

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 (например, [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: (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17) 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  $\sigma$ -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 ( $\Delta H_{\text{B3LYP}}$ ) в газовой фазе при 298K Рис. 2 - Зависимость экспериментальных величин энтальпий реакций (1-17) ( $\Delta H_{\text{эксп}}$ ) от теоретически рассчитанных методом WB97XD энтальпий ( $\Delta H_{\text{WB97XD}}$ ) в газовой фазе при 298K Между экспериментальными и теоретически вычисленными энтальпиями реакций (1-17) осуществляются следующие зависимости:  $\Delta H_{\text{B3LYP}} = 0.941 \cdot \Delta H_{\text{эксп}}$  ( $r$  0.997;  $s$  2.8);  $\Delta H_{\text{WB97XD}} = 1.087 \cdot \Delta H_{\text{эксп}}$  ( $r$  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 ( $\Delta S_{\text{B3LYP}}$ ) в газовой фазе при 298K Рис. 4 - Зависимость экспериментальных величин энтропий реакций (1-17) ( $\Delta H_{\text{Эксп.}}$ ) от теоретически рассчитанных методом WB97XD энтропий ( $\Delta S_{\text{WB97XD}}$ ) 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:  $\Delta S_{\text{B3LYP}} = 1.038 \cdot \Delta S_{\text{Эксп.}}$  ( $r$  0.998;  $s$  3.1);  $\Delta S_{\text{WB97XD}} = 1.028 \cdot \Delta S_{\text{Эксп.}}$  ( $r$  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.