

Квантово-химические методы широко применялись для изучения строения и реакционной способности различных классов нитросоединений [1-12]. Вместе с тем, результаты различных методов существенно отличаются друг от друга [13-16]. В связи с этим возникает вопрос о надежности результатов различных методов при оценке барьеров реакций, что особенно важно при обсуждении различных механизмов [17-20]. Значительный интерес представляет выбор метода, позволяющего получить наиболее надежные, согласующиеся с экспериментом результаты. Эта проблема уже рассматривалась в ряде наших публикаций [21-24], однако вновь появляющиеся неэмпирические методы и методы теории функционала плотности заставляют возвращаться к ней вновь. Следует также иметь в виду, что постоянно уточняются и экспериментальные данные [25], в связи с чем необходимо пересмотреть и опубликованные ранее результаты. В данном сообщении мы рассматривали на примере нитрометана, для которого имеются подробные сведения по геометрии молекулы в газообразном состоянии, энтальпии образования и энергии диссоциации связи C-NO<sub>2</sub> о соответствии экспериментальных и расчетных значений. Приводимые ниже данные были получены с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian 09 [26]. Оценка энтальпий образования нитрометана, метильного радикала и NO<sub>2</sub> проводилась из полных электронных энергий стандартными методами. Расчеты проводились для наиболее стабильной скошенной (staggered) формы (одна связь расположена в плоскости нитрометана (НМ), перпендикулярной плоскости тяжелых атомов, хотя все параметры НМ практически не отличаются по энергии, значениям геометрических параметров и спектральным характеристикам [27]). Энергии диссоциации связи C-NO<sub>2</sub> рассчитывались по уравнению (1): (1) т.е. из энтальпий образования продуктов реакции и реагентов. Ранее возможность определения геометрических параметров НМ с использованием различных квантово-химических методов достаточно подробно изучалась в работах [27-29]. Учитывая это, наше основное внимание уделялось результатам, полученным на основе методов, появившихся в последние годы. На основе данных, представленных в табл. 1, 2 можно сделать вывод, что все использованные нами методы дают достаточно близкие, хорошо согласующиеся с экспериментом значения геометрических параметров. Наблюдаемые различия расчетных и экспериментальных значений в большинстве случаев находятся на уровне возможных ошибок эксперимента. Вместе с тем, можно отметить, что результаты, полученные методом B98, относительно лучше передают экспериментальные данные, чем методом B3LYP с тем же базисом. Следует также отметить, что увеличение размера базиса относительно больше влияет на значение геометрических параметров при использовании методов B98, CAM-B3LYP и wB97XD. Для метода B3LYP подобная тенденция не прослеживается. В табл. 3 приводятся результаты расчета энтальпий образования НМ, а также энтальпий образования радикалов,

образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO<sub>2</sub> (D(C-N)). В этой таблице также представлены оценки D(C-N), полученные с использованием различных квантово-химических методов. В табл. 4 приводятся абсолютные значения различий расчетных и экспериментальных данных. Анализ расчетных значений энтальпий образования показывает, что при использовании гибридного метода функционала плотности B3LYP в зависимости от используемого базиса энтальпия образования может изменяться почти на 10 ккал/моль. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании базисов 6-31G(d,p) и 6-31G(d',p). Расширенные базисы не приводят к улучшению результатов, а в ряде случаев только увеличивают различие экспериментальных и расчетных значений. С учетом полученных результатов при использовании методов B98 и CAM-B3LYP использовались базисы 6-31G(d,p) и 6-31G(d',p), а также более мощные базисы 6-31G(d'f,p') и 6-311++G(3df,3pd). Таблица 1 – Геометрические параметры нитрометана

| Метод                       | Длины связи (Å) | Углы (град.) | C-N   | C-H(1) | C-H(2) | C-H(3) | N-O(1) | N-O(2) | CNO(1) | CNO(2) | ONO |
|-----------------------------|-----------------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| B3LYP/6-31G(d,p)            | 1,499           | 1,088        | 1,092 | 1,088  | 1,227  | 1,227  | 117,02 | 117,02 | 125,93 |        |     |
| B3LYP/6-31G(d',p)           | 1,503           | 1,089        | 1,093 | 1,089  | 1,221  | 1,221  | 116,94 | 126,09 |        |        |     |
| B3LYP/6-31+G(2df,p)         | 1,499           | 1,088        | 1,092 | 1,088  | 1,222  | 1,222  | 117,24 | 117,13 | 125,62 |        |     |
| B3LYP/6-311++G(3df,3pd)     | 1,498           | 1,083        | 1,087 | 1,083  | 1,218  | 1,218  | 117,14 | 117,14 | 125,70 |        |     |
| B98/6-31G(d,p)              | 1,498           | 1,089        | 1,093 | 1,089  | 1,227  | 1,227  | 117,03 | 117,04 | 125,90 |        |     |
| B98/6-31G(d',p)             | 1,502           | 1,090        | 1,094 | 1,090  | 1,221  | 1,221  | 116,96 | 126,06 |        |        |     |
| B98/6-31G(d'f,p')           | 1,502           | 1,090        | 1,094 | 1,090  | 1,221  | 1,221  | 116,94 | 126,10 |        |        |     |
| B98/6-311++G(3df,3pd)       | 1,496           | 1,085        | 1,089 | 1,085  | 1,217  | 1,217  | 117,14 | 117,14 | 125,71 |        |     |
| CAM-B3LYP/6-31G(d,p)        | 1,488           | 1,087        | 1,090 | 1,087  | 1,219  | 1,219  | 117,10 | 117,10 | 125,77 |        |     |
| CAM-B3LYP/6-31G(d',p)       | 1,492           | 1,088        | 1,092 | 1,088  | 1,213  | 1,213  | 117,01 | 117,01 | 125,95 |        |     |
| CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')     | 1,492           | 1,088        | 1,092 | 1,088  | 1,213  | 1,213  | 116,98 | 116,98 | 126,00 |        |     |
| CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) | 1,487           | 1,083        | 1,086 | 1,083  | 1,210  | 1,210  | 117,21 | 117,21 | 125,57 |        |     |
| wB97XD/tzv                  | 1,490           | 1,086        | 1,086 | 1,083  | 1,257  | 1,256  | 117,40 | 118,30 | 124,30 |        |     |
| wB97XD/tzvp                 | 1,493           | 1,087        | 1,087 | 1,084  | 1,213  | 1,212  | 116,60 | 117,85 | 125,55 |        |     |
| wB97XD/qzvp                 | 1,486           | 1,087        | 1,087 | 1,083  | 1,253  | 1,252  | 117,31 | 118,30 | 124,39 |        |     |
| G3                          | 1,485           | 1,087        | 1,090 | 1,087  | 1,240  | 1,240  | 117,11 | 117,11 | 125,73 |        |     |
| G3B3                        | 1,499           | 1,091        | 1,091 | 1,088  | 1,227  | 1,226  | 116,39 | 117,67 | 125,94 |        |     |
| G4                          | 1,499           | 1,088        | 1,092 | 1,088  | 1,220  | 1,220  | 116,96 | 116,96 | 126,06 |        |     |
| Эксперимент                 | 1,489           | 1,089        | 1,089 | 1,089  | 1,224  | 1,224  | 117,35 | 117,35 | 125,30 |        |     |

Таблица 2 – Отличия расчетных и экспериментальных значений геометрических параметров нитрометана

| Метод                   | Длины связи (Å) | Ср. погрешн. | Углы (град.) | Ср. погрешн. | C-N   | C-H(1) | C-H(2) | C-H(3) | N-O(1) | N-O(2) | CNO(1) | CNO(2) | ONO |
|-------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|
| B3LYP/6-31G(d,p)        | 0,010           | 0,001        | 0,003        | 0,001        | 0,003 | 0,003  | 0,004  | 0,326  | 0,327  | 0,626  |        |        |     |
| B3LYP/6-31G(d',p)       | 0,014           | 0,000        | 0,004        | 0,000        | 0,003 | 0,003  | 0,004  | 0,410  | 0,410  |        |        |        |     |
| B3LYP/6-31+G(2df,p)     | 0,010           | 0,001        | 0,003        | 0,001        | 0,002 | 0,002  | 0,003  | 0,114  | 0,224  | 0,322  | 0,220  |        |     |
| B3LYP/6-311++G(3df,3pd) | 0,009           | 0,006        | 0,002        | 0,006        | 0,006 | 0,006  | 0,006  | 0,006  | 0,209  | 0,210  | 0,403  | 0,274  |     |
| B98/6-31G(d,p)          | 0,009           | 0,000        | 0,004        | 0,000        | 0,003 | 0,003  | 0,003  | 0,317  | 0,315  | 0,604  | 0,412  |        |     |
| B98/6-31G(d',p)         | 0,013           | 0,001        | 0,005        | 0,001        | 0,003 | 0,003  |        |        |        |        |        |        |     |

0,004 0,392 0,394 0,756 0,514 B98/6-31G(d'f,p') 0,013 0,001 0,005 0,001 0,003 0,003  
 0,004 0,412 0,415 0,795 0,541 B98/6-311++G(3df,3pd) 0,007 0,004 0,000 0,004  
 0,007 0,007 0,005 0,213 0,213 0,410 0,279 CAM-B3LYP/6-31G(d,p) 0,001 0,002 0,001  
 0,002 0,005 0,005 0,003 0,250 0,250 0,472 0,324 CAM-B3LYP/6-31G(d',p) 0,003 0,001  
 0,003 0,001 0,011 0,011 0,005 0,338 0,338 0,646 0,441 CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')  
 0,003 0,001 0,003 0,001 0,011 0,011 0,005 0,365 0,367 0,700 0,477 CAM-B3LYP/6-  
 311++G(3df,3pd) 0,002 0,006 0,003 0,006 0,014 0,014 0,008 0,141 0,142 0,266  
 0,183 wB97XD/tzv 0,001 0,003 0,003 0,006 0,033 0,032 0,013 0,051 0,946 0,997  
 0,665 wB97XD/tzvp 0,004 0,002 0,002 0,005 0,011 0,012 0,006 0,749 0,498 0,251  
 0,499 wB97XD/qzvp 0,003 0,002 0,002 0,006 0,029 0,028 0,012 0,043 0,951 0,907  
 0,634 G3 0,004 0,002 0,001 0,002 0,016 0,016 0,007 0,239 0,238 0,427 0,301 G3B3  
 0,010 0,002 0,002 0,001 0,003 0,002 0,003 0,960 0,323 0,638 0,640 G4 0,010 0,001  
 0,003 0,001 0,004 0,004 0,004 0,387 0,388 0,757 0,511 Средняя погрешность 0,007  
 0,002 0,003 0,003 0,009 0,009 0,006 0,329 0,386 0,598 0,438 По данным расчета,  
 оценки метода B98 несколько ближе, а метода CAM-B3LYP – хуже, чем оценки  
 B3LYP. Данные метода wB97XD очень сильно отличаются от экспериментальных  
 значений, во всех случаях превышая их. Относительно ближе к эксперименту в  
 этом случае результаты, полученные мс использованием более мощных базисов.  
 Лучше всего экспериментальные значения энтальпий образования НМ передают  
 неэмпирические многошаговые методы G3, G3B3 и G4. Несколько отличные  
 выводы могут быть сделаны при анализе расчетных значений энтальпий  
 образования радикалов. При использовании B3LYP наилучшее согласие с  
 экспериментом достигается при использовании базисов 6-31G(d), 6-311+G(d,p).  
 Весьма близки к экспериментальным значениям оценки всех использованных в  
 работе базисов с методом B98. В этом случае наилучшее согласие с  
 экспериментом наблюдается при использовании базиса 6-31G(d,p). Оценка  
 метода CAM-B3LYP во всех случаях завышает энтальпии образования метильного  
 радикала, которые на 2,6-3,9 ккал/моль ниже экспериментальных. При  
 использовании метода wB97XD расчетные оценки для метильного радикала  
 существенно превышают термодимические данные. Как и в случае энтальпий  
 образования нитрометана. При этом относительно лучшие результаты были  
 получены при использовании более мощных базисов. Если проанализировать  
 расчетные значения энтальпий образования NO<sub>2</sub>, то следует отметить, что  
 наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для метода B3LYP при  
 использовании базисов 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p).  
 Дальнейшее увеличение базиса не улучшает, а ухудшает согласие с  
 экспериментом. Аналогичная тенденция наблюдается и при использовании  
 методов B98 и CAM-B3LYP. Отметим, что относительно лучшее согласие с  
 экспериментом наблюдается для метода CAM-B3LYP. Как и в других  
 рассмотренных случаях, хуже всего расчет передает энтальпии образования  
 NO<sub>2</sub> при использовании метода wB97XD. Лучше всего соответствующие

энтальпии передают многошаговые методы G3, G3B3 и G4. Таблица 3 – Энтальпии образования нитрометана, радикалов, образующихся при разрыве связи C-N и D(C-N) (ккал/моль) Метод  $\Delta_f H_{0298} CH_3NO_2$   $\Delta_f H_{0298} CH_3$   $\Delta_f H_{0298} NO_2$  D(C-N) B3LYP/6-31G(d) -16,02 34,71 5,71 56,44 B3LYP/6-31G(d,p) -18,68 31,78 5,71 56,17 B3LYP/6-31G(d',p) -18,32 32,42 5,12 55,86 B3LYP/6-311G(d,p) -12,19 34,45 7,63 54,27 B3LYP/6-31+G(d,p) -14,42 32,16 9,18 55,76 B3LYP/6-311+G(d,p) -10,62 34,4 9,61 54,63 B3LYP/6-311++G(d,p) -10,49 34,58 9,61 54,68 B3LYP/6-31+G(2df,p) -20,81 31,88 3,4 56,09 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) -20,32 32,76 1,76 54,84 B98/6-31G(d,p) -17,43 34,91 6,51 58,85 B98/6-31G(d',p) -16,96 35,52 6,21 58,69 B98/6-31G(d'f,p') -19,32 34,97 4,14 58,43 B98/6-311++G(3df,3pd) -20,36 36,4 1,45 58,21 CAM-B3LYP/6-31G(d,p) -20,45 30,97 7,8 59,22 CAM-B3LYP/6-31G(d',p) -19,87 31,64 7,33 58,84 CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p') -22,45 31,06 5,06 58,57 CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) -22,51 32,27 3,31 58,09 wB97XD/tzv 47,7 44,22 65,26 61,78 wB97XD/tzvp -8,41 36,84 12,88 58,13 wB97XD/qzvp 44,8 43,99 62,65 61,84 wB97XD/sv 37,95 43,54 55,92 61,51 wB97XD/svp -22,14 36,1 2,04 60,28 G3 -17,41 34,08 8,45 59,94 G3B3 -18,12 34,38 7,83 60,33 G4 -18,84 34,61 7,33 60,78 Эксперимент -17,8 34,9 7,9 60,6

Выше мы отмечаем, что расчетные значения нитрометана и радикалов существенно отличаются в зависимости от используемого метода и базиса. Соответствующие различия в значительной степени нивелируются при расчете D(C-N). В самом деле, максимальное отличие расчетных оценок D(C-N), полученных разными методами не превышает 6,5 ккал/моль. Существенно при этом, что наименьшие значения D(C-N) в интервале от 54,3 ккал/моль до 56,2 ккал/моль дает метод B3LYP. Для всех других использованных методов различия в оценках не превышают 2,5 ккал/моль. Существенно при этом, что при использовании одного метода и разных базисов различие будет меньше. С учетом этих данных можно предположить, что в процессе расчета D(C-N) по уравнению (1) происходит частичная компенсация погрешностей в оценке энтальпий образования нитрометана и образующихся при его распаде радикалов. С учетом сказанного можно ожидать, что должна наблюдаться корреляционная зависимость в расчетных значениях энтальпий образования нитрометана и суммы энтальпий образования метильного радикала и NO<sub>2</sub>-группы. Результаты, представленные на рис. 1 показывают, что подобная зависимость действительно существует.

Таблица 4 – Отличия расчетных значений энтальпий образования нитрометана, радикалов, образующихся при разрыве связи C-N и D(C-N) от экспериментальных (ккал/моль) Метод  $\Delta_f H_{0298} CH_3NO_2$   $\Delta_f H_{0298} CH_3$   $\Delta_f H_{0298} NO_2$  D(C-N) B3LYP/6-31G(d) 1,78 0,19 2,19 4,16 B3LYP/6-31G(d,p) 0,88 3,12 2,19 4,43 B3LYP/6-31G(d',p) 0,52 2,48 2,78 4,74 B3LYP/6-311G(d,p) 5,61 0,45 0,27 6,33 B3LYP/6-31+G(d,p) 3,38 2,74 1,28 4,84 B3LYP/6-311+G(d,p) 7,18 0,5 1,71 5,97 B3LYP/6-311++G(d,p) 7,31 0,32 1,71 5,92 B3LYP/6-31+G(2df,p) 3,01 3,02 4,5 4,51 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 2,52 2,14 6,14 5,76 B98/6-31G(d,p) 0,37 0,01 1,39 1,75 B98/6-31G(d',p) 0,84 0,62 1,69 1,91 B98/6-31G(d'f,p') 1,52 0,07 3,76 2,17 B98/6-311++G(3df,3pd) 2,56 1,5 6,45

2,39 CAM-B3LYP/6-31G(d,p) 2,65 3,93 0,1 1,38 CAM-B3LYP/6-31G(d',p) 2,07 3,26 0,57  
 1,76 CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p') 4,65 3,84 2,84 2,03 CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)  
 4,71 2,63 4,59 2,51 wB97XD/tzv 65,5 9,32 57,36 1,18 wB97XD/tzvp 9,39 1,94 4,98  
 2,47 wB97XD/qzvp 62,6 9,09 54,75 1,24 wB97XD/sv 55,75 8,64 48,02 0,91  
 wB97XD/svp 4,34 1,2 5,86 0,32 G3 0,39 0,82 0,55 0,66 G3B3 0,32 0,52 0,07 0,27 G4  
 1,04 0,29 0,57 0,18 Средняя погрешность 10.04 2.51 8.65 2.79 Рис. 1 –

Корреляционная зависимость энтальпий образования нитрометана и суммы энтальпий образования метильного радикала и NO<sub>2</sub>-группы. Коэффициент корреляции 0,996 Результаты, представленные в данной работе, позволяют из группы наиболее широко применяемых для изучения нитросоединения методов определить наиболее надежные. При этом мы считаем важным отметить, что метод B3LYP, который применяется наиболее широко, не является наиболее надежным как при вычислении энтальпий образования нитроалканов и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO<sub>2</sub> так и в оценке барьеров реакций радикального распада. В дальнейшем мы предполагаем продолжить соответствующее изучение на примере других простейших нитроалканов.