

В работе [1] были приведены результаты изучения молекулярной структуры, а также расчета энтальпии образования нитрометана и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂ в этой молекуле. Полученные данные были использованы для оценки энергии диссоциации связи C-NO₂ ($D(C-N)$). В данном сообщении мы приводим аналогичные данные для нитроэтана (НЭ). При этом основное внимание, как и в работе [1], уделяется изучению возможностей наиболее часто применяемым для исследования строения и реакционной способности нитросоединений методам функционала плотности [2-15], в том числе и усовершенствованных вариантов этих методов, появившихся в последние годы [16-20]. Кроме того, мы приводим также и данные, полученные с использованием наиболее мощных неэмпирических методов, которые также используются для изучения механизма термического распада нитросоединений [21-25]. Приводимые результаты были получены в большинстве случаев с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian 09 [26]. В отдельных случаях, которые специально оговариваются, был использован Gaussian 03 [27]. Оценка энтальпий образования нитроэтана, этильного радикала и NO₂ проводилась из полных электронных энергий стандартными методами [28, 29]. Энергии диссоциации рассчитывались из энтальпий образования по уравнению (1): (1) Геометрические параметры нитроэтана приведены в табл. 1. В ней представлены и соответствующие экспериментальные данные [30, 31]. При сопоставлении результатов эксперимента и расчета мы будем использовать данные работ [30, 31], в которых приводятся более полные сведения о геометрии НЭ. Вместе с тем, в работе [32], опубликованные в 2008 г. представлены уточненные и по нашему мнению более надежные сведения о длине связи C-C в нитроэтаноле. Сопоставление результатов эксперимента и расчета показывает, что все использованные в нашей работе методы достаточно хорошо передают геометрические параметры НЭ. Анализ погрешностей расчета (табл. 2) показывает, что в большинстве случаев они находятся на уровне погрешности эксперимента. Исключение составляет длина связи C-C ($r(C-C)$), для которой средняя абсолютная погрешность более чем в два раза превышает соответствующие значения для других связей в молекуле. Существенно при этом, что расчетные значения для всех использованных в нашей работе методов значительно ниже экспериментальных оценок работы [30]. Это тем более странно, что для $r(C-N)$ и $r(N-O)$ расчетные оценки различных методов отличаются от экспериментальных значений в разные стороны. С учетом подобной тенденции можно предположить, что оценка $r(C-C)$ в работе [30] существенно завышена. В 2008 году были опубликованы новые экспериментальные данные [32]; значение $r(C-C)$ в этом случае существенно ближе к расчетным оценкам. Если с учетом нового значения $r(C-C)$ оценить среднюю абсолютную погрешность для нитроэтанола, она очень близка к соответствующей величине для нитрометана. Этот результат также является

аргументом в пользу надежности новых экспериментальных данных. Рассмотренный случай показывает, что результаты расчета иногда могут быть использованы для оценки надежности и корректности экспериментальных данных. В табл. 3 приводятся результаты расчета энтальпий образования НЭ и радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂, а также полученные на их основе оценки D(C-N). В табл. 4 представлены абсолютные значения различий экспериментальных и расчетных оценок. Для энтальпий образования НЭ наилучшее согласие с экспериментом [33] достигается при использовании многошаговых неэмпирических методов, среди которых лучше всего передает эту величину метод G3. Среди методов теории функционала плотности ближе к эксперименту находятся оценки B98. Метод wB97XD дает максимальные отличия от эксперимента. При этом увеличение базиса несколько улучшает согласие экспериментальных и расчетных данных. Увеличение размера базиса позволяет получить и более близкие к экспериментальным значения и при использовании метода CAM-B3LYP, однако его оценки во всех случаях лежат ниже экспериментальных значений; и энтальпии образования передаются этим методом хуже, чем методом B98. Поскольку метод B3LYP чаще всего используется для изучения барьеров реакций нитросоединений, влияние размера базиса на оценку энтальпий образования нитроэтана рассматривалась наиболее подробно [31-35]. Результаты табл. 1, 2 позволяют отметить некоторые существенные для выбора метода расчета тенденции. Прежде всего, отметим, что при использовании метода B3LYP трудно выявить какую-либо простую тенденцию зависимости качества расчетов от размера базиса. С одной стороны, наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании достаточно мощных базисов 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd): отличия от эксперимента при этом составляют 0,82 и 0,6 ккал/моль соответственно, что сопоставимо с возможной погрешностью эксперимента. Однако при использовании метода B3LYP удовлетворительное согласие с экспериментом наблюдается и при использовании базисов малого размера: 6-31G(d), 6-31G(d,p) и 6-31G(d',p); отличие от эксперимента при этом составляет 2,1; -2,4; -1,62 ккал/моль соответственно. Однако дальнейшее увеличение размера не только не улучшает, но и существенно ухудшает согласие с экспериментом. И, как уже отмечалось выше, только использование таких мощных базисов, как 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd) вновь приближает расчетные значения энтальпий образования НЭ к эксперименту. Таблица 3 – Энтальпии образования нитроэтана, радикалов, образующихся при разрыве связи C-N, и D(C-N) (ккал/моль) Метод ΔfH₀₂₉₈ C₂H₅NO₂ ΔfH₀₂₉₈ C₂H₅ ΔfH₀₂₉₈ NO₂ D(C-N) B3LYP/6-31G(d) -22,3 28,36 5,71 56,37 B3LYP/6-31G(d,p) -26,8 23,62 5,71 56,13 B3LYP/6-31G(d',p) -26,02 24,71 5,12 55,85 B3LYP/6-311G(d,p) -16,69 29,87 7,63 54,19 B3LYP/6-31+G(d,p) -19,32 26,8 9,18 55,3 B3LYP/6-311+G(d,p) -13,84 30,62 9,61 54,07 B3LYP/6-311++G(d,p) -13,57 30,91 9,61 54,09 B3LYP/6-31+G(2df,p) -25,22 26,35 3,4

54,97 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) -25 27,39 1,76 54,15 B98/6-31G(d,p) -25,48 26,73 6,51 58,72 B98/6-31G(d',p) -24,57 27,79 6,21 58,07 B98/6-31G(d'f,p') -27,27 26,98 4,14 58,39 B98/6-311++G(3df,3pd) -25,39 30,6 1,45 57,44 CAM-B3LYP/6-31G(d,p) -31,32 20,66 7,8 59,78 CAM-B3LYP/6-31G(d',p) -30,28 21,82 7,33 59,43 CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p') -33,23 20,94 5,06 59,23 CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) -29,74 24,96 3,31 58,01 wB97XD/tzv 48,95 45,88 65,26 62,19 wB97XD/tzvp -14,27 31,15 12,88 58,3 wB97XD/qzvp 45,98 45,55 62,65 62,22 wB97XD/sv 35,42 41,6 55,92 62,1 wB97XD/svp -32,28 26,5 2,04 60,82 G3 -24,58 28,85 8,45 61,88 G3B3 -25,3 28,99 7,83 62,12 G4 -25,29 28,79 7,33 61,41 Эксперимент -24,4 27 7,9 59,3

Таблица 4 – Отличия расчетных значений энтальпий образования нитроэтана, радикалов, образующихся при разрыве связи C-N, и D(C-N) от экспериментальных (ккал/моль) Метод $\Delta_f H_{0298}$ C₂H₅NO₂ $\Delta_f H_{0298}$ C₂H₅ $\Delta_f H_{0298}$ NO₂ D(C-N) B3LYP/6-31G(d) 2,1 1,36 2,19 2,93 B3LYP/6-31G(d,p) 2,4 3,38 2,19 3,17 B3LYP/6-31G(d',p) 1,62 2,29 2,78 3,45 B3LYP/6-311G(d,p) 7,71 2,87 0,27 5,11 B3LYP/6-31+G(d,p) 5,08 0,2 1,28 4 B3LYP/6-311+G(d,p) 10,56 3,62 1,71 5,23 B3LYP/6-311++G(d,p) 10,83 3,91 1,71 5,21 B3LYP/6-31+G(2df,p) 0,82 0,65 4,5 4,33 B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 0,6 0,39 6,14 5,15 B98/6-31G(d,p) 1,08 0,27 1,39 0,58 B98/6-31G(d',p) 0,17 0,79 1,69 1,23 B98/6-31G(d'f,p') 2,87 0,02 3,76 0,91 B98/6-311++G(3df,3pd) 0,99 3,6 6,45 1,86 CAM-B3LYP/6-31G(d,p) 6,92 6,34 0,1 0,48 CAM-B3LYP/6-31G(d',p) 5,88 5,18 0,57 0,13 CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p') 8,83 6,06 2,84 0,07 CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd) 5,34 2,04 4,59 1,29 wB97XD/tzv 73,35 18,88 57,36 2,89 wB97XD/tzvp 10,13 4,15 4,98 1 wB97XD/qzvp 70,38 18,55 54,75 2,92 wB97XD/sv 59,82 14,6 48,02 2,8 wB97XD/svp 7,88 0,5 5,86 1,52 G3 0,18 1,85 0,55 2,58 G3B3 0,9 1,99 0,07 2,82 G4 0,89 1,79 0,57 2,11 Средняя погрешность 11,89 4,21 8,65 2,55

При сопоставлении расчетных и экспериментальных энтальпий образования этильного радикала можно отличить следующие тенденции. Прежде всего, многошаговые неэмпирические методы систематически завышают энтальпию образования этильного радикала. Надежно оценить наблюдаемые различия достаточно сложно, поскольку для этильного радикала наиболее известные справочники рекомендуют два заметно отличающихся значения $27 \pm 1,9$ ккал/моль [34] и $28,4 \pm 0,5$ ккал/моль [35, 36]. Сделать выбор между ними затруднительно. Мы ориентируемся на рекомендации наиболее подробного справочника Орлова, Лебедева и Сайфуллина, в котором подробно критически анализируются все имеющиеся данные по энтальпиям образования органических свободных радикалов. С учетом этих данных составлена и табл. 4. Основываясь на данных табл. 4, можно сделать вывод о том, что энтальпии образования этильного радикала относительно лучше из методов теории функционала плотности передает B98. В этом случае ближе всего к эксперименту оценки B98/6-31G(d'f,p'). Наиболее мощный базис 6-311++G(3df,3pd) существенно завышает энтальпию образования радикала. Метод CAM-B3LYP во всех случаях дает заниженные значения энтальпий образования этильного радикала; относительно ближе к

эксперименту оценки базиса 6-311++G(3df,3pd). Оценки метода wB97XD очень сильно завышают энтальпию C2H5; несколько лучшие оценки получаются при использовании базиса tzvp. На результатах метода B3LYP в этом случае следует остановиться более подробно. Лучше всего согласуются с экспериментом результаты, полученные при использовании наиболее мощных базисов 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd). Существенно ниже экспериментальных значений результаты, полученные при использовании базисов 6-31G(d,p), 6-31G(d',p), 6-31++G(d,p). С учетом полученных данных можно констатировать, что для радикалов при использовании метода B3LYP более важным является учет поляризационных функций, чем диффузных орбиталей. В то же время следует обратить внимание, что очень хорошее согласие с экспериментом (лучшее при использовании B3LYP) достигается при использовании базиса небольшого размера 6-31+G(d,p) С учетом этого результата отмеченная выше тенденция не является абсолютной. При оценке энтальпий образования NO2 наилучшее согласие с экспериментальными значениями наблюдается при использовании многошаговых неэмпирических методов G3, G3B3, и G4. Среди других методов относительно лучшие результаты были получены при использовании методов CAM-B3LYP. Очень сильно завышенные оценки дает метод wB97XD. Существенно зависят от базиса результаты метода B3LYP. В большинстве случаев этот метод сильно занижает энтальпию образования NO2. Относительно более близкие к эксперименту (7,9 ккал/моль) оценки были получены при использовании наиболее мощных базисов 6-31+G(2df,p) и 6-311++G(3df,3pd). Аналогичная тенденция наблюдается и при использовании метода B98. Его результаты только незначительно лучше, чем оценки B3LYP с соответствующими базисами. При анализе расчетных значений D(C-N) следует учитывать возможность частичной компенсации ошибок при использовании уравнения (1). Понятно, что подобная компенсация возникает не во всех случаях. Например, расчетная оценка D(C-N) при использовании метода wB97XD/tzvp только на 1 ккал/моль ниже экспериментального (термохимического) значения: 58,3 и 59,3 ккал/моль соответственно. Вместе с тем, при расчете энтальпий образования HЭ, CH3, NO2 мы имеем (с учетом знаков) для разности $\Delta_f H_{0\text{эксп}} - \Delta_f H_{0\text{расч}}$, соответственно, следующие значения: -10,1; 4,15 и 4,98 ккал/моль. За счет компенсации погрешностей и получается очень близкий к экспериментальному значению результат. В то же время метод G3, который дает очень близкие к экспериментальным значения энтальпий образования нитроэтана и NO2, получает существенно более (почти в 3 раза) отличную от термохимической оценку D(C-N). Это происходит потому, что компенсация погрешностей практически не наблюдается. При анализе расчетных значений D(C-N) обращает внимание, что оценки, полученные с использованием метода B3LYP, существенно (на 3-5 ккал/моль) ниже результатов эксперимента. Оценки D(C-N), полученные на основе многошаговых неэмпирических методов, хорошо согласуются между

собой и превышают термодимическую оценку на 2-2,5 ккал/моль. Подобная тенденция связана, прежде всего, с тем, что эти методы несколько переоценивают энтальпии образования этильного радикала. Все другие методы, основанные на теории функционала плотности, дают оценки в интервале от 57,9 до 62,2 ккал/моль, достаточно близкие к экспериментальному значению. На основе анализа результатов расчета $D(C-N)$ можно предположить, что в изменении энтальпии образования $H\dot{E}$ и суммы энтальпий образования CH_3 и NO_2 должна наблюдаться корреляционная зависимость. Данные, представленные на рис. 1 показывают, что такая зависимость действительно наблюдается. Рис. 1 - Корреляционная зависимость энтальпий образования нитроэтана (ось абсцисс) и суммы энтальпий образования метильного радикала и NO_2 -группы (ось ординат) (ккал/моль). Коэффициент корреляции 0,994 В заключении отметим, что на основе результатов данной работы можно сделать вывод, что для нитроалканов небольшого размера наилучшее согласие с экспериментом при вычислении энтальпий образования соединений и радикалов и расчете $D(C-N)$ дают многошаговые методы. Среди методов теории функционала плотности можно рекомендовать, прежде всего, метод B98. Для оценки барьеров реакций радикального распада целесообразно использовать также метод CAM-B3LYP. В ряде случаев можно использовать и другие методы, например, метод B3LYP с базисом достаточно большого размера.