

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 некоторых 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): (1) (2) (3) где  $H_f$  и  $G_f$  – энтальпия образования, энергия Гиббса и энтропия исследуемого соединения соответственно;  $H_{f,i}$  – абсолютные энтальпия образования и энергия Гиббса исследуемого соединения, получаемые в программе Gaussian (в атомных единицах Hartree), соответственно;  $H_{f,i}$  – абсолютные энтальпия образования и энергия Гиббса  $i$ -го атома, входящего в исследуемое соединение, получаемые в программе Gaussian (Hartree), соответственно;  $S_i$  и  $G_i$  – справочные данные по энтальпии образования, энергии Гиббса и энтропии  $i$ -ого атома, входящего в исследуемое соединение (кДж/моль), соответственно;  $n$  – количество  $i$ -х атомов, входящих в исследуемое соединение;  $k$  – 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 абсолютные 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, метод получал 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 исследователями, 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  $\pm 12$ -26 кДж/моль для алифатических и в пределах  $\pm 20$ -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 C-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(CN) (табл. 3). Из группы гибридных функционалов наихудшие 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 погрешности 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 NO<sub>2</sub> отклонения низших частот колебания от 0 лежат далеко за пределами 20 см<sup>-1</sup> (максимальное отклонение составляет -3100,1 см<sup>-1</sup>). 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 DHf,2980 и энергия Гиббса DG2980 в кДж/моль, энтропия S2980 в Дж/моль×К) некоторых химических соединений

Соединение	Расчет	Эксперимент	DHf,2980	DG2980	S2980	Метод
CH <sub>3</sub>	145,2	142,6	204,5			
B3LYP/6-31G(d)	133,6	136,2	193,0	[42]	142,9	136,1
B3LYP/6-311G++(df,p)	140,1	194,1	ТДб	137,1	130,3	218,4
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	6000 K	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)	146,4	[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 <sub>2</sub>	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	ТДб	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)	33,1	- - [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 <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>
	-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	-74,5	- - [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 MP4STDQ/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 -77,3 -24,4 321,3 G4 -83,2 -28,7 316,1 CBS-QB3 C6H5NO2 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 C6H5· 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: а) в таблице подчеркнуты экспериментальные  
 значения энтальпий образования соединений, с которыми проводили сравнения  
 расчетных данных; б) ТД - термодинамический расчет. Таблица 2 - Энергии  
 диссоциации связи CN некоторых С-нитросоединений Соединение D(C-N)298,

кДж/моль Метод D(C-N)эксп, кДж/моль Условия, [литература] CH3NO2 236,1  
 B3LYP/6-31G(d) 227,5 360-390K [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 C6H5NO2 292,6 B3LYP/6-31G(d) 291,6 708-778K [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 (D = расч. – эксп.) некоторых  
 химических соединений. Результаты ранжирования квантово-химических  
 методов по точности передачи данных Метод CH3· NO2· C6H5· CH3NO2 C6H5NO2  
 Сумма баллов за передачу энтальпии образования D(CN) (CH3NO2) D(CN)  
 (C6H5NO2) Сумма баллов за передачу энергий диссоциации Общая сумма баллов  
 D 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 0 279,9 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  
 315,6 1 -64,8 0 3 -64 1 -291,6 0 1 4

Примечания: а) 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 процедуру. 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.