

УДК 678: 547:544.42/43

А. Я. Самуилов, Н. Н. Шишкина, А. В. Сапожников,
Н. В. Савин, Я. Д. СамуиловКОРРЕКТНОСТЬ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ B3LYP И WB97XD В ОПИСАНИИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ*Ключевые слова:* квантово-химические методы, B3LYP, WB97XD, энтальпия, энтропия.*Методами B3LYP и WB97XD рассчитаны термодинамические параметры 17 реакций и проведено их сопоставление с экспериментально определенными величинами. Используемые методы практически с одинаковой высокой точностью позволяют оценить термодинамические параметры химических превращений и не допускают систематических погрешностей.**. Keywords: quantum-chemical methods, B3LYP, WB97XD, enthalpy, entropy.**Using B3LYP and WB97XD methods were calculated thermodynamic parameters of 17 reactions and compared with the experimentally determined values. Used methods are almost the same high accuracy allow us to estimate the thermodynamic parameters of chemical reactions and prevent systematic errors.***Введение**

Квантово-химические расчеты в настоящее время являются важнейшим инструментом исследования механизма химических превращений [1-3], характеристики реакционной способности [4]. Сфера использования квантово-химических представлений стала столь широкой, что они уже используются для моделирования сложнейших систем - наполненных полимерных композитов [5].

Неэмпирические квантово-химические вычисления основываются на двух подходах - методах МО ЛКАО и функционала плотности. Большое распространение получили гибридные методы, которые сочетают достоинства обоих подходов, однако позволяют проводить расчеты точнее и быстрее. Среди них широкое распространение получил метод B3LYP. В нем функционал, позволяющий вычислить обменную энергию, включает три члена - оператор Хартри-Фока, функционал Бекке и функционал Слейтера, соотношение между которыми подобрано на основе эмпирических данных. Энергию корреляции в этом методе вычисляют использованием комбинации функционалов Ли-Янга-Парра (отсюда и происхождение LYP) и Воско-Вилка-Нусара [6, 7]. Относительно недавно появился новый гибридный метод WB97XD [8], который, по мнению авторов, позволяет более корректно учесть энергии корреляции и, тем самым, более точно описать термодинамические свойства химических соединений.

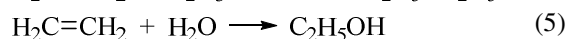
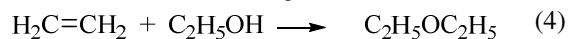
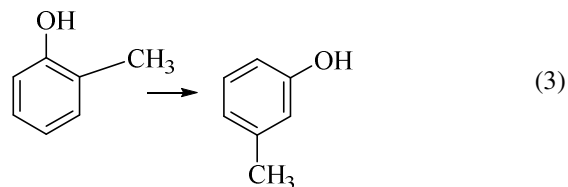
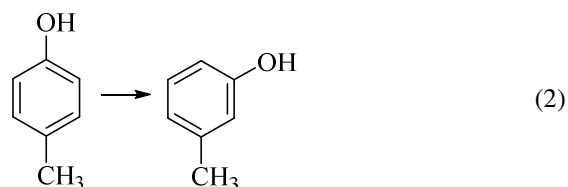
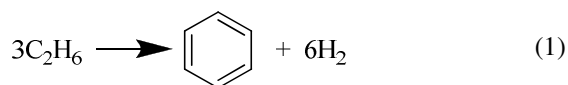
Сопоставление данных расчета методами B3LYP и WB97XD с экспериментальными данными показывает, что метод B3LYP лучше описывает электронные переходы в УФ-спектрах [9], частоты колебаний в ИК-спектрах [10]. Что же касается сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных методами B3LYP и WB97XD термодинамических параметров реакций, то здесь существует крайне ограниченное количество работ (на-

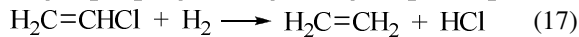
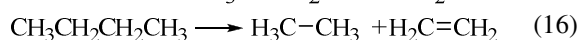
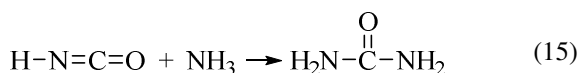
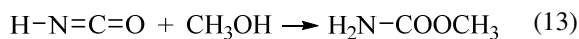
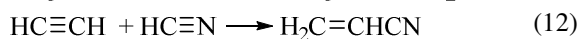
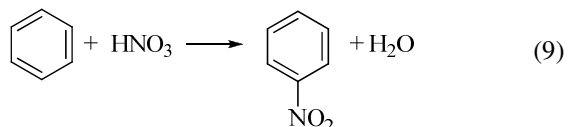
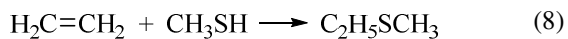
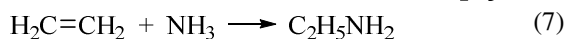
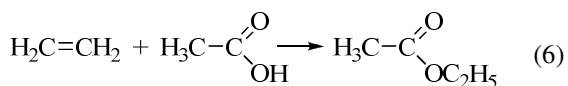
пример, [11]). Термодинамические параметры химических реакций, температурная зависимость свободной энергии Гиббса являются чрезвычайно важными сведениями для химиков-синтетиков. Именно они являются базой, позволяющей выбрать необходимые условия для проведения химических превращений.

С целью выяснения вопроса о том, насколько корректно метод WB97XD описывает термодинамические характеристики химических взаимодействий по сравнению с методом B3LYP, нами были рассчитаны энтальпии и энтропии ряда произвольно выбранных реакций в газовой фазе и проведено их сопоставление с экспериментальными данными, относящимися также к газовой фазе.

**Экспериментальная часть
и квантово-химические расчеты**

Нами квантово-химическими методами B3LYP и WB97XD были рассчитаны термодинамические параметры в газовой фазе следующих превращений:





Рассматриваемые превращения (1 - 17) включали в себя реакции, в ходе которых электронные структуры реагентов претерпевали существенные изменения - образование ароматических систем из насыщенных углеводородов; присоединение по кратным связям углерод-углерод и углерод-азот; замещение у винильного атома углерода и в ароматическом ядре; трансформации простых σ -связей; изомеризация ароматических соединений.

Экспериментальные энтальпии и энтропии рассматриваемых превращений (1 - 17) определяли из данных по термодинамическим параметрам образования участников реакций при 298K. В настоящей работе использованы термодинамические параметры образования соединений, приведенные в работе [12]. Не для всех соединений, рассматриваемых нами, содержались сведения в работе [12]. Величины энтальпий образования изоциановой кислоты и карбамида, равные соответственно -119.2 и -235.7 кДж/моль приведены в работе [13]. Величина энтропии метилэтилсульфида (333.15 Дж/К·моль) определена в работе [14]. Энтальпия образования метилового эфира карбаминовой кислоты равна - 412.0 кДж/моль [15], а абсолютная энтропия - 324.45 Дж/К·моль [16].

Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета прикладных программ GAUSSIAN 09 [17]. Все вычисления проводились с полной оптимизацией геометрии соединений. В тех случаях, когда соединение могло существовать в виде нескольких конформеров, выбиралась структура наиболее устойчивого конформера.

При вычислении термодинамических параметров в газовой фазе (298,15K, 101 325 Па) учитывали энергии нулевых колебаний и термические поправки к электронной энергии.

Для обоих методов использовался один и тот же базис - 6-311++G(df, p).

Обсуждение результатов

На рис. 1-4 приведены зависимости между теоретически рассчитанными и экспериментальными

величинами термодинамических параметров рассматриваемых реакций.

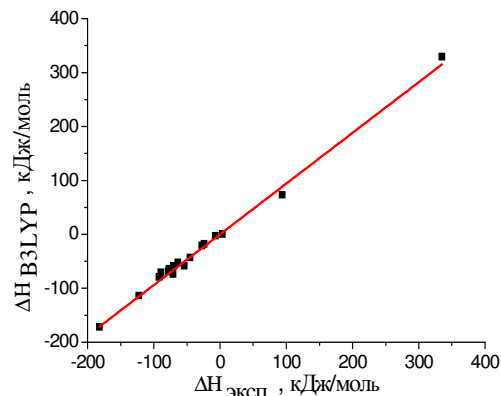


Рис. 1 - Зависимость экспериментальных величин энтальпий реакций (1-17) ($\Delta H_{\text{эксп.}}$) от теоретически рассчитанных методом B3LYP энтальпий (ΔH_{B3LYP}) в газовой фазе при 298K

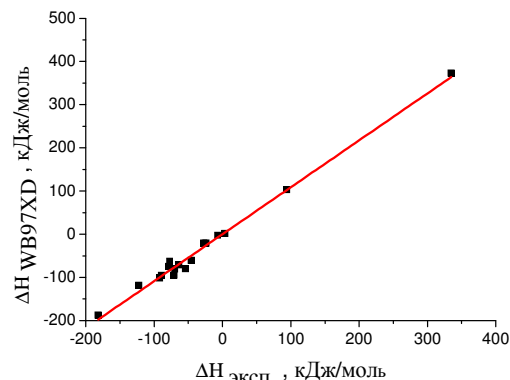


Рис. 2 - Зависимость экспериментальных величин энтальпий реакций (1-17) ($\Delta H_{\text{эксп.}}$) от теоретически рассчитанных методом WB97XD энтальпий (ΔH_{WB97XD}) в газовой фазе при 298K

Между экспериментальными и теоретически вычисленными энтальпиями реакций (1-17) осуществляются следующие зависимости:

$$\Delta H_{\text{B3LYP}} = 0.941 \cdot \Delta H_{\text{эксп.}} \quad (r \ 0.997; s \ 2.8);$$

$$\Delta H_{\text{WB97XD}} = 1.087 \cdot \Delta H_{\text{эксп.}} \quad (r \ 0.996; s \ 3.3).$$

Коэффициенты пропорциональности в приведенных выше уравнениях близки к 1, уравнения не содержат свободных членов. Уравнения характеризуются высоким коэффициентом корреляции и малой величиной стандартного отклонения. Оба использованных метода в равной степени хорошо описывают экспериментальные данные по энтальпиям реакций (1-3). Отметим, что величина стандартного отклонения может определяться не только погрешностями в проведенных вычислениях, а они обуславливаются и неточностями экспериментальных величин. Иногда они достигают значительных величин даже для простейших соединений. Так, например, в библиотеке Национального института стандартов США [18] приводятся экспериментальные данные по энтальпиям образования этилбензола, которые находятся в интервале $29.8 \div 69.3$ кДж/моль, стирола - минус $15.1 \div 151.5$ кДж/моль.

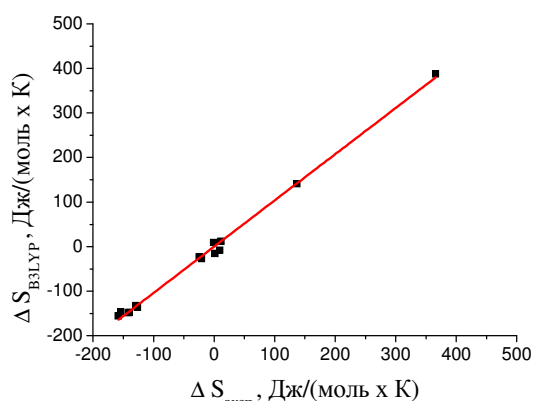


Рис. 3 - Зависимость экспериментальных величин энтропий реакций (1-17) ($\Delta S_{\text{эксп.}}$) от теоретически рассчитанных методом B3LYP энтропий (ΔS_{B3LYP}) в газовой фазе при 298K

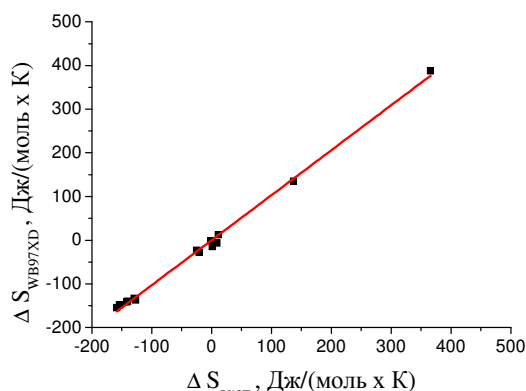


Рис. 4 - Зависимость экспериментальных величин энтропий реакций (1-17) ($\Delta S_{\text{эксп.}}$) от теоретически рассчитанных методом WB97XD энтропий (ΔS_{WB97XD}) в газовой фазе при 298K

На рис. 3 и 4 отсутствуют точки, соответствующие реакциям 2,3, 11, 12, 15. Это обусловлено тем, что отсутствовали достоверные данные по энтропиям крезолов, метилнитрита, акрилонитрила, мочевины.

Между теоретически рассчитанными и экспериментальными энтропиями превращений осуществляются следующие зависимости:

$$\Delta S_{\text{B3LYP}} = 1.038 \cdot \Delta S_{\text{эксп.}} \quad (r \ 0.998; s \ 3.1);$$

$$\Delta S_{\text{WB97XD}} = 1.028 \cdot \Delta S_{\text{эксп.}} \quad (r \ 0.998; s \ 2.9).$$

Коэффициенты в приведенных уравнениях также близки к единице. Зависимости характеризуются высокими коэффициентами корреляции и малой величиной стандартного отклонения.

Все приведенные выше уравнения не содержат свободных членов. Это свидетельствует о том, что при вычислении термодинамических параметров реакций методы B3LYP и WB97XD не допускают систематических погрешностей.

Таким образом, методы B3LYP и WB97XD практически с одинаковой точностью позволяют оценить термодинамические параметры химических превращений. С практической точки зрения метод B3LYP является более предпочтительным, так как он является более производительным во времени.

Литература

1. L. Piel. *Ideas of Quantum Chemistry*. Elsevier, San Diego, 2014. 1078 p.
2. E.G. Lewars. *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Acad. Pub., New York, 2010. 600 p.
3. S. M. Bachrach. *Computational Organic Chemistry*. Wiley, New Jersey, 2007. 478 p.
4. K. Han, T. Chu. *Reaction Rate Constant Computations: Theories and Applications*. RSC, Cambridge, 2013. 400 p.
5. V. Mittal. *Modeling and Prediction of Polymer Nanocomposite Properties*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013. 350 p.
6. W. Koch, M. C. Holthansen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001. 293 p.
7. D. S. Sholl, J. A. Steckel. *Density Functional Theory. A Practical Introduction*. Wiley, New Jersey, 2009. 238 p.
8. J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **10**, 44, 6615-6620 (2008).
9. A. Pedone, J. Bloine, S. Monti, G. Prampolini, V. Barone, *Chem.Phys.Phys.Chem.*, **12**, 4, 1000-1006 (2010).
10. M. Petković, *J.Phys.Chem. A*, **116**, 1, 364-374 (2012).
11. Г. М. Храпковский, Д. В. Чачков, Е. Н. Николаева, А.Г.Шамов. *Вестник КГТУ*, 20, 55-67 (2011).
12. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th Edition*. Ed. R. Lide. CRC Press, Boca Raton, 2010. 2804 p.
13. A. Bodi, P. Hemberg, Th. Gerber, *J.Chem.Thermodyn.*, **58**, 292-299 (2013).
14. P. Vansteenkiste, T. Verstaelen, V. V. Speybroeck, M. Waroquier, *Chem.Phys.*, **328**, 1-3, 251-258 (2006).
15. I. I. Marochkin, O. V. Dorofeeva, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **51**, 14, 5372-5373 (2012).
16. Z.-X. Zeng, X.-N. Li, W.-L. Xye, Ch.-Sh. Zhang, Sh.-Ch. Bian, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **49**, 12, 5543-5548 (2010).
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. GAUSSIAN 09. Gaussian Inc., PA, 2009.
18. <http://webbook.nist.gov/>