

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ DFT ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ ГЕОМЕТРІЇ РАДИКАЛУ І МОЛЕКУЛИ N-ГІДРОКСИФТАЛІМІДУ

Шмирко О. В., Мельниченко В. І., Шендрик О. М.

Донецький національний університет імені Василя Стуса

вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна

shmyrko.o@donnu.edu.ua

Інтерес дослідників до N-гідроксифталіміду (PINOH) пов'язаний з його використанням як каталізатора в процесах окиснення вуглеводнів. Одним із етапів цього радикально-ланцюгового процесу окиснення є перенесення атому Гідрогену від субстрату на фталімід-N-окисильний радикал (PINO). Вивчення реакційної здатності PINO є важливою задачею для передбачення каталітичної активності N-гідроксифталіміду.

Метою даної роботи був розрахунок величини енергії дисоціації зв'язку (BDE) OH в молекулі N-гідроксифталіміду методом DFT з використанням функціоналу B3LYP. Розрахунки проводили у пакеті програм GAMESS (US) у розширеному базисі 6-31G (з додаванням поляризаційних і дифузних функцій) з використанням необмеженого методу Хартрі–Фока (UHF). Розрахунок BDE зв'язку (Hartry) був виконаний за формулою ($1 \text{ Hartry} = 627,51 \text{ ккал/моль}$):

$$\text{BDE} = (E_{\text{Total Energy PINO}} + E_{\text{H atom}}) - E_{\text{Total Energy PINOH}}.$$

Отримані дані представлені в Таблиці.

Таблиця. Величини загальних енергій і BDE радикала і молекули N-гідроксифталіміду

Pol., diffuse function	Total Energy (PINOH)	Total Energy (PINO)	E, H-atom (+1H)	BDE, AU (Hartry)	BDE, ккал/моль
o	-587,751	-587,131	-0,498	0,122	76,8
p	-587,772	-587,140	-0,498	0,133	83,5
2p	-587,774	-587,141	-0,498	0,135	84,5
2p+	-587,776	-587,094	-0,498	0,184	115
3p	-587,778	-587,142	-0,498	0,137	85,9
pd	-587,942	-587,313	-0,498	0,131	81,9
pd+	-587,944	-587,264	-0,498	0,182	114
2pd	-587,944	-587,314	-0,498	0,132	82,6
2pd+	-587,946	-587,265	-0,498	0,183	115
2pdf	-587,978	-587,347	-0,498	0,133	83,2
2pdf+	-587,980	-587,298	-0,498	0,184	115
2p2df	-587,998	-587,367	-0,498	0,132	83,1
3p2df	-580,000	-587,368	-0,498	0,133	83,7
3p3df	-588,011	-587,380	-0,498	0,133	83,5

Встановлено, що при поступовому додаванні поляризаційних функцій (p;d:f) і дифузної функції (s) для PINOH та поляризаційних функцій (p;d:f) для PINO загальна енергія системи зменшується. Аналіз показав, що при додаванні поляризаційних функцій p та d величини загальної енергії PINOH і PINO змінюються несуттєво, а при додаванні дифузної функції (s) спостерігається збільшення загальної енергії для PINO та BDE.