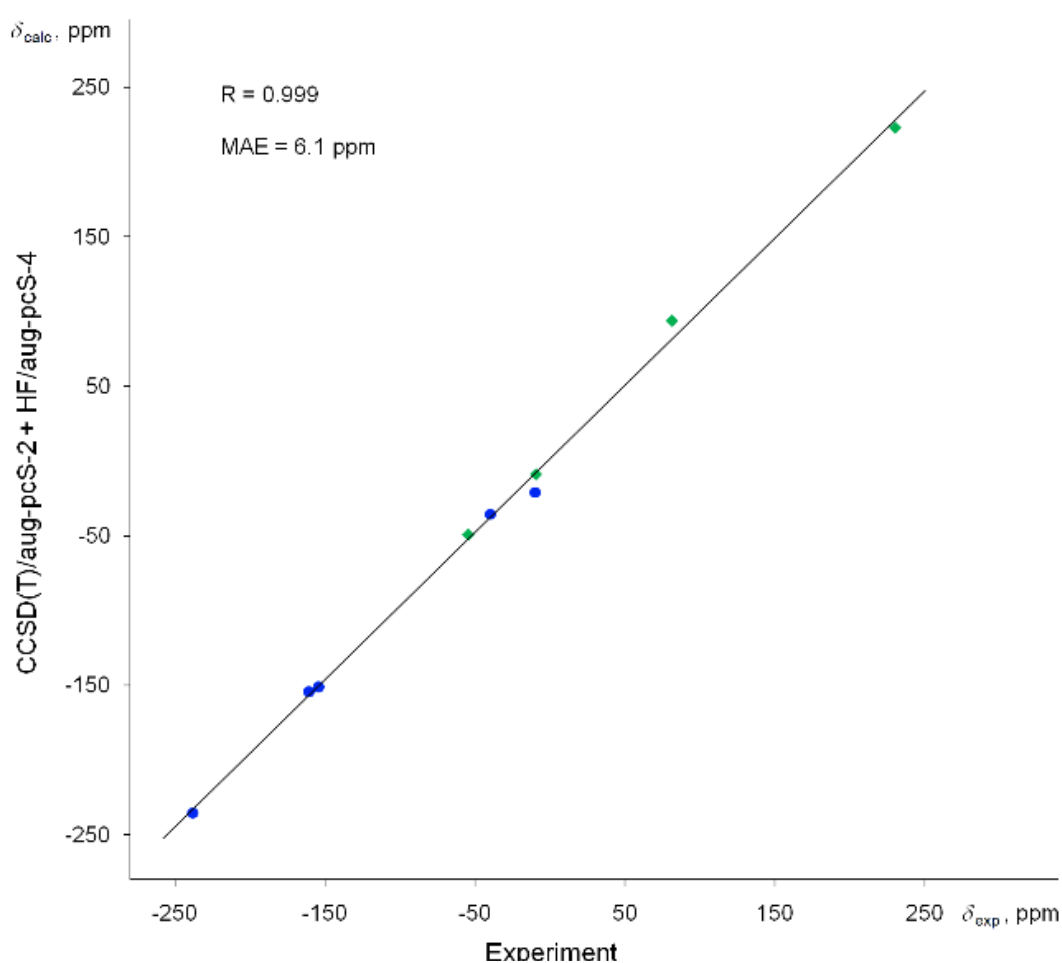


Рисунок 1 – Корреляция рассчитанных и экспериментальных химических сдвигов ЯМР ^{15}N (точки) и ^{31}P (квадраты) для пяти контрольных азолов, фосфолов и фосфазолов. Расчет проведен в рамках композитной схемы на уровне CCSD(T)/aug-pcS-4 с учетом сольватационных эффектов, колебательных поправок и релятивистских эффектов.

Полученные результаты демонстрируют высокий потенциал метода CCSD(T) для расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P . Тем не менее, подобные расчеты исключительно ресурсоемки, поэтому предложены и апробированы различные функционалы электронной плотности в рамках метода DFT на модельной серии более широкого ряда азолов, фосфолов и фосфазолов, показанных на схеме 1.

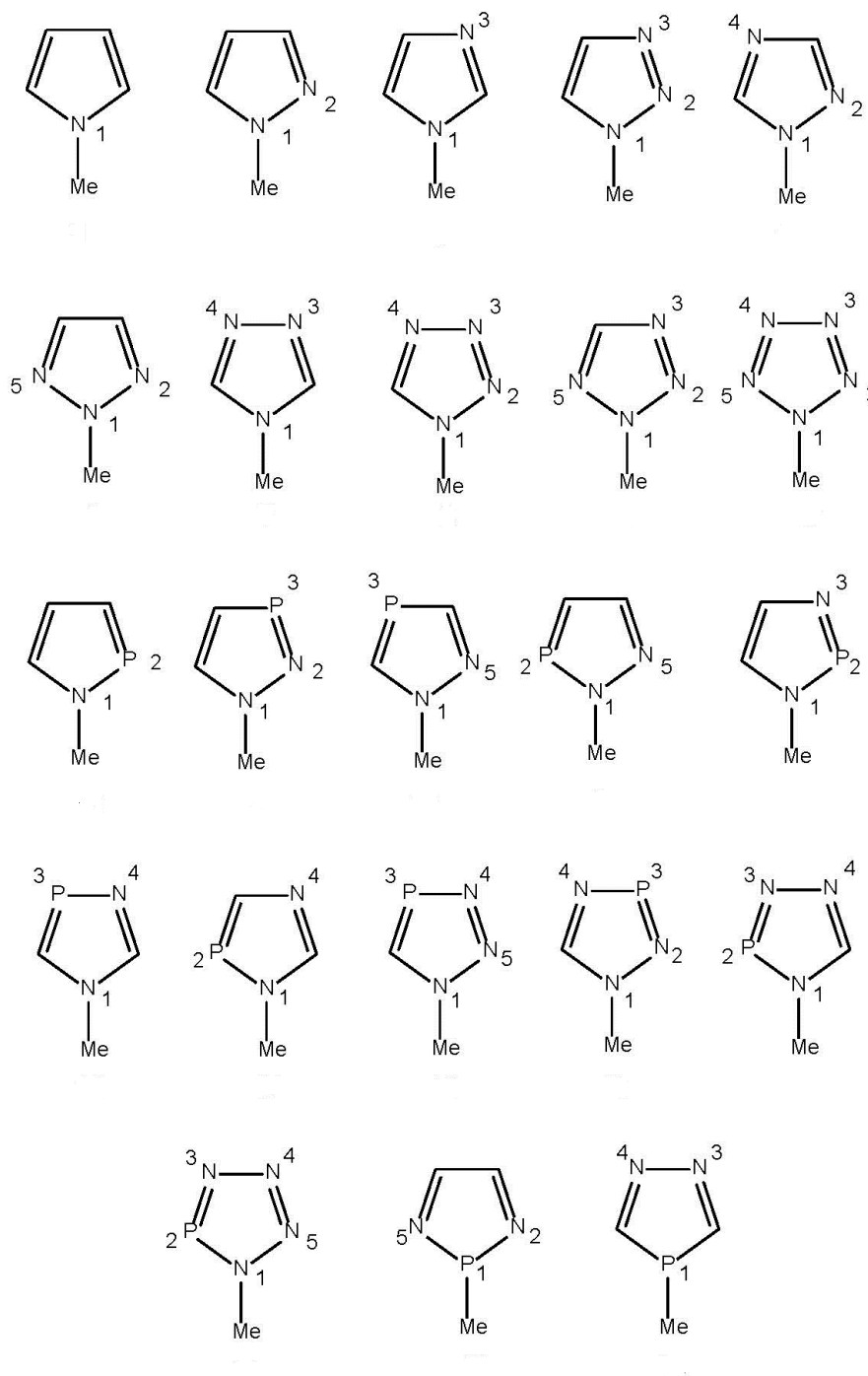


Схема 1. Модельный ряд азолов, фосфолов и фосфазолов.

Исследовано поведение девяти наиболее перспективных для расчета химических сдвигов функционалов, представленных на рисунке 2.



Рисунок 2 – Гистограмма средних абсолютных ошибок расчета констант экранирования и химических сдвигов ЯМР ¹⁵N (светлые столбцы) и ³¹P (тёмные столбцы) относительно результатов CMA CCSD(T).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наилучшие результаты проявляют функционалы OLYP и KT2, в то время как функционалы B3LYP, B97 и, как ни странно, PBE0 демонстрируют наихудшие результаты. Поэтому во всех проведенных расчетах были использованы функционалы Хэнди-Коузена OLYP и Кила-Тозера KT2.

Важным фактором точности расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P является также учет влияния среды. Традиционно учет этого фактора мы проводили в рамках модели поляризуемого континуума Томаси IEF-PCM, однако на примере молекулы 1,2,4-оксазофосфола показана возможность учета вклада сольватационных эффектов путем непосредственного введения молекул растворителя в расчетное пространство в явном виде в рамках метода SSM. Данный метод предусматривает образование слабых супермолекулярных сольватных комплексов растворенного вещества с молекулами растворителя, в данном случае - молекулы 1,2,4-оксазофосфола с одной, двумя и тремя молекулами хлороформа, показанных на рисунке 3.

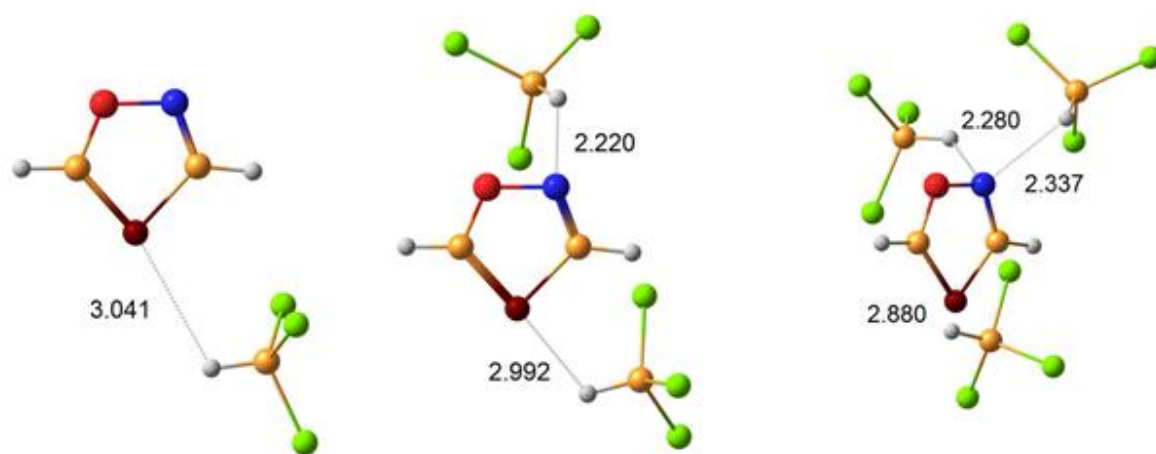


Рисунок 3 – Супрамолекулярные сольватные комплексы 1,2,4-оксазофосфола с одной, двумя и тремя молекулами хлороформа в рамках метода SSM.

Проведенные расчеты показали, что включение молекул растворителя (в данном случае – воды) в расчетное пространство 1,2,4-оксазофосфола в явном виде приводит к существенному увеличению точности расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P . Тем не менее, подобный расчет приводит к катастрофическому увеличению вычислительных ресурсов даже на примере такого простого растворителя как вода, в результате чего этот метод не был использован для серийных расчетов.

Наконец, еще одним фактором точности проводимых расчетов химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P является учет релятивистских эффектов. Выполненные расчеты в рамках четырехкомпонентного релятивистского метода Дирака показали, что величина релятивистского вклада в значения химических сдвигов ЯМР ^{15}N изученных азотсодержащих гетероциклов пренебрежимо мала. Для химических сдвигов ЯМР ^{31}P вклад этого фактора не превышает 5 %, так что при серийных расчетах констант экранирования фосфора вкладом ре-

лятивистских эффектов также можно пренебречь и проводить расчеты на однокомпонентном уровне.

Как следует из полученных данных, разработанная схема расчета в рамках теории DFT при использовании функционалов OLYP и KT2 приводит к превосходному совпадению рассчитанных значений с экспериментом. Данная вычислительная схема может быть рекомендована к широкому использованию для расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P в представительном ряду азолов, фосфолов, фосфазолов и родственных азот- и фосфорсодержащих соединений (включая поликонденсированные гетероциклы, содержащие атомы азота и фосфора).

Таким образом, в рамках теории связанных кластеров с синглетными и дублетными амплитудами с включением триплетных возмущений и теории функционала электронной плотности разработаны высокоэффективные вычислительные схемы для расчета констант экранирования и химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P в ряду фосфазолов. Получены высококачественные корреляционные зависимости между рассчитанными и экспериментальными значениями химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P фосфазолов. Установлено, что вклад сольватационных, колебательных и релятивистских поправок составляет в среднем 2-3 м.д. по абсолютной величине, что требует их обязательного учета. Проведено систематическое изучение факторов точности расчета химических сдвигов ЯМР ^{15}N и ^{31}P в широком ряду фосфазолов с анализом поведения различных градиентных и обменно-корреляционных функционалов. Предложена эффективная расчетная схема, включающая гибридный функционал Хэнди-Коуэна OLYP в комбинации со схемой локально плотного базисного набора Йенсена aug-pcS-3/aug-pcS-2.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории ЯМР Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского к.х.н. Ю.Ю. Русакову, к.ф.-м.н. И.Л. Русаковой, к.х.н. В.А. Семенову, к.х.н. Д.О. Самульцеву и к.х.н. С.В. Федорову за плодотворное сотрудничество по данной теме и полезные консультации в ходе выполнения этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sauer S.P.A., Molecular Electromagnetism. A Computational Chemistry Approach, University Press, Oxford, 2012.
2. Helgaker T., Jaszuński M., Ruud K. Ab initio methods for the calculation of NMR shielding and indirect spin-spin coupling constants // Chem. Rev. 1999. 99. P. 293-352.
3. Krivdin L.B., Calculation of ^{15}N NMR chemical shifts: recent advances and perspectives // Prog. NMR Spectrosc. 2017. № 102-103. P. 98-119.