

УДК 544.18:541.124:544.43:544.431.2

А. Г. Шамов, Е. В. Николаева, Г. М. Храпковский

КРИТЕРИИ ВЫБОРА КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ЧАСТЬ 2. АНАЛИЗ ТОЧНОСТИ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ И РАДИКАЛОВ, ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИЙ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ

Ключевые слова: теоретическое исследование, квантово-химические методы расчета, способ учета электронной корреляции, набор базисных функций, механизм химических реакций, энтальпии образования химических соединений, энергии диссоциации связей.

В статье рассмотрен пример выбора квантово-химического метода расчета для исследования механизма термодеструкции нитросоединений. Критерием выбора является точность передачи энтальпий образования химических соединений и энергий диссоциаций связей в молекулах. Методами функционала плотности (B3LYP, O3LYP, B98, CAM-B3LYP, wB97XD, TPSS, TPSSh, VSXC), теории возмущений (MP2, MP3, MP4SD, MP4SDQ, MP4SDTQ), связанных кластеров (QCISD, QCISD(T)), композитными методами (G1, G2, G3, G3B3, G4, CBS-QB3) и методом Хартри-Фока рассчитаны энтальпии образования простейших нитросоединений и образующихся при их распаде радикалов, оценены энергии диссоциации связи C-N в этих соединениях. Наименьшие ошибки в расчете энтальпий образования и D(C-N) получены композитными методами G3, G3B3 и G4 и методами функционала плотности B3LYP, TPSSh, wB97XD, B98 и CAM-B3LYP с различными наборами базисных функций. Для проверки получаемых методами функционала плотности результатов следует использовать неэмпирические методы связанных кластеров с большими наборами базисных функций.

Keywords: theoretical study, quantum-chemical computation methods, electronic correlation registration mode, set of basic functions, mechanism of chemical reactions, formation enthalpies of chemical compounds, bond dissociation energies.

The example of choice of quantum-chemical computation method was considered in this article. This method was used for the study of thermal destruction of nitrocompounds. The accuracy of transmission of formational enthalpies of chemical compounds and of bond dissociation energies is the choice criteria. Using the several methods: density functional (B3LYP, O3LYP, B98, CAM-B3LYP, wB97XD, TPSS, TPSSh, VSXC), theory of disturbances (MP2, MP3, MP4SD, MP4SDQ, MP4SDTQ), linked clusters (QCISD, QCISD(T)), composite (G1, G2, G3, G3B3, G4, CBS-QB3) and Hartree-Fock the formational enthalpies of the simplest nitrocompounds were computed. The C-N bond dissociation energies in these compounds were estimated. The minimum errors in computation of formational enthalpies and D(C-N) were obtained using composite methods G3, G3B3 and G4 and using density functional methods B3LYP, TPSSh, wB97XD, B98 and CAM-B3LYP with various sets of basic functions. The non-empiric methods of linked clusters with the large sets of basic functions must be used for the verification of results obtained using density functional methods.

При исследовании механизмов химических реакций одним из основных критериев выбора приоритетного канала их протекания является степень совпадения теоретических оценок барьеров элементарных стадий, приводящих к наблюдаемым продуктам, и экспериментальных значений энергии активации исследуемых процессов. Поэтому при выборе метода расчета вычисляются энтальпии образования, свободные энергии, энтропии и энергии диссоциации большого числа химических соединений близких к исследуемому классу. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными, что позволяет оценить возможную погрешность расчета [1-11].

При изучении термодеструкции нитрометана, согласно сказанному выше, необходимо рассчитать термодинамические характеристики всевозможных продуктов его распада, а также других нитросоединений различными неэмпирическими методами, методами функционала плотности и др. [1]. В табл. 1 и 2 приведены термодинамические характеристики и энергии диссоциаций связи CN (D(CN)) для некото-

рых молекул и радикалов, хотя нами изучено гораздо большее количество химических соединений [3,4]. Основной целью публикации данной серии статей мы считаем методику выбора теоретического метода исследования, а не рекомендацию читателям, какой именно метод выбрать. Хотя исследователи, которые интересуются данной проблемой, вполне могут опираться на наши результаты и выводы.

Расчет энтальпий образования, энергий Гиббса и энтропий молекул и радикалов [12] проводился по следующим формулам (1)-(3):

$$\Delta H_{f,298}^0 = \left(H_{f,298}^0 - \sum_i H_{f,298,i}^0 * n_i \right) * k + \sum_i \Delta H_{f,298,i}^T * n_i, \quad (1)$$

$$\Delta G_{f,298}^0 = \left(G_{f,298}^0 - \sum_i G_{f,298,i}^0 * n_i \right) * k + \sum_i \Delta G_{f,298,i}^T * n_i, \quad (2)$$

$$\Delta S = \frac{\left(\Delta H_{f,298}^0 - \sum_i \Delta H_{f,298,i}^T * n_i \right)}{298.15} * 1000 - \frac{\left(\Delta G_{f,298}^0 - \sum_i \Delta G_{f,298,i}^T * n_i \right)}{298.15} * 1000 + \sum_i S_i^T * n_i, \quad (3)$$

где $\Delta H_{f,298}^0$, $\Delta G_{f,298}^0$ и ΔS – энтальпия образования, энергия Гиббса и энтропия исследуемого соединения соответственно; $H_{f,298}^0$, $G_{f,298}^0$ – абсолютные энтальпии образования и энергия Гиббса исследуемого соединения, получаемые в программе Gaussian (в атомных единицах Hartree), соответственно; $H_{f,298,i}^0$, $G_{f,298,i}^0$ – абсолютные энтальпии образования и энергия Гиббса i -го атома, входящего в исследуемое соединение, получаемые в программе Gaussian (Hartree), соответственно; $\Delta H_{f,298,i}^T$, $\Delta G_{f,298,i}^T$ и ΔS_i^T – справочные данные по энтальпии образования, энергии Гиббса и энтропии i -го атома, входящего в исследуемое соединение (кДж/моль), соответственно; n_i – количество i -х атомов, входящих в исследуемое соединение; $k = 2625,42$ – коэффициент перевода Hartree в кДж/моль. Здесь и далее все термодинамические величины рассчитаны для нормальных условий.

В табл. 3 представлены отклонения термодинамических характеристик, рассчитанных с помощью методов квантовой химии, от экспериментально определенных. Кроме того, в ней приведены результаты ранжирования методов в зависимости от набранных баллов. Баллы расставлялись следующим образом. Если абсолютное отклонение (по модулю) энтальпии образования соединения (энергии диссоциации связи CN) теоретического расчета лежало в пределах 0-4 кДж/моль, метод получал 14 баллов. Если это отклонение составляло 4-8 кДж/моль, то 13 баллов; 8-12 кДж/моль – 12 баллов; 12-16 кДж/моль – 11 баллов; 16-20 кДж/моль – 10 баллов; 20-24 кДж/моль – 9 баллов; 24-28 кДж/моль – 8 баллов; 28-32 кДж/моль – 7 баллов; 32-36 кДж/моль – 6 баллов; 36-40 кДж/моль – 5 баллов; 40-44 кДж/моль – 4 балла; 44-48 кДж/моль – 3 балла; 48-52 кДж/моль – 2 балла; более 52 кДж/моль – 1 балл. Далее эти баллы суммировались по всем рассмотренным соединениям и располагались в порядке убывания.

Анализ полученных нами термодинамических характеристик соединений (табл. 1-3) показывает, что наиболее близкие к экспериментальным оценкам значения дают методы функционала плотности и, в частности, гибридный метод B3LYP [13,14] с базисными наборами 6-31G(d) и выше. Указанный базис является минимальным уровнем, на котором можно обсуждать какие-либо результаты. Он дает достаточно точные результаты расчета энтальпий образования и энтальпий реакций. Подобный вывод подтверждается и другими исследова-

телями, например, Райсом и его соавторами [15], рассчитавшими энтальпии образования около 50 соединений различных классов в различных агрегатных состояниях с использованием методики «атомного эквивалента» [16], хотя вычисленные ими значения несколько отличаются от полученных нами. Следует отметить, что использованный в работе [15] метод в явном виде не учитывает вклад нулевых колебаний и по этой причине малопригоден для оценки барьеров химических реакций, хотя и может представлять интерес при проведении термодинамических расчетов перспективных для синтеза структур. Максимальные погрешности термодинамических характеристик, полученных методом B3LYP с различными наборами базисных функций, лежат в пределах ± 12 -26 кДж/моль для алифатических и в пределах ± 20 -60 кДж/моль для ароматических нитросоединений. Эти ошибки не сильно превышают погрешности экспериментального определения энтальпий образования нитросоединений. При этом следует также учитывать, что термохимическое изучение ароматических нитросоединений связано с большими трудностями и экспериментальные данные, как это специально отмечается в литературе [17], не отличаются высокой точностью. Следовательно, результаты, получаемые методом B3LYP с различными базисными наборами можно считать достаточно надежными.

Проведенное изучение показывает, что достойной альтернативой функционалу B3LYP при расчете энтальпий образования и энергий диссоциации связи CN в ряду С-нитросоединений является применение гибридных полуэмпирических функционалов, включающих обменный функционал B98 [18], CAM-B3LYP [19] и wB97XD [20] с набором базисных функций 6-31+G(2df,p). Эти методы лучше других передают значения энтальпий образования и энергий диссоциации связи CN (табл. 1 и 2). В целом, метод wB97XD лучше передает значения энтальпий образования исходных соединений и радикалов, а метод B98 – значения $D(\text{CN})$ (табл. 3).

Из группы гибридных функционалов наилучшие результаты наблюдаются для метода O3LYP/6-31+G(2df,p) [21] и для полуэмпирического функционала VSXC [22], которые систематически занижают значения энтальпий образования исходных соединений и радикалов. Неэмпирический функционал TPSS/6-31+G(2df,p) [24,23] также показывает неудовлетворительные результаты (табл. 1-3). Вместе с тем, гибридный функционал TPSSh, использующий TPSS функционал, дает маленькие абсолютные ошибки (табл. 1-3) в определении значения энтальпий образования рассматриваемых соединений. Это согласуется с мнением Кертиса [24] о том, что данный метод пригоден для определения энтальпий образований неорганических соединений с небольшим числом атомов.

Ошибки определения термодинамических параметров неэмпирическими методами QCISD/6-31G(d) и QCISD(T)/6-31G(d) [25,26] намного выше, чем для гибридного метода B3LYP, но имеют систематический характер. Об этом свидетельствуют анализ значений энтропии и энергии диссоциации связи CN (табл. 1-3). Но, несмотря на значительные по-

грешности в абсолютных значениях термодинамических функций, методы QCISD и CCSD (CCSD(T)) могут давать достаточно надежные оценки барьеров активации реакций, которые вычисляются как разности энтальпии образования переходного состояния и исходного соединения. Надо отметить, что точность получаемых значений этими методами значительно возрастает при увеличении набора базисных функций. Кроме того использование метода CCSD(T) с достаточно большими наборами базисных функций позволяет получать результаты с экспериментальной точностью [27]. Однако их применение связано со значительными затратами машинного времени и требуют применение мощной вычислительной техники.

Методы теории возмущений Меллера-Плессе [28-32] значительно хуже передают значения как термодинамических характеристик, так энергии диссоциации (табл. 1-3), причем ошибки могут достигать порядка этих величин. Надо отметить, что расчет методом MP3 [30] с набором базисных функций 6-31G(d) дает большие ошибки в вычислении частот колебаний. Так, например, для радикала NO₂ отклонения низших частот колебания от 0 лежат далеко за пределами 20 см⁻¹ (максимальное отклонение

составляет -3100,1 см⁻¹). Очень большие ошибки наблюдаются и для низкочастотных колебаний, которые вносят вклад в колебательную статсумму. Поэтому вопрос доверия результатам, полученным этим методом, остается открытым.

Отличия в значениях термодинамических характеристик молекул и радикалов, полученными композитными методами G1, G2, G3, G4, G3B3 и CBS-QB3 [33-37], от экспериментальных данных лежат в пределах ±3-16 кДж/моль (табл. 1 и 2). При этом эти методы систематически завышают энергии диссоциации связи CN в нитрометане и других соединениях (табл. 2) [38].

Метод Хартри-Фока [39-41] с различными наборами базисных функций очень сильно завышают значения термодинамических характеристик молекул и радикалов (табл. 1-3). При этом энергии разрыва связи CN, например в нитрометане, почти в 1,5 раза меньше экспериментального значения D(CN) в этом соединении. Это связано с тем, что в методе Хартри-Фока не учитывается электронная корреляция.

Таблица 1 – Термодинамические характеристики (энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^0$ и энергия Гиббса ΔG_{298}^0 в кДж/моль, энтропия S_{298}^0 в Дж/моль·К) некоторых химических соединений^a

Соединение	Расчет				Эксперимент			
	$\Delta H_{f,298}^0$	ΔG_{298}^0	S_{298}^0	Метод	$\Delta H_{f,298}^0$	ΔG_{298}^0	S_{298}^0	Метод, [лит-ра]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CH ₃ •	145,2	142,6	204,5	B3LYP/6-31G(d)	133,6	136,2	193,0	[42]
	142,9	136,1	218,4	B3LYP/6-311G++(df,p)	140,1	-	194,1	ТД ⁰ ,
	137,1	130,3	218,4	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)				6000 К
	133,3	131,0	203,6	B3LYP/6-31+G(2df,p)				[43]
	144,1	141,7	203,9	B3LYP/CBSB7	142,3±4,2	-	-	[44]
	132,7	130,2	204,3	B3LYP/GTBas3	145,7±0,8	-	-	[43]
	119,1	116,7	204,0	O3LYP/6-31+G(2df,p)	141,8	-	-	[44]
	146,4	141,3	213,0	B98/6-31+G(2df,p)	<u>146,4</u>			[45]
	125,9	120,9	212,5	VSXC/6-31+G(2df,p)	146±0,6			[46]
	112,5	105,7	218,9	TPSS/6-31+G(2df,p)	146,9±0,8			[47]
	114,4	107,6	218,9	TPSSH/6-31+G(2df,p)				
	143,8	141,3	204,0	wB97XD/6-31+G(2df,p)				
	130,2	123,5	218,5	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	431,5	423,8	221,6	HF/6-31G(d)				
	425,5	422,8	204,6	HF/6-311++G(df,p)				
	420,7	415,3	213,9	HF/6-311++G(3df,3pd)				
	270,2	263,1	219,7	QCISD(T)/6-31G(d)				
	273,3	270,6	204,8	QCISD/6-31G(d)				
	320,6	317,9	204,8	MP2/3-21G				
	278,7	275,9	205,1	MP2/6-31G(d)				
	278,7	276,0	205,1	MP2(FC)/6-31G(d)				
	205,4	198,5	219,0	MP2/6-311++G(df,p)				
	280,9	278,2	204,9	MP3/6-31G(d)				
	193,3	190,8	204,1	MP3/6-311++G(df,p)				
	273,7	271,0	204,8	MP4DQ/6-31G(d)				
	272,3	269,7	204,8	MP4SDQ/6-31G(d)				
	269,2	266,5	205,0	MP4SDTQ/6-31G(d)				
	154,8	151,3	207,7	G1 [38]				
	149,3	145,7	207,7	G2 [38]				
	142,6	139,0	207,7	G3 [38]				
	143,8	141,1	204,8	G3B3 [38]				

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	144,8	142,2	204,4	G4				
	148,8	146,4	203,9	CBS-QB3				
NO ₂ [*]	23,0	36,7	257,1	B3LYP/6-31G(d)	33,2	52,0	240,0	[42]
	28,0	41,8	256,7	B3LYP/6-311G++(df,p)	33,5	52,3	240,0	ТД ⁶ ,
	6,4	18,5	262,5	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [38]				6000K
	13,3	27,1	256,8	B3LYP/6-31+G(2df,p)				[42]
	31,0	44,8	256,8	B3LYP/CBSB7	33,1	51,2	239,9	[42]
	-1,6	12,2	256,9	B3LYP/GTBas3	33,1±0,8	-	-	[43]
	-8,6	5,2	256,8	O3LYP/6-31+G(2df,p)	33,2	-	-	[43]
	11,8	25,6	256,9	B98/6-31+G(2df,p)	32,8	-	-	[44]
	3,5	17,3	257,1	VSXC/6-31+G(2df,p)	33,5	-	-	[48]
	-24,2	-10,6	257,3	TPSS/6-31+G(2df,p)	<u>33,1</u>	-	-	[46,47]
	27,5	41,3	257,0	TPSSh/6-31+G(2df,p)				
	17,2	31,1	256,6	wB97XD/6-31+G(2df,p)				
	20,4	34,2	256,6	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	782,5	796,6	255,7	HF/6-31G(d)				
	764,6	777,1	261,1	HF/6-311++G(df,p)				
	735,7	748,2	261,1	HF/6-311++G(3df,3pd)				
	171,1	183,0	263,2	QCISD(T)/6-31G(d)				
	224,1	237,7	257,2	QCISD/6-31G(d)				
	394,7	407,9	258,8	MP2/3-21G				
	87,3	100,9	257,4	MP2/6-31G(d)				
	87,3	100,9	257,4	MP2(FC)/6-31G(d)				
	23,5	37,3	256,9	MP2/6-311++G(df,p)				
	191,8	205,8	256,2	MP3/6-311++G(df,p)				
	355,8	369,6	256,9	MP3/6-31G(d)				
	337,5	351,6	255,6	MP4DQ/6-31G(d)				
	221,6	235,0	258,1	MP4SDQ/6-31G(d)				
	135,4	148,9	258,0	MP4SDTQ/6-31G(d)				
	33,0	45,3	261,8	G1 [38]				
	25,3	37,3	261,8	G2 [38]				
	34,4	46,8	261,8	G3 [38]				
	31,9	43,8	263,0	G3B3 [38]				
	29,8	43,5	257,0	G4				
	25,3	37,4	262,6	CBS-QB3				
CH ₃ NO ₂	-67,9	-14,0	318,2	B3LYP/6-31G(d)	-72,7	-6,9	274,8	[42]
	-57,2	-3,5	319,1	B3LYP/6-311G++(df,p)	-74,7	-	-	[43]
	-86,0	-32,1	318,1	B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [38]]	-74,3	-	-	[44]
	-85,5	-31,9	319,2	B3LYP/6-31+G(2df,p)	-80,8	-	-	[48]
	-51,9	2,7	315,6	B3LYP/CBSB7	-74,5	-	-	[49]
	-102,1	-48,2	318,2	B3LYP/GTBas3	<u>-74,5</u>	-	-	[50]
	-112,5	-59,3	320,5	O3LYP/6-31+G(2df,p)				
	-87,2	-32,2	314,4	B98/6-31+G(2df,p)				
	-90,5	-36,9	319,0	VSXC/6-31+G(2df,p)				
	-134,1	-79,4	315,6	TPSS/6-31+G(2df,p)				
	-83,3	-30,9	322,9	TPSSh/6-31+G(2df,p)				
	-91,4	-37,0	316,5	wB97XD/6-31+G(2df,p)				
	-95,3	-42,4	321,5	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	1054,0	1108,7	317,9	HF/6-31G(d)				
	1036,1	1091,5	313,2	HF/6-311++G(df,p)				
	1000,5	1056,1	312,6	HF/6-311++G(3df,3pd)				
	268,4	322,3	318,0	QCISD/6-31G(d)				
	205,4	256,1	329,1	QCISD(T)/6-31G(d)				
	505,8	559,1	320,1	MP2/3-21G				
	116,9	171,6	315,3	MP2/6-31G(d)				
	116,9	171,7	315,3	MP2(FC)/6-31G(d)				
	-37,3	18,3	312,7	MP2/6-311++G(df,p)				
	301,1	363,0	291,4	MP3/6-31G(d)				
	158,1	215,2	307,4	MP3/6-311++G(df,p)				
	287,3	341,1	318,6	MP4DQ/6-31G(d)				
	223,3	277,4	317,7	MP4SDQ/6-31G(d)				
	241,1	297,5	309,8	MP4SDTQ/6-31G(d)				
-76,5	-22,8	318,8	G1 [38]					
-89,5	-35,8	318,8	G2 [38]					
-73,8	-20,1	318,8	G3 [38]					
-76,8	-24,3	322,9	G3B3 [38]					

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₆ H ₅ NO ₂	-77,3	-24,4	321,3	G4				
	-83,2	-28,7	316,1	CBS-QB3				
	92,0	154,6	419,9	B3LYP/6-31G(d)	64,8	-	-	[42]
	125,6	188,9	417,7	B3LYP/6-311G++(df,p)	68,5±0,7	-	-	[45]
	82,5	144,7	421,2	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	62,8			[3]
	103,5	165,9	420,9	B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	134,9	198,7	416,1	B3LYP/CBSB7				
	35,5	99,9	413,9	B3LYP/GTBas3				
	59,9	121,3	424,0	O3LYP/6-31+G(2df,p)				
	77,4	139,7	421,0	B98/6-31+G(2df,p)				
	19,5	81,9	420,9	VSXC/6-31+G(2df,p)				
	10,6	72,2	423,4	TPSS/6-31+G(2df,p)				
	84,8	146,8	421,9	TPSSH/6-31+G(2df,p)				
	68,0	130,6	420,2	wB97XD/6-31+G(2df,p)				
	70,1	132,7	419,7	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	2265,6	2331,6	408,5	HF/6-31G(d)				
	2253,5	2318,7	411,0	HF/6-311++G(df,p)				
	2205,8	2271,8	408,6	HF/6-311++G(3df,3pd)				
	1046,7	1110,7	415,1	MP2/3-21G				
	364,2	426,1	422,2	MP2/6-31G(d)				
	364,2	425,9	423,0	MP2(FC)/6-31G(d)				
	750,6	813,6	418,4	MP3/6-31G(d)				
	742,6	805,5	418,7	MP4DQ/6-31G(d)				
	693,1	756,3	417,7	MP4SDQ/6-31G(d)				
	65,9	129,3	417,4	G1				
	64,8	128,1	417,4	G2				
	62,7	126,0	417,4	G3				
	59,8	123,1	417,5	G3B3				
	59,0	123,1	415,0	G4				
	55,4	118,9	416,8	CBS-QB3				
C ₆ H ₅ •	361,6	355,2	348,5	B3LYP/6-31G(d)	339±8	-	-	[47]
	376,6	370,2	348,5	B3LYP/6-311G++(df,p)				
	355,7	349,3	348,4	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)				
	374,4	367,9	348,6	B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	385,1	378,6	348,5	B3LYP/CBSB7				
	328,8	324,1	342,7	B3LYP/GTBas3				
	335,2	328,5	349,3	O3LYP/6-31+G(2df,p)				
	360,9	354,3	348,9	B98/6-31+G(2df,p)				
	307,1	300,1	350,0	VSXC/6-31+G(2df,p)				
	307,5	300,6	349,8	TPSS/6-31+G(2df,p)				
	334,3	327,6	349,0	TPSSH/6-31+G(2df,p)				
	356,6	350,3	348,2	wB97XD/6-31+G(2df,p)				
	350,0	343,7	347,9	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)				
	1667,3	1662,9	341,5	HF/6-31G(d)				
	1669,8	1663,8	347,0	HF/6-311++G(df,p)				
	1652,5	1646,4	347,2	HF/6-311++G(3df,3pd)				
	801,7	797,0	342,4	QCISD/6-31G(d)				
	1045,7	1042,4	337,9	MP2/3-21G				
	697,0	693,6	338,2	MP2/6-31G(d)				
	697,0	693,6	338,2	MP2(FC)/6-31G(d)				
	474,3	470,8	338,5	MP2/6-311++G(df,p)				
	857,6	853,9	339,3	MP3/6-31G(d)				
	590,1	586,2	340,0	MP3/6-311++G(df,p)				
	853,4	849,6	339,6	MP4DQ/6-31G(d)				
	823,2	819,2	340,0	MP4SDQ/6-31G(d)				
	751,8	746,2	345,4	MP4STDQ/6-31G(d)				
	374,7	368,7	346,8	G1				
	378,0	372,1	346,8	G2				
	348,7	342,7	346,8	G3				
	347,5	340,5	350,4	G3B3				
	338,8	332,1	349,2	G4				
	355,7	349,0	349,0	CBS-QB3				

Примечания: ^{a)} в таблице подчеркнуты экспериментальные значения энтальпий образования соединений, с которыми проводили сравнения расчетных данных; ^{b)} ТД – термодинамический расчет.

Таблица 2 – Энергии диссоциации связи CN некоторых С-нитросоединений

Соединение	$D(\text{C-N})_{298}$, кДж/моль	Метод	$D(\text{C-N})_{\text{эксп}}$, кДж/моль	Условия, [литература]
CH_3NO_2	236,1	B3LYP/6-31G(d)	<u>227,5</u>	360-390K [17, 51]
	228,0	B3LYP/6-311G++(df,p)	245,1	620-1200K [17, 51]
	229,5	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	230,1	[51]
	232,1	B3LYP/6-31+G(2df,p)	272,0	Электрон.удар [52]
	227,0	B3LYP/CBSB7		
	233,2	B3LYP/GTbas3		
	223,0	O3LYP/6-31+G(2df,p)		
	245,5	B98/6-31+G(2df,p)		
	219,3	VSXC/6-31+G(2df,p)		
	222,4	TPSS/6-31+G(2df,p)		
	225,3	TPSSH/6-31+G(2df,p)		
	252,3	wB97XD/6-31+G(2df,p)		
	245,9	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)		
	159,2	HF/6-31G(d)		
	153,9	HF/6-311++G(df,p)		
	155,9	HF/6-311++G(3df,3pd)		
	209,5	MP2/3-21G		
	246,6	MP2(FC)/6-31G(d)		
	249,1	MP2/6-31G(d)		
	263,7	MP2(FC)/6-311++G(df,p)		
	259,4	MP3/6-31G(d)		
	227,0	MP3/6-311++G(df,p)		
	323,9	MP4DQ/6-31G(d)		
	237,3	MP4SDQ/6-31G(d)		
	163,5	MP4SDTQ/6-31G(d)		
	228,9	QCISD/6-31G(d)		
	235,9	QCISD(T)/6-31G(d)		
	264,3	G1		
	263,7	G2		
	250,8	G3		
	252,5	G3B3		
	257,3	CBS-QB3		
	251,8	G4		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	292,6	B3LYP/6-31G(d)	<u>291,6</u>	708-778K [17, 51]
	279,0	B3LYP/6-311G++(df,p)		
	279,7	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		
	284,2	B3LYP/6-31+G(2df,p)		
	281,1	B3LYP/CBSB7		
	291,8	B3LYP/GTbas3		
	266,7	O3LYP/6-31+G(2df,p)		
	295,3	B98/6-31+G(2df,p)		
	291,1	VSXC/6-31+G(2df,p)		
	272,6	TPSS/6-31+G(2df,p)		
	277,0	TPSSH/6-31+G(2df,p)		
	305,8	wB97XD/6-31+G(2df,p)		
	300,3	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)		
	184,1	HF/6-31G(d)		
	180,9	HF/6-311++G(df,p)		
	182,3	HF/6-311++G(3df,3pd)		
	393,7	MP2/3-21G		
	420,1	MP2(FC)/6-31G(d)		
	420,1	MP2/6-31G(d)		
	462,9	MP3/6-31G(d)		
	448,3	MP4DQ/6-31G(d)		
	351,7	MP4SDQ/6-31G(d)		
	341,8	G1		
	338,3	G2		
	320,4	G3		
	319,6	G3B3		
	325,6	CBS-QB3		
	309,5	G4		

Таблица 3 – Отклонения расчетных значения энтальпий образования и энергий диссоциации связи CN (Δ = расч. – эксп.) некоторых химических соединений. Результаты ранжирования квантово-химических методов по точности передачи данных^a

Метод	CH ₃ [•]		NO ₂ [•]		C ₆ H ₅ [•]		CH ₃ NO ₂		C ₆ H ₅ NO ₂		Сумма баллов за передачу энтальпии образования	D(CN) (CH ₃ NO ₂)		D(CN) (C ₆ H ₅ NO ₂)		Сумма баллов за передачу энергий диссоциации	Общая сумма баллов
	Δ	балл	Δ	балл	Δ	балл	Δ	балл	Δ	балл		Δ	балл	Δ	балл		
G4	-1,6	14	-3,3	14	-0,2	14	-2,8	14	-5,8	13	69	24,3	8	17,9	10	18	87
G3	-3,8	14	1,3	14	9,7	12	0,7	14	-2,1	14	68	23,3	9	28,8	7	16	84
G3B3	-2,6	14	-1,2	14	8,5	12	-2,3	14	-5	13	67	25	8	28	8	16	83
B3LYP/6-31G(d)	-1,2	14	-10,1	12	22,6	9	6,6	13	27,2	8	56	8,6	12	1	14	26	82
TPSSH/6-31+G(2df,p)	-31,9	7	-5,6	13	-4,7	13	-8,8	12	20	10	55	-2,2	14	-14,6	11	25	80
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-9,3	12	-26,7	8	16,7	10	-11,5	12	17,7	10	52	2	14	-11,9	12	26	78
wB97XD/6-31+G(2df,p)	-2,6	14	-15,9	11	17,6	10	-16,9	10	3,2	14	59	24,8	8	14,2	11	19	78
B98/6-31+G(2df,p)	0	14	-21,3	9	21,9	9	-12,7	11	12,6	11	54	18	10	3,7	14	24	78
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	-16,2	10	-12,7	11	11	12	-20,8	9	5,3	13	55	18,4	10	8,7	12	22	77
B3LYP/GTbas3	-13,7	11	-34,7	6	-10,2	12	-27,6	8	-19,3	10	47	5,7	13	0,2	14	27	74
CBS-QB3	2,4	14	-7,8	13	16,7	10	-8,7	12	-9,4	12	61	29,8	7	34	6	13	74
B3LYP/6-31+G(2df,p)	-13,1	11	-19,8	10	35,4	6	-11	12	38,7	5	44	4,6	13	-7,4	13	26	70
B3LYP/6-311++G(df,p)	-3,5	14	-5,1	13	37,6	5	17,3	10	60,8	1	43	0,5	14	-12,6	11	25	68
B3LYP/CBSB7	-2,3	14	-2,1	14	46,1	3	22,6	9	70,1	1	41	-0,5	14	-10,5	12	26	67
G1	8,4	12	-0,1	14	35,7	6	-2	14	1,1	14	60	36,8	5	50,2	2	7	67
G2	2,9	14	-7,8	13	39	5	-15	11	0	14	57	36,2	5	46,7	3	8	65
O3LYP/6-31+G(2df,p)	-27,3	8	-41,7	4	-3,8	14	-38	5	-4,9	13	44	-4,5	13	-24,9	8	21	65
VSXC/6-31+G(2df,p)	-20,5	9	-29,6	7	-31,9	7	-16	11	-45,3	3	37	-8,2	12	-0,5	14	26	63
TPSS/6-31+G(2df,p)	-33,9	6	-57,3	1	-31,5	7	-59,6	1	-54,2	1	16	-5,1	13	-19	10	23	39
MP2/6-311++G(df,p)	59	1	-9,6	12	135,3	1	37,2	5	-64,8	0	19	36,2	5	-291,6	0	5	24
MP3/6-311++G(df,p)	46,9	3	158,7	1	251,1	1	232,6	1	-64,8	0	6	-0,5	14	-291,6	0	14	20
MP4SDQ/6-31G(d)	125,9	1	188,5	1	484,2	1	297,8	1	628,3	1	5	9,8	12	60,1	1	13	18
QCISD/6-31G(d)	126,9	1	191	1	462,7	1	342,9	1	-64,8	0	4	1,4	14	-291,6	0	14	18
MP2(FC)/6-31G(d)	132,3	1	54,2	1	358	1	191,4	1	299,4	1	5	19,1	10	128,5	1	11	16
MP2/3-21G	174,2	1	361,6	1	706,7	1	580,3	1	981,9	1	5	-18	10	102,1	1	11	16
MP2/6-31G(d)	132,3	1	54,2	1	358	1	191,4	1	299,4	1	5	21,6	9	128,5	1	10	15
QCISD(T)/6-31G(d)	123,8	1	138	1	0	0	279,9	1	-64,8	0	3	8,4	12	-291,6	0	12	15
MP3/6-31G(d)	134,5	1	322,7	1	518,6	1	375,6	1	685,8	1	5	31,9	7	171,3	1	8	13
HF/6-311++G(3df,3pd)	274,3	1	702,6	1	1313,5	1	1075	1	2141	1	5	-71,6	1	-109,3	1	2	7
HF/6-311++G(df,p)	279,1	1	731,5	1	1330,8	1	1110,6	1	2188,7	1	5	-73,6	1	-110,7	1	2	7
HF/6-31G(d)	285,1	1	749,4	1	1328,3	1	1128,5	1	2200,8	1	5	-68,3	1	-107,5	1	2	7
MP4DQ/6-31G(d)	127,3	1	304,4	1	514,4	1	361,8	1	677,8	1	5	96,4	1	156,7	1	2	7
MP4SDTQ/6-31G(d)	122,8	1	102,3	1	0	0	315,6	1	-64,8	0	3	-64	1	-291,6	0	1	4

Примечания: ^a) 0 баллов в табл. означает, что расчет по каким-то (в основном техническим) причинам не завершен. Однако это не меняет общей картины и выводов, приведенных в тексте, т.к. при добавлении даже максимально возможных баллов общая сумма для методов с 0 будет меньше, чем для методов, дающих наилучший результат

В представленном анализе результатов различных квантово-химических методов отсутствуют результаты, полученные на основе CASSCF [53-55], представляющих собой комбинацию расчетов SCF с точным учетом конфигурационного взаимодействия для заданного поднабора орбиталей («активное пространство» определяется числом орбиталей (m) и количеством электронов на них (n) – (m×n)), хотя нами и проводились подобные расчеты. Однако процесс исследования этими методами с ростом числа используемых в расчете электронов и орбиталей протекает достаточно медленно, имеют место осцилляции, поэтому проведение подобных расчетов представляет достаточно длительную и трудоемкую про-

цедуру. Основываясь на нашем опыте теоретических исследований, можем сказать, что для реакций распада нитросоединений методы CASSCF дают несколько большие значения энергий активации по сравнению с оценками B3LYP с различным набором базисных функций [56,57]. При этом геометрические параметры структур изученных соединений, полученные последними двумя методами, близки друг к другу.

Таким образом, опираясь на рассмотренный материал по термодинамическим характеристикам, можно сделать вывод, что для исследования механизма термического газофазного распада простейших С-нитросоединений (нитрометанов, нитроалкенов, нитроаренов) достаточно надежные результаты,

вероятно, будут давать расчет методами функционала плотности и, в частности, B3LYP, wB97XD и CAM-B3LYP, с различными наборами базисных функций. При этом наиболее важные и интересные результаты и выводы следует подвергать проверке, например, неэмпирическим методом QCISD(T), но с большими наборами базисных функций [8].

Вывод, однако, носит предварительный характер, т.к. в настоящей статье рассматривается только малое число молекул и радикалов. Кроме того, в данной публикации не обсуждается проблема накопления ошибок при увеличении размера химических соединений и ростом числа функциональных групп в молекулах, на которую обращают внимание в своих публикациях Кертис и его соавторы [24]. Эти и другие немаловажные критерии выбора метода расчета [8] будут рассмотрены в последующих статьях серии.

Литература

1. А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, Г.А. Шамо́в, В сб. ст. IV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Вып. IV. Т.3, Йошкар-Ола-Казань-Москва, 1998. С.183-187.
2. Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, Х.Э. Харлампи́ди, ЖОХ, 72, 5, 802-813 (2002).
3. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Успехи химии, 78, 10, 980-1021 (2009).
4. Е.В. Николаева. Дис. канд. хим. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2002. 203 с.
5. Е.В. Николаева, Вестник Казанского технол. ун-та., № 9, 68-73 (2010).
6. Д.В. Чачков. Дис. канд. хим. наук, Казанский гос. технол. ун-т, Казань, 2005. 206 с.
7. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, Вестник Казанского технол. ун-та., №2, 36-43 (2003).
8. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, Вестник Казанского технол. ун-та. № 24, 12-20 (2011).
9. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Журнал общей химии, 74, 6, 983-996 (2004).
10. Е.А. Masilov, E.V. Nikolaeva, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, Mendelev's Communications, N17, 359-361 (2007).
11. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, ЖПРХ, 82, 10, 1587 – 1608 (2009).
12. J.W. Ochterski [http://gaussian.com].
13. A.D. Becke, Phys. Rev. A., 38, 3098-3100 (1988).
14. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B., 37, 785-789 (1988).
15. B.M. Rise, S.V. Pai, J. Hare, Combustion and Flame, 188, 445-458 (1999).
16. S.J. Mole, X. Zhou, R. Liu, J. Phys. Chem., 100, 14665-14671 (1996).
17. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, Наука, Москва, 1996. 223 с.
18. H.L. Schmider, A.D. Becke, J. Chem. Phys., 108, 9624-9631 (1998).
19. T. Yanai, D.P. Tew, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett., 393, 51-57 (2004).
20. J.-D. Chai, M. Head-Gordon // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 6615-6620.
21. A.J. Cohen, N.C. Handy, Mol. Phys., 99, 607-615 (2001).
22. T. Van Voorhis, G. E. Scuseria, J. Chem. Phys., 109, 400-410 (1998).
23. J.M. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Phys. Rev. Lett., 91, 146401-146404 (2003).
24. L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, J. Chem. Phys., 123, 124107 (2005).
25. J. Gauss, D. Cremer, Chem. Phys. Lett., 150, 280-286 (1988).
26. J. Gauss, Chem. Phys. Lett., 163, 549-554 (1989).
27. G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys., 90, 3700-3703 (1989).
28. M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, Them. Phys. Lett., 220, 122-128 (1994).
29. M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople, Chem. Phys. Lett., 166, 275-280 (1990).
30. J.A. Pople, J.S. Binkley, R. Seeger, Int. J. Quantum Chem., Suppl. Y-10, 1-19 (1976).
31. K. Raghavachari, J.A. Pople, Int. J. Quantum Chem., 14, 91-100 (1978).
32. G.W. Trucks, J.D. Watts, E.A. Salter, R.J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., 153, 490-495 (1988).
33. L.A. Curtiss, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 93, 2537-2545 (1990).
34. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 94, 7221-7230 (1991).
35. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 109, 7764-7776 (1998).
36. A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, J. Chem. Phys., 110, 7650-7657, (1999).
37. J.A. Montgomery Jr., M.J. Frisch, J.W. Ochterski, G.A. Petersson, J. Chem. Phys., 110, 2822-2827 (1999).
38. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, XVII Международной конференции по химической термодинамике в России. RCCT 2009. (Казань, Россия, Июнь 29 – Июль 3, 2009). Тез. докл. Казань, 2009.
39. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69-89 (1951).
40. J.A. Pople, R.K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571-572 (1954).
41. R. McWeeny, G. Dierksen, J. Chem. Phys., 49, 4852-4856 (1968).
42. М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Химия, Москва, 1968. 470 с.
43. К.С. Краснов, Н.В. Филипенко, В.А. Бобкова, Молекулярные постоянные неорганических соединений. Химия, Ленинград, 1979. 448 с.
44. T. Glenwinkel-Meyer, F.F. Crim, J. Mol. Struct. (Theorchem), 337, 209-224 (1995).
45. NIST Standard Reference Database: [http://webbook.nist.gov/chemistry].
46. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин, Термохимия органических свободных радикалов. Наука, Москва, 2001. 304 с.
47. W. Tsang, J.A. Martinho Simoes, A. Greenberg, J.F. Liebman eds., Heats of Formation of Organic Free Radicals by Kinetic Methods in Energetics of Organic Free Radicals. Blackie Academic and Professional, London, 1996, P. 22-58.
48. Ю.А. Лебедев, Е.А. Мирошников, Ю.К. Кнобель. Термохимия нитросоединений. Наука, Москва, 1970. 165 с.
49. D. Habibollahzadeh, M.E. Grize, M.C. Concha, J.S. Murray, P. Politzer, J. Comp. Chem., 16, 5, 654-658 (1995).
50. J.P. McCullough, D.W. Scott, R.E. Pennington, I.A. Hosseinlopp, G. Waddington, J. Am. Chem. Soc., 76, 4791-4796 (1954).
51. Г.М. Назин, Г.Б. Манелис, Успехи химии, 63, 4, 327-337, (1994).
52. Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.И. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.А. Потапов, Ю.С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Наука, Москва, 1974. 351 с.
53. D. Hegarty, M.A. Robb, Mol. Phys., 38, 1795-1812 (1979).
54. R.H.A. Eade, M.A. Robb, Chem. Phys. Lett., 83, 362-368 (1981).

55. M.J. Frisch, I.N. Ragazos, M.A. Robb, H.B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.*, **189**, 524-528 (1992).
56. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Г.А. Шамов, В.А. Шляпочников, *Изв. АН. Сер. хим.*, № 6, 913-917 (2001).

57. G.M. Khrapkovskii, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *IV Seminar "New trends in research of energetic materials" in Czech Republic* (Pardubice, Czech Republic, April 11-12, 2001). Pardubice, 2001. P.17-22.

© **А. Г. Шамов** – нач. отделения информатизации КНИТУ, shamov@kstu.ru; **Е. В. Николаева** – к.х.н., доц. каф. катализа КНИТУ, katrin@kstu.ru; **Г. М. Храпковский** – д-р хим. наук, проф. каф. катализа КНИТУ, khrapkovski@kstu.ru.