УДК 544.18: 544.43

Д. Л. Егоров, А. П. Кирпичников

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ O–NO И ЭНТРОПИЯ РЕАКЦИИ ГАЗОФАЗНОГО РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА МЕТИЛНИТРИТА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метилнитрит, энергия диссоциации, энтропия.

С использованием DFT- и композитных методов рассчитаны энтальпии образования и абсолютные энтропии метилнитрита (для цис- и транс-конформаций), радикалов, образующихся при реакции газофазного разрыва связи O–NO, а также энтальпий и энтропий данной реакции.

Keywords: quantum-chemical calculation, methyl nitrite, dissociation energy, entropy.

With the use DFT- and composite methods formation enthalpy and absolute entropy of methyl nitrite (cis and trans conformations), radicals formed in the reaction of gas-phase rupture O-NO bond, as well as the enthalpy and entropy of the reaction are calculated.

Развитие информационных технологий позволило применить численные методы для решения широкого спектра задач в различных областях естествознания, в том числе и в химии. Современные квантово-химические методы активно и плодотворно применяются для изучения молекулярной структуры и механизмов реакций различных классов химических соединений. В частности, сотрудники КНИТУ принимали участие в исследованиях характеристик и механизмов реакций мономолекулярного распада большого количества различных нитросоединений [1-10].

В данном сообщении приводятся результаты расчета энтальпий образования и абсолютных энтропий метилнитрита (для цис- и транс-конформаций), радикалов, образующихся при реакции газофазного разрыва связи O–NO, а также энтальпий и энтропий данной реакции. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09 [11].

В табл. 1 приведены расчетные значения энтальпии образования метилнитрита, радикалов, образующихся при разрыве связи O–NO, а также энергии диссоциации этой связи (D(O–N)), полученные с использованием как нескольких методов функционала плотности (DFT-методов), так и многошаговых (композитных) методов. Величина D(O–N) рассчитывалась из энтальпий образования исходного соединения и продуктов реакции

$$CH_3ONO \rightarrow CH_3O^{\bullet} + NO^{\bullet} \qquad (1)$$

на основе уравнения

$$D(O-N) = \Delta_f H^0_{CH_3O^{\bullet}} + \Delta_f H^0_{NO^{\bullet}} - \Delta_f H^0_{CH_3ONO} \qquad (2)$$

Для удобства сравнения расчетных и экспериментальных данных в табл. 2 представлены соответствующие погрешности, полученные как модуль от разницы экспериментального и расчетного значения.

Рассмотрение для различных квантово-химических методов целесообразно провести раздельно. Сначала мы обсудим результаты, полученные с использованием метода wB97xD. Первое, что обращает на себя внимание при анализе данных по энтальпиям образования метилнитрита, это значения, полученные с помощью базиса tzv, которые имеют очень большое отклонение от эксперимента: для цис-конформации - 66,73 ккал/моль, для транс-конформации – 67,61 ккал/моль. Следует отметить, что для энтальпий образования радикалов этот метод также дает сильно завышенные оценки. В ряде случаев методы, неадекватно передающие энтальпии образования исходного соединения и продуктов реакции, могут давать удовлетворительные оценки для энтальпии реакции [12-15], однако в данном случае эффект компенсации погрешностей не возникает, и значение D(O–N) также существенно завышено: почти на 9 ккал/моль для обеих конформаций метилнитрита.

Увеличение базиса до tzvp увеличивает приближение расчетных и экспериментальных значений изучаемых характеристик, однако оно по-прежнему остается достаточно слабым.

Наилучшее согласие с экспериментом при использовании метода wB97xD обеспечивается базисом 6-31+G(2df,p): отклонения от эксперимента не превышают 3 ккал/моль для обеих конформаций метилнитрита и радикала CH_3O. Для радикала NO, а также D(O–N) для обеих конформаций оценки wB97xD/6-31+G(2df,p) отличаются от эксперимента не более чем на 0,3 ккал/моль.

Для метода B3LYP наблюдается интересная тенденция, уже отмечавшаяся в ряде работ [7, 10, 16]: близость экспериментальных и расчетных значений не имеет прямой зависимости от размера базиса. Наибольшие отклонения расчетного значения энтальпии образования метилнитрита от экспериментального для обеих конформаций получаются при использовании базиса 6-31G(d'f,p'); наименьшие отклонения дает базис 6-31+G(2df,p).

Для радикала CH_3O худший результат дает базис 6-31G(d'f,p') (отклонение 4,15 ккал/моль), для NO - 6-311++G(3df,3pd) (отклонение 2,77 ккал/моль).

Наиболее близкие к экспериментальным значениям результаты для радикалов дают базис 6-311++G(3df,3pd) для CH_3O (отклонение 3,39 ккал/моль) и 6-31G(d,p) для NO (отклонение 0,52 ккал/моль).

Таблица 1 - Энтальпии образования метилнитрита, радикалов, образующихся при реакции разрыва связи O–NO, а также D(O–N) (ккал/моль)

Метод	ΔH^0_f метилнитрита		ΔH^0_f CH_3O	ΔH^0_f NO	D(O–N)	
	цис	транс			цис	транс
Эксперимент	-14,58	-15,54	3,11	21,51	39,67	39,67
wB97xD/tzv	52,15	52,07	23,67	59,38	30,9	30,98
wB97xD/tzvp	-5,47	-5,39	5,74	25,64	36,85	36,77
wB97xD/6-31+G(2df,p)	-17,57	-17,85	0,4	21,71	39,68	39,96
B3LYP/6-31G(d,p)	-17,08	-18,65	-0,73	22,03	38,38	39,95
B3LYP/6-31G(d'f,p')	-18,97	-20,33	-1,04	20,16	38,09	39,45
B3LYP/6-31+G(2df,p)	-16,78	-17,22	-0,28	20,29	36,79	37,23
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-17,24	-17,78	0,29	18,74	36,27	36,81
B98/6-31G(d,p)	-15,7	-17,42	0,89	23,45	40,04	41,76
B98/6-31G(d'f,p')	-17,46	-18,96	0,49	21,78	39,73	41,23
B98/6-31+G(2df,p)	-17,17	-17,85	0,77	21,11	39,05	39,73
B98/6-311++G(3df,3pd)	-17,27	-18,02	1,71	19,68	38,66	39,41
G3	-14,25	-15,28	5,11	21,99	41,35	42,38
G3B3	-15,36	-16,27	4,61	21,85	41,82	42,73
G4	-15,28	-15,92	4,36	21,45	41,09	41,73

Таблица 2 – Абсолютные значения разницы экспериментальных и расчетных значений энтальпий образования метилнитрита, радикалов, образующихся при разрыве связи O–NO, а также D(O–N) (ккал/моль)

Метод	ΔH^0_f метилнитрита		ΔH^0_f CH_3O	ΔH^0_f NO	D(O–N)	
	цис	транс			цис	транс
wB97xD/tzv	66,73	67,61	20,56	37,87	8,77	8,69
wB97xD/tzvp	9,11	10,15	2,63	4,13	2,82	2,9
wB97xD/6-31+G(2df,p)	2,99	2,31	2,71	0,2	0,01	0,29
B3LYP/6-31G(d,p)	2,5	3,11	3,84	0,52	1,29	0,28
B3LYP/6-31G(d'f,p')	4,39	4,79	4,15	1,35	1,58	0,22
B3LYP/6-31+G(2df,p)	2,2	1,68	3,39	1,22	2,88	2,44
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	2,66	2,24	2,82	2,77	3,4	2,86
B98/6-31G(d,p)	1,12	1,88	2,22	1,94	0,37	2,09
B98/6-31G(d'f,p')	2,88	3,42	2,62	0,27	0,06	1,56
B98/6-31+G(2df,p)	2,59	2,31	2,34	0,4	0,62	0,06
B98/6-311++G(3df,3pd)	2,69	2,48	1,4	1,83	1,01	0,26
G3	0,33	0,26	2	0,48	1,68	2,71
G3B3	0,78	0,73	1,5	0,34	2,15	3,06
G4	0,7	0,38	1,25	0,06	1,42	2,06

Увеличение базиса для метода B3LYP при расчете D(O–N) в целом увеличивает различие между расчетными и экспериментальными данными (некоторым исключением здесь является базис 6-31G(d'f,p'), чьи результаты очень близки результатам базиса 6-31G(d,p), а для транс-конформации даже несколько ближе к экспериментальным данным, чем результаты 6-31G(d,p)).

Для метода B98 также отсутствует прямая зависимость между размером базиса и близостью расчетных и экспериментальных данных. Для обеих конформаций метилнитрита наиболее близкое к эксперименту значение энтальпии образования обеспечивает использование базиса небольшого размера 6-31G(d,p) (отклонение 1,12 ккал/моль для цис-конформации и 1,88 ккал/моль для транс-конформации). Дальше всего от эксперимента находятся оценки, полученные с использованием базиса 6-31G(d'f,p') (отклонение 2,88 ккал/моль для цис-конформации и 3,42 ккал/моль для метилнитрита обеспечивает метод G4, наихудшее – G3B3.

В табл. 3 приведены расчетные значения абсолютной энтропии метилнитрита, радикалов, образующихся при разрыве связи O–NO, а также энтропии данной реакции.

Величина ΔS рассчитывалась из энтальпий образования исходного соединения и продуктов реакции (1) на основе уравнения

$$\Delta S = S^0_{CH_3O^{\bullet}} + S^0_{NO^{\bullet}} - S^0_{CH_3ONO} \qquad (3)$$

Следует отметить, что для абсолютных энтропий метилнитрита и его радикалов, а также для энтропии реакции разрыва связи O–NO отсутствуют столь же подробные экспериментальные данные, как для соответствующих энтальпий образования и энтальпии реакции. Удалось найти эксперименталь-

ные значения абсолютной энтропии для цис-конформации метилнитрита [17] и для радикала NO [18]. Соответствующие абсолютные величины погрешностей представлены в табл. 4.

Таблица 3 – Абсолютные энтропии метилнитрита, радикалов, образующихся при реакции разрыва связи O–NO, а также энтропия этой реакции (кал/(моль·K))

Метод	S метилнитрита		S CH_3O	S NO	ΔS	
	цис	транс			цис	транс
Эксперимент [19, 20]	67,95	-	-	50,37	-	-
wB97xD/tzv	71,63	67,78	56,44	49,13	33,94	37,79
wB97xD/tzvp	65,04	66,8	58,13	49	42,09	40,33
wB97xD/6-31+G(2df,p)	65	66,75	57,62	49,01	41,63	39,88
B3LYP/6-31G(d,p)	68,25	66,9	56,6	49,06	37,41	38,76
B3LYP/6-31G(d'f,p')	68,32	66,9	56,61	49,04	37,33	38,75
B3LYP/6-31+G(2df,p)	68,73	66,95	56,66	49,03	36,96	38,74
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	68,88	66,91	56,65	49,01	36,78	38,75
B98/6-31G(d,p)	68,16	66,77	56,57	49,06	37,47	38,86
B98/6-31G(d'f,p')	68,23	66,76	56,58	49,04	37,39	38,86
B98/6-31+G(2df,p)	68,57	66,8	56,63	49,03	37,09	38,86
B98/6-311++G(3df,3pd)	68,66	66,74	56,61	49,01	36,96	38,88
G3	69	66,46	56,61	48,95	36,56	39,1
G3B3	68,59	67,2	56,67	49,06	37,14	38,53
G4	68,39	67,03	56,65	49,03	37,29	38,65

Таблица 4 - Абсолютные значения разницы экспериментальных и расчетных значений абсолютной энтропии цис-метилнитрита и NO кал/(моль·K)

Метод	S цис-метилнитрита	S NO
wB97xD/tzv	3,68	1,24
wB97xD/tzvp	2,91	1,37
wB97xD/6-31+G(2df,p)	2,95	1,36
B3LYP/6-31G(d,p)	0,3	1,31
B3LYP/6-31G(d'f,p')	0,37	1,33
B3LYP/6-31+G(2df,p)	0,78	1,34
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	0,93	1,36
B98/6-31G(d,p)	0,21	1,31
B98/6-31G(d'f,p')	0,28	1,33
B98/6-31+G(2df,p)	0,62	1,34
B98/6-311++G(3df,3pd)	0,71	1,36
G3	1,05	1,42
G3B3	0,64	1,31
G4	0,44	1,34

Абсолютная энтропия цис-метилнитрита всеми использованными в работе методами, кроме wB97xD, передана достаточно близко к эксперименту: имеющиеся отклонения не превышают 1,05 кал/(моль·K). Лучший результат дает метод B98/6-31G(d,p) (отклонение 0,21 кал/(моль·K)).

Для радикала NO все использованные в работе методы предсказывают близкие друг к другу значения абсолютной энтропии: наибольшее значение дает метод wB97xD/tzv (49,13 кал/(моль·K); это наиболее близкий к экспериментальному значению результат), а наименьшее - G3 (48,95 кал/(моль·K); это наиболее отличающийся от экспериментального значения результат).

Если исключить из рассмотрения результаты, полученные с помощью метода wB97xD, можно обнаружить, что для каждой отдельно взятой рассматриваемой в работе характеристики все остальные методы дают хорошо согласующиеся между собой оценки энтропий. Соответствующие отличия находятся в пределах 1 кал/(моль·K). В совокупности с информацией, полученной при сравнении расчетных данных с имеющимися экспериментальными значениями, этот факт позволяет говорить о достаточно высокой надежности оценок энтропии CH_3O и энтропии реакции разрыва связи O–NO, полученных с помощью методов B3LYP, B98, а также композитных методов. Эти результаты могут быть использованы для восполнения пробелов, имеющихся вследствие неполноты экспериментальных данных.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору Г.М. Храпковскому за помощь, оказанную при обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
2. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
3. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **985**, 80-89 (2012).
4. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета,* 9, 34-39 (2010).
5. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазилов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 12-16 (2011).
6. Д.Л. Егоров, И.В. Аристов, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский *Вестник Казанского технологического университета*, 5, 7-9 (2013).

7. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 1-3, 265-271 (2011).
8. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В, Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
9. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013).
10. G.M. Khrapkovskii, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, A.G. Shamov, *THEOCHEM*, **958**, 1-6 (2010).
11. Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
12. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
13. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
14. В.Л. Королев, Т.С. Пивина, А.А. Поролло, Т.В. Петухова, А.Б. Шереметев, В.П. Ившин, *Успехи химии*, **78**, 10, 1022-1047 (2009).
15. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
16. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазилов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
17. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке, *Химическая термодинамика органических соединений*. Москва, Мир, 1971, 807 с.
18. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds., NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, http://webbook.nist.gov
19. A.C.M. Fernandez-Ramos, *J. Am. Chem. Soc*., **120**, 7594-7601 (1998).
20. Y. He, W.A. Sanders, M.C. Lin, J. Phys. Chem., **92**. P. 5474 (1988).

© Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., доц. каф. интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами КНИТУ; **А. П. Кирпичников** – д.ф.-м.н., проф., зав. каф. интеллектуальных систем и управления информационными ресурсами КНИТУ, office@kstu.ru.