

MARIA MIKULSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI*

POTENCJAŁY JONIZACJI ORAZ POWINOWACTWO ELEKTRONOWE β -PODSTAWIONYCH NITROETENÓW W ŚWIELE OBLICZEŃ DFT

THE IONIZATION POTENTIALS AND ELECTRON AFFINITY OF SUBSTITUTED β -NITROETHENES IN THE LIGHT OF DFT CALCULATIONS

Streszczenie

Wytypowano metodę DFT pozwalającą na uzyskanie zadawalającego przybliżenia parametrów geometrycznych oraz potencjałów jonizacji i powinowactwa elektronowego nitroetenu. Wyprowadzono równania korelacyjne umożliwiające oszacowanie wartości IP i EA β -podstawionych nitroetenów w oparciu o obliczone za pomocą algorytmów B3LYP/6-31G(d) i OVGf/6-31G(d) wartości energii FMO.

Słowa kluczowe: nitroalkeny, obliczenia DFT, potencjał jonizacji, powinowactwo elektronowe

Abstract

The DFT method was found to be the best for satisfactory approximation of geometrical parameters and the ionization potentials and electron affinity of nitroethene. A correlation equations were derived for estimation of the IP and EA values of β -substituted nitroethenes on the basis of FMO energy values obtained from B3LYP/6-31G (d) and OVGf/6-31G (d) algorithms.

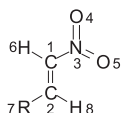
Keywords: nitroalkenes, DFT calculation, ionization potential, electron affinity

* Mgr inż. Maria Mikulska, prof. dr hab. inż. Andrzej Barański, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Prognozowanie regioselektywności [4+2] π -elektronowych cykloaddycji na gruncie teorii PMO (*Perturbations Molecular Orbital Theory*) [1–3] wymaga znajomości pierwszych potencjałów jonizacji (*IP*) oraz powinowactwa elektronowego (*EA*) substratów. Precyzyjnych wartości *IP* i *EA* dostarczają pomiary PES (*Photoelectron Spectroscopy*) [4] i ETS (*Electron Transmission Spectroscopy*) [4, 5], ale obydwie techniki są kosztowne i wymagają specjalistycznej aparatury. Wielkości te można jednak także oszacować, na gruncie teorii Kohn-Shama [6, 7] wykorzystując do tego celu twierdzenie Janaka [6, 7], które w przybliżeniu Hartree-Focka [6, 7] jest odpowiednikiem twierdzenia Koopmansa [6–8]. Zgodnie z nim ujemna wartość energii najwyższego zajętego orbitalu molekularnego cząsteczki (ϵ_{HOMO}) utożsamiana jest z jej pierwszym potencjałem jonizacyjnym, natomiast energia najniższego wolnego orbitalu (ϵ_{LUMO}) utożsamiana jest z powinowactwem elektronowym. Łatwy dostęp do programów chemii kwantowej spowodował, iż w naszych badaniach regioselektywności [2+3] cykloaddycji nitronów z β -podstawionymi nitroetenami uwagę skoncentrowaliśmy na metodach kwantowochemicznych opartych na teorii DFT [9–11].

Zamiarem niniejszej pracy było wytypowanie metody DFT pozwalającej na uzyskanie najlepszego przybliżenia parametrów geometrycznych oraz *IP* i *EA* nitroetenów, które aktualnie w naszym laboratorium stosujemy jako 2π komponenty reakcji [2+3] i [2+4] cykloaddycji [12–17]. W tym celu nitroeten (**1**), dla którego w literaturze dostępne są parametry geometryczne [18] oraz wartości *IP* [19] i *EA* [20], poddano pełnej optymalizacji stosując różnego typu hybrydowe funkcjonały gęstości oraz bazy funkcyjne. Ocena błędów pozwoliła wytypować metodę DFT najlepiej opisującą strukturę oraz *IP* i *EA* modelowej cząsteczki, którą następnie posłużono się w obliczeniach *IP* i *EA* nitroalkenów **2–12**.



R=H (**1**), CH₃ (**2**), C₆H₅ (**3**), *p*-CH₃-C₆H₄ (**4**), *m*-CH₃-C₆H₄ (**5**), *p*-Cl-C₆H₄ (**6**), *m*-Cl-C₆H₄ (**7**), *p*-Br-C₆H₄ (**8**), *p*-F-C₆H₄ (**9**), *p*-NO₂-C₆H₄ (**10**), *p*-CN-C₆H₄ (**11**), *p*-OCH₃-C₆H₄ (**12**)

2. Procedura obliczeń

Obliczenia prowadzono przy pomocy pakietu programów Gaussian 03 [21] na komputerze IBM-PC (procesor Intel Core™2 Duo taktowany zegarem 1,66 GHz) oraz superkomputerze SGI-Altix-3700 (256 procesorów Intel Itanium 2, każdy taktowany zegarem 1,56 GHz). W procesie optymalizacji geometrii cząsteczki nitroetenu **1** testowano funkcjonały SVWN, B3LYP i B3PW91 [9–11, 21] oraz bazy funkcyjne 6-31G, 6-311G, 6-31+G i 6-311+G z uwzględnieniem i bez uwzględnienia funkcji polaryzacyjnych dla ciężkich i lekkich atomów [9–11]. Sprawdzono również przydatność baz Dunning'a *aug-cc-pvdz*, *aug-cc-pvtz* i *aug-cc-pvqz* [10, 22]. Geometrie analizowanych połączeń optymalizowano do gradientu energii poniżej $2 \cdot 10^{-10}$ [Hartrees/Particle]. W przypadku nitroalkenów **2–12** testy ograniczono tylko do funkcjonału B3LYP oraz bazy funkcyjnej 6-31G(d). W obliczeniach *IP* i *EA* sprawdzono także dokładność metody OVGf/6-31G(d) [21, 23]. Obróbkę statystyczną wyników przeprowadzono za pomocą programu Mathcad 2000. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 1–4.

3. Omówienie wyników

Aby znaleźć metodę, która dobrze przybliży potencjały jonizacji oraz powinowactwo elektronowe β -podstawionych nitroetenów, za pomocą funkcjonałów SVWN, B3LYP i B3PW91, przeprowadziliśmy pełną optymalizację parametrów strukturalnych cząsteczki nitroetenu **1**, który traktowaliśmy jako związek modelowy. Pierwszy z wymienionych funkcjonałów należy do metod określanych nazwą przybliżenia lokalnych gęstości spinowych (LDA), natomiast dwa następne są funkcjonałami hybrydowymi uwzględniającymi lokalną niejednorodność gazu elektronowego (NLDA). Wszystkie one pozwalają uzyskać dobre przybliżenie geometrii cząsteczek organicznych [10, 11], ale potencjały jonizacji oraz powinowactwo elektronowe związków zwykle obarczone są systematycznym błędem i wymagają walidacji, zwłaszcza w przypadku połączeń zawierających heteroatomy [11, 24]. Te obliczenia miały na celu wytypowanie funkcjonału, który pozwoli na uzyskanie najbardziej wiarygodnych informacji o strukturze oraz *IP* i *EA* nitroetenu **1**. W nich stosowaliśmy bazę funkcyjną 6-31G.

Tabela 1

Wpływ rodzaju funkcjonału na czas obliczeń oraz błąd długości wiązań nitroetenu (baza 6-31G)

Funkcjonał	Długości wiązań [Å]						Czas obliczeń [min:s]
	C1=C2	C1-N3	N3=O4	C1-H6	C2-H8	<i>d</i>	
SVWN	1,3293	1,4467	1,2578	1,0910	1,0959	0,015	0;35
B3LYP	1,3313	1,4619	1,2632	1,0800	1,0841	0,010	1;42
B3PW91	1,3303	1,4566	1,2574	1,0805	1,0845	0,008	1;43
Eksp. [18]	1,3245	1,4579	1,2275	1,0796	1,0813	–	–

Tabela 2

Wpływ rodzaju funkcjonału na błąd obliczeń kątów walencyjnych oraz energii FMO nitroetenu (baza 6-31G)

Funkcjonał	Kąty walencyjne [deg]						$\epsilon_{\text{HOMO}}/\text{IP}$ [eV]	$\epsilon_{\text{LUMO}}/\text{EA}$ [eV]
	N3-C1-C2	O4-N3-C1	H6-C1-C2	H7-C2-C1	H8-C2-C1	<i>d</i>		
SVWN	119,92	115,76	127,82	121,31	119,28	0,70	-7,37	-4,15
B3LYP	121,02	115,91	127,03	120,35	121,00	0,35	-8,30	-2,78
B3PW91	120,96	115,88	127,04	120,55	120,84	0,37	-8,37	-2,85
Eksp. [18–20]	120,93	115,96	127,01	120,17	119,62	–	-11,40	-1,65

Ponieważ w pliku *gjf* zawsze deklarowaliśmy tę samą *Z*-macierz, czas optymalizacji, obok dokładności obliczeń długości wiązań, kątów walencyjnych oraz kątów torsyjnych, mierzonych wartościami średnich arytmetycznych błędów (*d*), traktowaliśmy jako kryterium doboru metody. W wyniku szczegółowej analizy uzyskanych wartości okazało się, że wszystkie zastosowane metody (funkcjonał + baza) przewidują planarną strukturę testowanej cząsteczki. Fakt ten doskonale harmonizuje z danymi spektroskopii MW (*Microwave Spectroscopy*) [18]. Precyzja obliczeń pozostałych parametrów geometrycznych dla poszczególnych metod jest różna. Najmniej dokładną, ale jednocześnie najmniej czasochłonną, okazała się metoda SVWN/6-31G(d) (tabele 1 i 2). Średni błąd obliczeń długości testowanych wiązań

wynosi tu 0,015Å, natomiast kątów walencyjnych 0,70 deg. Energia LUMO jest niedoszacowana o 2,5eV, podczas gdy energia HOMO jest przeszacowana aż o 4,03eV. Dokładność metod B3LYP/6-31G(d) i B3PW91/6-31G(d) jest porównywalna. W obydwu przypadkach błąd długości wiązań nie przekracza 0,01Å, natomiast kątów walencyjnych 0,37 deg. Podobnie jak w przypadku obliczeń SVWN/6-31G(d) obydwie metody znacznie zwyżają energię HOMO, zaniżając jednocześnie energię LUMO cząsteczki. Ponieważ precyzja obydwu metod okazała się porównywalna, a czas obliczeń B3LYP/6-31G(d) był nieznacznie krótszy, do testowania baz funkcyjnych wybraliśmy funkcjonal B3LYP.

Szczegółowa analiza uzyskanych wyników (tabele 3 i 4) potwierdziła, że testowane bazy funkcyjne pozwalają wystarczająco dokładnie oszacować parametry geometryczne modelowej cząsteczki. Średni arytmetyczny błąd długości wiązań mieści się w granicach 0,003–0,013Å, a kątów walencyjnych w granicach 0,35–0,51 deg. Najlepszą precyzję wyników uzyskaliśmy w przypadku baz 6-31G(d) i 6-31G(d,p). Przy czym, czasochłonność obliczeń z użyciem tej pierwszej jest mniejsza niż z użyciem tej drugiej.

Tabela 3

Wpływ rodzaju bazy funkcyjnej na błąd obliczeń długości wiązań nitroetenu oraz czas obliczeń (funkcjonal B3LYP)

Baza funkcyjna	Długości wiązań [Å]						Czas obliczeń [h;min;s]
	C1=C2	C1-N3	N3=O4	C1-H6	C2-H8	<i>d</i>	
6-31g	1,3313	1,4619	1,2632	1,0800	1,0841	0,0100	1;42
6-31g(d)	1,3270	1,4655	1,2294	1,0816	1,0844	0,0034	4;26
6-31g(d,p)	1,3264	1,4659	1,2294	1,0813	1,0839	0,0032	5;21
6-31+g	1,3335	1,4621	1,2654	1,0807	1,0845	0,0111	3;31
6-31+g(d)	1,3139	1,4551	1,1943	1,0693	1,0724	0,0132	7;19
6-31+g(d,p)	1,3287	1,4671	1,2304	1,0815	1,0844	0,0043	8;37
6-311g	1,3266	1,4606	1,2654	1,0766	1,0803	0,0093	3;18
6-311g(d)	1,3225	1,4718	1,2219	1,0803	1,0828	0,0047	6;51
6-311g(d,p)	1,3222	1,4730	1,2218	1,0798	1,0825	0,0049	8;19
6-311+g	1,3277	1,4596	1,2667	1,0770	1,0806	0,0095	5;42
6-311+g(d)	1,3235	1,4714	1,2229	1,0803	1,0830	0,0043	10;41
6-311+g(d,p)	1,3232	1,4726	1,2228	1,0798	1,0826	0,0044	12;29
<i>aug-cc-pvdz</i>	1,3297	1,4682	1,2269	1,0861	1,0889	0,0060	11;49*
<i>aug-cc-pvtz</i>	1,3194	1,4675	1,2241	1,0772	1,0801	0,0043	5;56;16*
<i>aug-cc-pvqz</i>	1,3189	1,4671	1,2229	1,0768	1,0796	0,0048	59;13;14*
Eksp. [18]	1,3245	1,4579	1,2275	1,0796	1,0813	–	–

* Obliczenia prowadzono na superkomputerze SGI-Altix-3700.

Obliczenia z użyciem najbardziej zaawansowanych baz *aug-cc-pvqz*, *aug-cc-pvdz* i *aug-cc-pvtz* przeprowadzono na superkomputerze SGI-Altix-3700. Mimo dużej mocy obliczeniowej jednostki, wymagały one od kilku do kilku tysięcy razy dłuższego czasu, a ich dokładność była porównywalna do dokładności uzyskiwanej dla bazy 6-31G(d).

Niestety, wszystkie testowane bazy funkcyjne źle oceniają energie FMO nitroetenu **1** (tabela 4). W zależności od stopnia ich zaawansowania, absolutny błąd oszacowanej za pomocą funkcjonu B3LYP energii HOMO mieści się w granicach od 2,66 do 3,26 eV, natomiast błąd energii LUMO mieści się w granicach od 0,88 do 1,62 eV. Energie FMO najbliższe eksperymentalnym wartościom *IP* i *EA* uzyskaliśmy w przypadku baz 6-31g(d) i 6-31g(d,p).

Ich precyzja nie jest jednak satysfakcjonująca. Nie gwarantuje ona wiarygodnych prognoz regioselektywności interesujących nas cykloaddycji na gruncie teorii PMO. Dlatego też, przeprowadziliśmy ich korektę za pomocą metody OVGf (*Outer Valence Green's Function*) [23]. Metoda ta zazwyczaj pozwala uzyskać wartości energii FMO bliskie zmierzonym wartościom *IP* i *EA* pod warunkiem jednak, że deklarowana w pliku wsadowym *Z*-macierz wystarczająco dokładnie opisuje rzeczywistą strukturę związku [11, 23]. Stąd też, w obliczeniach OVGf w pliku *gif* deklarowaliśmy *Z*-macierz uzyskaną wcześniej na drodze obliczeń B3LYP/6-31G(d).

Tabela 4

Wpływ rodzaju bazy funkcyjnej na błąd obliczeń kątów walencyjnych oraz energii FMO nitroetenu (funkcjonał B3LYP)

Baza funkcyjna	Kąty walencyjne [deg]						$\epsilon_{\text{HOMO}}/\text{IP}$ [eV]	$\epsilon_{\text{LUMO}}/\text{EA}$ [eV]
	N3-C1-C2	O4-N3-C1	H6-C1-C2	H7-C2-C1	H8-C2-C1	<i>d</i>		
6-31g	121,02	115,91	127,03	120,35	121,00	0,41	-8,30	-2,78
6-31g(d)	120,95	115,60	127,16	120,31	120,95	0,40	-8,14	-2,53
6-31g(d,p)	120,84	115,60	127,24	120,31	120,84	0,41	-8,14	-2,54
6-31+g	121,23	116,20	126,97	120,18	121,23	0,44	-8,73	-3,25
6-31+g(d)	120,99	115,66	127,10	119,59	120,99	0,48	-8,61	-3,04
6-31+g(d,p)	121,05	115,68	127,11	119,88	121,05	0,44	-8,62	-3,05
6-311g	121,28	116,01	127,10	120,49	121,28	0,49	-8,48	-2,98
6-311g(d)	121,00	115,47	127,19	120,40	121,00	0,47	-8,37	-2,79
6-311g(d,p)	120,84	115,47	127,37	120,33	120,84	0,46	-8,37	-2,80
6-311+g	121,37	116,24	126,96	120,21	121,37	0,51	-8,74	-3,27
6-311+g(d)	121,12	115,61	127,08	120,09	121,12	0,44	-8,65	-3,10
6-311+g(d,p)	120,99	115,61	127,24	120,00	120,99	0,44	-8,65	-3,11
<i>aug-cc-pvdz</i>	121,05	115,66	127,08	119,87	120,91	0,42	-8,59	-3,04
<i>aug-cc-pvtz</i>	121,14	115,58	127,11	120,02	120,90	0,42	-8,62	-3,05
<i>aug-cc-pvqz</i>	121,14	115,59	127,08	120,03	120,91	0,42	-8,53	-3,03
Eksp. [18–20]	120,93	115,96	127,01	120,17	119,62	–	-11,40	-1,65

Okazało się, że oszacowana wartość energii HOMO ($\epsilon_{\text{HOMO}} = -11,78$ eV) dobrze koreluje z wartością *IP*, która zgodnie z danymi PES dla nitroetenu **1** wynosi 11,40 eV [19]. Podobny poziom dokładności wartości *IP* uzyskaliśmy gdy w pliku *gif* zadeklarowaliśmy *Z*-macierze zoptymalizowanych za pomocą algorytmu B3LYP/6-31G(d) struktur **2–12**.

Analiza uzyskanych wyników (tabela 5) metodą najmniejszych kwadratów pozwoliła wyprowadzić równanie (1) opisujące korelacje między zmierzonymi za pomocą PES wartościami IP_{exp} i obliczonymi za pomocą algorytmu OVGf/6-31G(d) wartościami ϵ_{HOMO}

$$IP = 0,962 - 0,881 \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} \text{ [eV]} \quad (1)$$

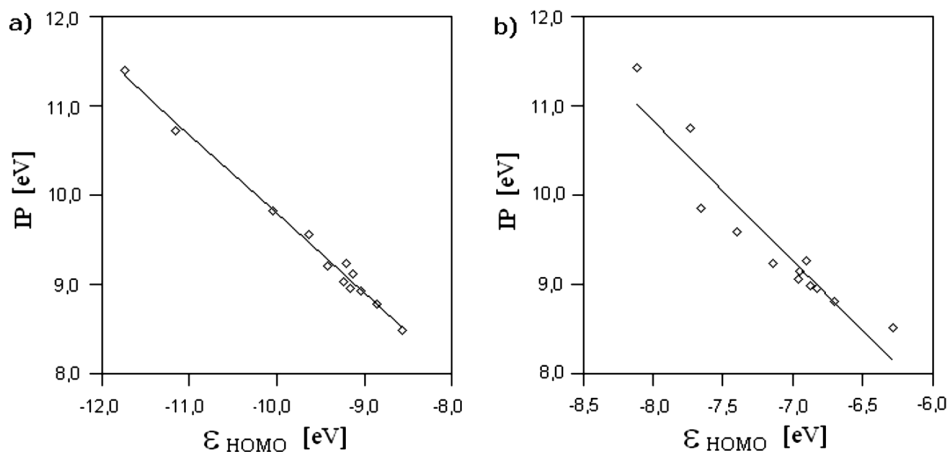
Równanie to dla analizowanej serii nitroalkenów umożliwia oszacowanie *IP* ze średnim arytmetycznym błędem 0,06 eV. Wyznaczony dla wyrazu wolnego przedział ufności ($\Delta a = 0,12$) nie zawiera początku układu współrzędnych. Fakt ten potwierdza iż błąd testowanej metody ma charakter stały (systematyczny). Miarą siły związku pomiędzy korelowanymi zmiennymi jest współczynnik korelacji (*r*) oraz współczynnik Exnera (Ψ), które dla testowanej serii związków wynoszą odpowiednio 0,996 i 0,104. Istotność prostoliniowej korelacji (rys. 1a) potwierdza także obliczona wartość funkcji Studenta (*t*). Dla *n* = 12

i $r = 0,996$ wynosi ona 33,29. Jest ona wielokrotnie wyższa od wartości krytycznej obliczonej dla $n-2$ stopni swobody i wszystkich mogących mieć praktyczne znaczenie poziomów ufności α [26]. Oznacza to, że stwierdzona prostoliniowa korelacja nie jest dziełem przypadku oraz, że wyprowadzone równanie może z dobrym skutkiem być stosowane w obliczeniach IP podobnych strukturalnie β -podstawionych nitroalkenów.

Tabela 5

Wartości ϵ_{HOMO} i IP nitroalkenów 1–12 obliczone za pomocą algorytmów OVGf/6-31G(d) i B3LYP/6-31G(d) oraz równań korelacyjnych 1 i 2

Nr związku	IP_{exp} [eV] [19, 25]	ϵ_{HOMO} [eV]		IP_{obl} [eV]	
		OVGF	B3LYP	równanie 1	równanie 2
1	11,40	11,78	8,14	11,34	10,99
2	10,73	11,19	7,76	10,82	10,39
3	9,12	9,15	6,95	9,02	9,13
4	8,79	8,88	6,72	8,79	8,78
5	8,93	9,06	6,85	8,94	8,99
6	9,04	9,26	6,98	9,12	9,19
7	9,22	9,44	7,16	9,28	9,47
8	8,96	9,19	6,90	9,06	9,07
9	9,25	9,24	6,91	9,11	9,08
10	9,83	10,08	7,68	9,84	10,27
11	9,56	9,67	7,42	9,48	9,87
12	8,50	8,59	6,30	8,53	8,13



Rys. 1. Zależność między wartościami IP i wartościami ϵ_{HOMO} uzyskanymi w wyniku obliczeń OVGf/6-31G(d) (a) oraz B3LYP/6-31G(d) (b)

Fig. 1. The dependence between the values of IP and ϵ_{HOMO} obtained from OVGf/6-31G(d) (a) and B3LYP/6-31G(d) (b) calculations

Prostoliniowa zależność (rys. 1b) istnieje również między zmierzonymi wartościami IP i wartościami ϵ_{HOMO} uzyskanymi na drodze obliczeń B3LYP/6-31G(d)

$$IP = -1,690 - 1,557 \cdot \epsilon_{\text{HOMO}} \text{ [eV]} \quad (2)$$

Średni arytmetyczny błąd wartości IP dla testowanej serii nitroalkenów jest jednak w tym przypadku prawie czterokrotnie większy i wynosi 0,22 eV. Gorsze są także parametry analizy statystycznej rezultatów ($r = 0,945$, $\Psi = 0,36$, $t = 9,14$).

Tabela 6

Wartości ε_{LUMO} i EA nitroalkenów 1–12 obliczone za pomocą algorytmów OVGf/6-31G(d) i B3LYP/6-31G(d) oraz równań korelacyjnych 3 i 4

Nr związku	EA_{exp} [eV] [20, 27]	ε_{LUMO} [eV]		EA_{obl} [eV]	
		OVGF	B3LYP	równanie 3	równanie 4
1	1,65	-1,43	2,53	0,97	1,24
2	–	-1,66	2,64	0,84	1,31
3	1,35	-0,95	2,63	1,26	1,31
4	1,19	-1,03	2,48	1,21	1,20
5	1,25	-0,98	2,52	1,24	1,23
6	1,37	-0,70	2,76	1,41	1,40
7	1,34	-0,69	2,80	1,41	1,43
8	1,40	-0,68	2,76	1,42	1,41
9	1,33	-0,87	2,68	1,31	1,35
10	1,94	0,13	3,41	1,90	1,88
11	1,70	-0,18	3,17	1,72	1,71
12	1,14	-1,15	2,34	1,14	1,09

W odróżnieniu od ε_{HOMO} , obliczone za pomocą algorytmu OVGf/6-31G(d) wartości ε_{LUMO} są zwykle w dużym stopniu niedoszacowane [11]. W przypadku cząsteczki nitroetenu obliczona ujemna wartość energii LUMO wynosi -1,43 eV, podczas gdy eksperymentalna wartość EA , zgodnie z danymi ETS, wynosi 1,65 eV [20]. Mimo tak dużych rozbieżności analiza wyników uzyskanych dla nitroalkenów **3–12** (tabela 6) metodą najmniejszych kwadratów pozwoliła wyprowadzić równanie (3) opisujące korelację między zmierzonymi wartościami EA i obliczonymi za pomocą algorytmu OVGf/6-31G(d) wartościami ε_{LUMO} . Podczas wyprowadzania równania korelacyjnego nie wzięto pod uwagę nitroetenu **1**. Jego uwzględnienie znacznie pogarszało parametry analizy statystycznej ($r = 0,656$, $\Psi = 0,834$).

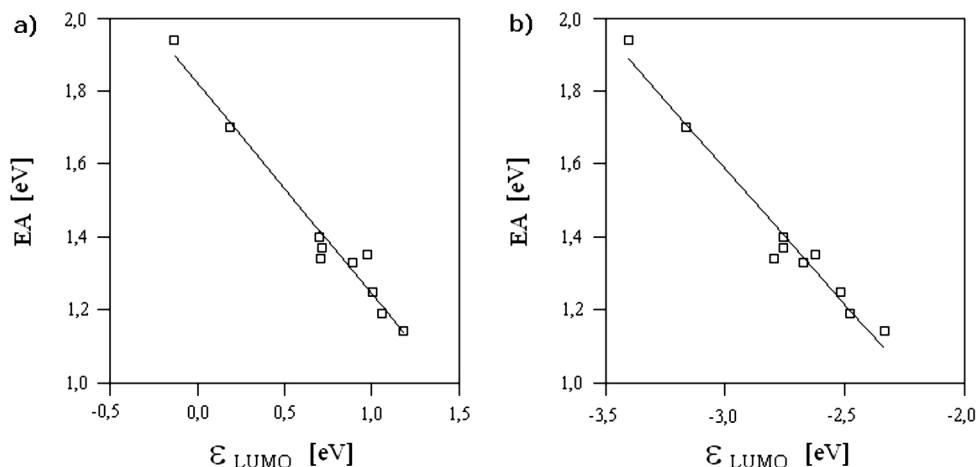
$$EA = 1,823 - 0,595 \cdot \varepsilon_{LUMO} \quad [\text{eV}] \quad (3)$$

Równanie (3) umożliwia oszacowanie EA ze średnim arytmetycznym błędem 0,03 eV. Wyznaczony dla wyrazu wolnego przedział ufności ($\Delta a = 0,03$) nie zawiera początku układu współrzędnych (rys. 2a). Współczynnik korelacji (r) oraz współczynnik Exnera (Ψ) wynoszą odpowiednio 0,982 i 0,209. Wartość funkcji Studenta (t), dla $n = 10$ i $r = 0,982$ wynosi 14,89.

Podobna prostoliniowa zależność (rys. 2b) istnieje między zmierzonymi wartościami EA i wartościami ε_{LUMO} uzyskanymi na drodze obliczeń B3LYP/6-31G(d)

$$EA = -0,642 - 0,741 \cdot \varepsilon_{LUMO} \quad [\text{eV}] \quad (4)$$

Średni arytmetyczny błąd wartości EA w tym przypadku jest porównywalny i wynosi 0,03 eV. Podobne są również pozostałe parametry analizy statystycznej rezultatów ($r = 0,983$, $\Psi = 0,205$, $t = 15,14$).



Ryc. 2. Zależność między wartościami EA i ϵ_{LUMO} uzyskanymi w wyniku obliczeń OVGF/6-31G(d) (a) oraz B3LYP/6-31G(d) (b)

Fig. 2. The dependence between the values of EA and ϵ_{LUMO} obtained OVGF/6-31G(d) (a) and B3LYP/6-31G(d) (b) calculations

4. Wnioski

Testowane w niniejszej pracy metody DFT bardzo dobrze opisują strukturę nitroetenu **1**. Najlepszą dokładność parametrów geometrycznych cząsteczki uzyskuje się w przypadku zastosowania hybrydowego funkcjonału B3LYP oraz prostych baz funkcyjnych 6-31G(d) i 6-31G(p,d). Oszacowane wartości IP nitroalkenów **1–12** obarczone są systematycznym błędem, który można skorygować na drodze obliczeń OVGF/6-31G(d) lub za pomocą równań korelacyjnych (1) i (2). Znacznym systematycznym błędem obarczone są również obliczone wartości EA . Podobnie jak w przypadku IP , tu również możliwe jest wyprowadzenie równań korelacyjnych (3) i (4) umożliwiających z zadawalającą precyzją oszacowanie EA nitroalkenów **1–12** na podstawie obliczonych za pomocą algorytmów B3LYP/6-31G(d) i OVGF/6-31G(d) wartości ϵ_{LUMO} . Wyniki przeprowadzonych testów mogą okazać się pomocne w obliczeniach geometrii oraz IP i EA β -podstawionych nitroalkenów. Ułatwią one także wybór metody lokalizacji struktur krytycznych na hiperpowierzchni energii potencjalnej [2+3] cykloaddycji nitronów z β -podstawionymi nitroetenów, które obecnie są obiektem naszych kinetycznych badań.

Literatura

- [1] Klopman G., in: *Chemical reactivity and reaction paths*, (ed. Klopman G.) J. Wiley & Sons Ltd, New York 1994.
- [2] Fleming I., *Hraniční orbitaly a reakcie v organickej chemii*, SNTL, Bratislava 1983.

- [3] Fukui K., *Theory of orientation and stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin 1975.
- [4] Травень В.Ф., *Электронная структура и свойства органических молекул*, Химия, Москва 1989.
- [5] Jordan K.D., Burrow P.D., *Acc. Chem. Res.*, 11, 341 (1978).
- [6] Nalewajski R.F., *Podstawy i metody chemii kwantowej*, 2001, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [7] Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley & Sons Ltd., New York 2007.
- [8] Koopmans T., *Phys.*, 1, 104 (1934).
- [9] Cramer Ch.J., *Essentials of computational chemistry*, J. Wiley & Sons Ltd., New York 2002.
- [10] Jensen F., *Introduction to computational chemistry*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester 1999.
- [11] Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., *Теория строения молекул*, Феникс, Ростов-на-Дону 2007.
- [12] Jasiński R., Barański A., *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, 949, 8, 2010.
- [13] Kwiatkowska M., Jasiński R., Mikulska M., Barański A., *Monatsschäfte Chem.*, 141, 545, 2010.
- [14] Коварска Б., Микульска М., Ясиньски Р., Бараньски А., *Изв. ВУЗ (Хим. и Хим. Технол.)*, 6, 53, 2010.
- [15] Микульска М., Ясиньски Р., Бараньски А., *ХГС*, 288, 2010.
- [16] Jasiński R., Wąsik K., Mikulska M., Barański A., *J. Phys. Org. Chem.*, 22, 717, 2009.
- [17] Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A., *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, 910, 80, 2009.
- [18] Nösberger P., Bauder A., Günthard Hs.H., *Chem. Phys.*, 8, 245, 1975.
- [19] Houk K.N., Bimanand A., Mukherjee D., Sims J., Chang Y., Kaufman D.C., Domelsmith L.N., *Heterocycles*, 7, 293, 1977.
- [20] Bartmess J.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2483, 1980.
- [21] Frisch M.J., Trucks G.W., i in., *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2004.
- [22] Dunning Jr., *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, 388, 339, 1996.
- [23] Ortiz J., Zakrzewski V., Dolgounircheva O., in: *Conceptual Perspectives in Quantum Chemistry*, (ed. J. Calais and E. Kryachko), Kluwer Academic, 1997.
- [24] Pulitzer P., Murray J.S., in: *Theoretical Aspects of Chemical Reactivity*, (ed. A. Torro-Labbe), Elsevier, Amsterdam 19, 119, 2007.
- [25] Ciośłowski J., Barański A., Juska T., *Tetrahedron*, 42, 4549, 1986.
- [26] Czermiński J.B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., *Metody statystyczne dla chemików*, PWN, Warszawa 1992.
- [27] Barański A., Cholewka E., *Chem. Papers*, 45, 449, 1991.