

Тема работы: Высокоточные квантовохимические расчеты кинетики первичных реакций термического разложения нитросоединений.

Состав коллектива:

• Бийбосунов Айдin, студент физического факультета НГУ, 4 курс. лаборант лаборатории механизмов реакций ИХКГ (студент-дипломник 2017) biybosunov.aidin@gmail.com

• Киселев Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., с.н.с. лаборатории механизмов реакций ИХКГ, vitaly.kiselev@gmail.com

Постановка задачи:

Исследовать механизмы термического разложения модельных нитросоединений: нитропропена, нитробензола, а также некоторых их производных. Для этого необходимо рассчитать геометрии реагентов, продуктов и переходных состояний, их термодинамические свойства, активационные барьеры и константы скоростей альтернативных каналов реакции.

Современное состояние проблемы:

В настоящий момент активно ведутся как экспериментальные, так и теоретические исследования в этой области. Глобальная задача состоит в определении взаимосвязи структуры и свойств энергетических соединений (прежде всего, термической стабильности и чувствительности к внешним воздействиям). Ввиду того, что экспериментальные исследования в данной области зачастую затруднены, а характерные масштабы активационных барьеров реакций малы по сравнению с характерным масштабом энергий молекул (отношение составляет порядка 10^{-5}), необходимо производить высокоточные квантовохимические расчёты.

Подробное описание работы:

Нитроалкены – простые модельные прототипы, широко используемых на практике энергетических нитросоединений. К сожалению, большая часть экспериментальных кинетических данных относится к насыщенным нитросоединениям. Кроме того, литературные результаты, полученные с использованием различных квантовохимических методов, заметно отличаются друг от друга.

Исследованные в данной работе изомеры нитропропена **1-3** приведены на Схеме 1.

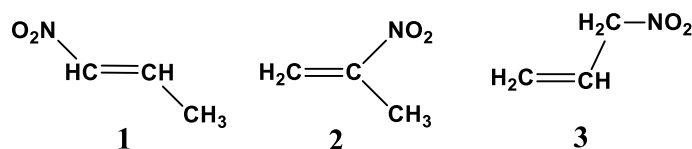


Схема 1

В рамках этой работы поставлены и решены следующие задачи:

1. С помощью высокоточных квантовохимических расчетов определить кинетику и механизм первичных газофазных реакций распада изомеров нитропропена (НП), т.е. определить переходные состояния, активационные барьеры и константы скорости для основных каналов распада НП.

2. Провести детальное тестирование методов теории функционала плотности, широко применяемых для изучения термодинамики энергетических нитросоединений с помощью результатов высокоточных расчетов.

Для оптимизации геометрии исследуемых соединений и расчета колебательных частот в стационарных точках поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в данной работе использовалась теория функционала плотности в варианте M06-2X/6-311++G(2df,p) [1]. Далее для оптимизированной на предыдущем шаге геометрии электронная энергия рассчитывалась методом CCSD(T)-F12/VTZ-F12 [2].

DFT-расчеты в данной работе проводились с использованием пакета квантовохимических программ Gaussian 09 [3], на восьмипроцессорных Linux-станциях в ИХКГ СО РАН. Расчеты методом CCSD(T)-F12 проводились при помощи пакета программ MOLPRO 2010 [4], на кластере Информационно-вычислительного центра НГУ.

Полученные результаты.

Для тестирования были взяты функционалы B3LYP, а также модификация B3LYP-D3 с эмпирическим учетом дисперсионных поправок. Так как однопериодические DFT-методы быстро (экспоненциально) сходятся по базисному набору, для всех функционалов мы выбрали типичный поплоский базис достаточного размера 6-311++G(2df,p).

Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергии C-NO₂ связей $\Delta(\Delta H^0)$ в изомерах нитропропена **1-3**. Все DFT-расчеты выполнены с базисом 6-311++G(2df,p). Все значения в ккал/моль.

№ изомера	B3LYP	B3LYP-D3	PBE0	M06-2X	CCSD(T)-F12/ VTZ-F12
1	67.3	69.2	71.3	75.0	73.7
2	61.4	64.1	65.7	71.5	70.6
3	37.4	39.8	41.6	48.5	46.5

Как видно из таблицы 1, метод B3LYP для всех изомеров значительно (примерно на 8 ккал/моль) занижает энергию C-NO₂ связи. Как и следовало ожидать априори, учет дисперсионных поправок (B3LYP-D3) не приводит к существенному улучшению результатов. В свою очередь, метод PBE0 также занижает энергию связи на величину ~ 4 ккал/моль (таблица 1). В согласии с литературными данными, наиболее точным методом среди исследованных функционалов оказался M06-2X, в среднем завышающий энергию C-NO₂ связи на ~ 1-2 ккал/моль (таблица 1). В дальнейших расчетах именно M06-2X использовался для оптимизации геометрии и расчетов термических поправок к термодинамическим потенциалам.

Были исследованы типичные каналы разложения и реакция внутримолекулярного присоединения нитрогруппы для **1**. На рисунках 1-2 представлены энергетические профили для реакции: радикального разрыва C-NO₂ связи, нитро-нитритной перегруппировки, изомеризации в аци-форму и элиминирования азотистой кислоты.

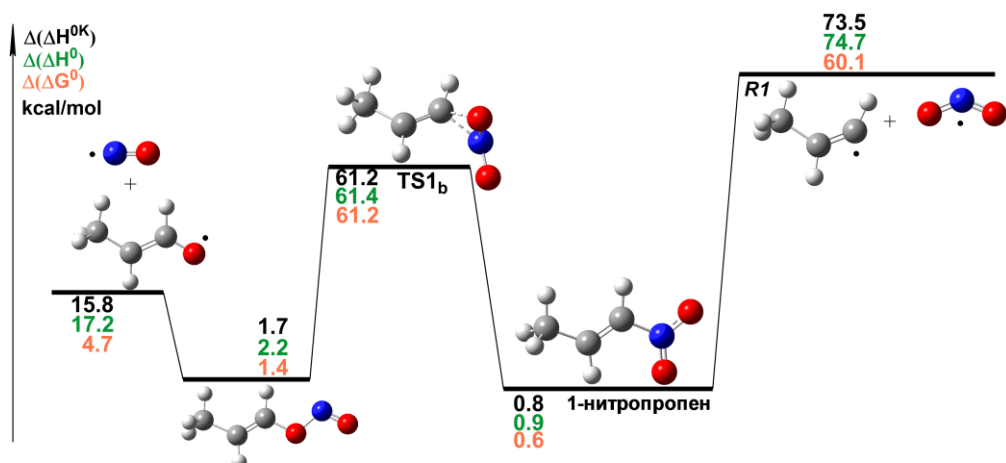


Рисунок 1. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих разрыву C-NO₂ связи и нитро-нитритной перегруппировки 1-НП. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 2-НП. Все значения в ккал/моль.

Из рисунка 1 видно, что эндотермика разрыва C-NO₂ связи достаточно высока. Примерно на 10 ккал/моль ниже активационный барьер нитро-нитритной перегруппировки. Реакция изомеризации в аци-форму с эффективным активационным барьером 59.8 ккал/моль конкурирует с элиминированием азотистой кислоты с барьером 58.9 ккал/моль. Итак, три типичных канала конкурируют между собой с барьерами ~ 60 ккал/моль.

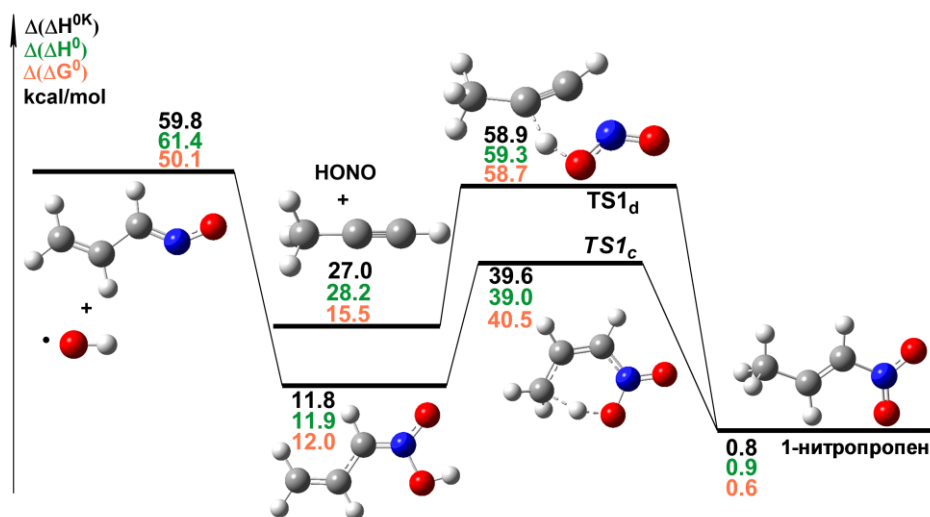


Рисунок 2. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих изомеризации в аци-форму и элиминированию HONO 1-НП. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 2-НП. Все значения в ккал/моль

Далее была рассмотрена реакция внутримолекулярного присоединения нитрогруппы (рис. 3). Были рассчитаны константы скорости для всех каналов разложения **1** в диапазоне

температур 250÷1000 К. Полученные аррениусовские параметры констант скорости приведены в таблице 2.

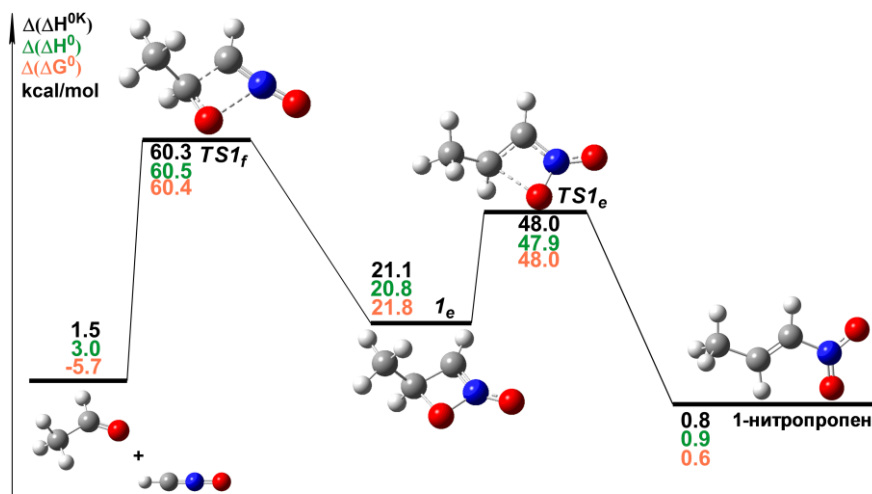


Рисунок 3. Относительные энтальпии при 0 К и 298 К и свободные энергии Гиббса при 298 К в газовой фазе для стационарных точек на ППЭ, соответствующих реакции внутримолекулярного присоединения нитрогруппы с последующим concerted расходом 1-НП. Относительные термодинамические потенциалы отсчитываются от соответствующих величин для 2-НП. Все значения в ккал/моль.

Таким образом, реакция внутримолекулярного присоединения с эффективной энергией активации 60.5 ккал/моль (таблица 2) конкурирует в качестве первичного канала разложения **1** с тремя типичными каналами разложения (нитро-нитритная перегруппировка, элиминирование азотистой кислоты и изомеризация в аци-форму). Также однодетерминантные расчеты не исключают возможности разложения циклического интермедиата через бирадикальные структуры. Для окончательного решения этого вопроса необходимы многоконfigurационные расчеты. Кроме того, расчеты активационных барьеров для серии замещенных нитроалкенов показали, что известные литературные данные по константам скорости элиминирования скорее всего, обусловлены вкладом поверхностных процессов.

Аналогично случаю **1**, были исследованы все каналы разложения для **2** и **3**. Для **2** элиминирование HONO (54.9 ккал/моль) и нитро-нитритная перегруппировка (59.5 ккал/моль) доминируют над остальными каналами разложения (таблица 3). Вопреки высказанным в литературе предположениям, для **3** доминирует разрыв C-NO₂ связи с активационным барьером 49.3 ккал/моль (таблица 4).

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Кластер был непосредственно использован для квантовохимических расчётов.

- [1] Y. Zhao, D.G. Truhlar. Theor. Chem. Acc. 2008, 120, 215.
- [2] J.C. Barthelat, M. Pelissier, P. Durand. Phys. Rev. A 1980, 21, 1773.
- [3] G.W.T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria et.al. Gaussian 09, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [4] P.J.K. H.-J. Werner, G. Knizia et.al. MOLPRO, a package of ab initio programs, Cardiff, UK, 2012.
- [5] G. M. Nazin, G. B. Manelis. Russ. Chem. Rev. 1994, 63, 313

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2. Аррениусовские параметры расчетных констант скорости мономолекулярных реакций термоллиза 1-НП. Обозначения каналов в соответствии с рисунками 1-3.

Реакция	$lg(A/s^{-1})$	E_a , ккал/моль
$1 \rightarrow \bullet R1 + \bullet NO_2$ (k_{1a})	18.0 ^a	74.7
$1 \rightarrow CH_3CH=CHO\bullet + \bullet NO$ (k_{1b})	13.4	61.3
$1 \rightarrow H_2C=CHCHNO + \bullet OH$ (k_{1c})	15.0 ^b	61.4
$1 \rightarrow H_3CC\equiv CH + HONO$ (k_{1d})	13.8	59.4
$1 \rightarrow 1_e$ (k_{1e})	13.0	47.7
$1_e \rightarrow 1$ (k_{-1e})	14.0	27.9
$1_e \rightarrow H_3CCHO + HCNO$ (k_{1f})	14.3	40.7
$1 \rightarrow H_3CCHO + HCNO$ (k_{1eff})	13.3	60.5

^a Оценка сверху по экспериментальным данным [5]. ^b Типичное значение по экспериментальным данным [5].

Таблица 3. Аррениусовские параметры расчетных констант скорости мономолекулярных реакций термоллиза 2-НП. Обозначения каналов в соответствии с рисунками 1-3.

Реакция	$lg(A/s^{-1})$	E_a , ккал/моль
$2 \rightarrow \bullet R2 + \bullet NO_2$ (k_{2a})	18.0 ^a	70.6
$2 \rightarrow H_2C=C(CH_3)O\bullet + \bullet NO$ (k_{2b})	13.5	59.5
$2 \rightarrow H_3CC\equiv CH + HONO$ (k_{2d})	13.9	54.9
$2 \rightarrow 2_e$ (k_{2e})	12.8	51.2
$2_e \rightarrow 2$ (k_{-2e})	13.0	31.2
$2_e \rightarrow H_3CCNO + H_2CO$ (k_{2f})	14.3	41.6
$2 \rightarrow H_3CCNO + H_2CO$ (k_{2eff})	14.1	61.6

^a Оценка сверху по экспериментальным данным [5].

Таблица 4. Аррениусовские параметры расчетных констант скорости мономолекулярных реакций термоллиза 3-НП. Обозначения каналов в соответствии с рисунками 1-3.

Реакция	$lg(A/s^{-1})$	E_a , ккал/моль
$3 \rightarrow \bullet R3 + \bullet NO_2$ (k_{3a})	16.0 ^a	49.3
$3 \rightarrow H_2C=CHCH_2O\bullet + \bullet NO$ (k_{3b})	13.5	60.5
$3 \rightarrow H_2C=CHCHNO + \bullet OH$ (k_{3c})	12.7	63.0
$3 \rightarrow H_2C=C\equiv CH_2 + HONO$ (k_{3d})	13.0	59.8

^a Типичное значение по экспериментальным данным [5].