

Г. М. Храпковский, Е. В. Николаева, Д. Л. Егоров,
Д. Д. Шарипов, Д. В. Чачков, А. Г. Шамо

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРОБЕНЗОЛА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитробензол, энтальпия образования, энергия диссоциации.

С использованием неэмпирических методов и методов теории функционала плотности рассчитаны геометрические параметры и энтальпии образования нитробензола, а также энтальпии образования радикалов, образующихся при его распаде, и энергия диссоциации связи C-NO₂.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitrobenzene, enthalpy of formation, dissociation energy.

With using nonempirical methods and density functional theory methods are calculated geometric parameters and the enthalpy of formation of nitrobenzene, and the enthalpy of formation of radicals produced in its decay, and the dissociation energy of the C-NO₂.

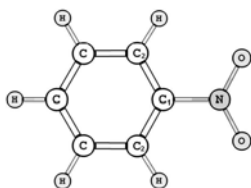
Нитробензол (НБ) является одним из важнейших нитросоединений, выпускаемых в промышленных масштабах [1]. Возможность самопроизвольного разложения НБ в температурном интервале 550-750К вызывает необходимость изучения кинетики и механизмы его термического разложения [2]. Процесс термического разложения НБ протекает достаточно сложно, поэтому проблема механизма этой реакции является дискуссионной [3-5]. Для изучения механизма термического распада нитробензола широко используются различные квантово-химические методы [6-15]. Однако в настоящее время единая трактовка механизма термического разложения НБ даже в газообразном состоянии отсутствует. В значительной мере это связано с отсутствием надежных общепризнанных оценок барьеров различных альтернативных вариантов первичного акта реакции и многостадийных реакций развития соответствующих процессов. В качестве альтернативных вариантов термического разложения НБ в газообразном состоянии в настоящее время рассматриваются: гомолитический разрыв связи C-NO₂ (основной вариант) [1, 2, 16], нитро-нитритная перегруппировка (ННП) [17], изомеризация с образованием бициклических интермедиатов [1]. Выбор между ними затруднен, поскольку расчетные оценки соответствующих процессов с использованием современных квантово-химических методов существенно различаются. В связи с этим возникает вопрос о выборе наиболее надежных теоретических оценок барьеров реакций. В данном сообщении мы обсуждаем вопрос об оценках энтальпии образования нитробензола, фенильного радикала и энергии диссоциации связи C-NO₂ (D(C-N)). Надежные теоретические оценки D(C-N) особенно важны, поскольку радикальный механизм становится основным каналом разложения при высоких температурах. Использовать для надежной оценки D(C-N) кинетические данные затруднительно, поскольку в этом случае необходимо оценить вклад в константу скорости различных альтернативных механизмов. Необходимость подобной оценки следует хотя бы из того не вызывающего в настоящее время факта, что барьер ННП в нитробензоле и других ароматических нитросоединениях существенно ниже

D(C-N) [1]. Термохимические оценки D(C-N) в этом случае использовать также затруднительно, поскольку отсутствуют необходимые сведения о температурной зависимости соответствующих величин.

В данном сообщении мы приводим сведения по оценке геометрических параметров, энтальпии образования и D(C-N) с использованием современных квантово-химических методов. Обоснование набора методов и методика исследования подробно обсуждается в наших работах [18-25]. Учитывая практическую важность получения надежных расчетных значений энтальпий образования и энергий диссоциации связи C-NO₂ ароматических нитросоединений, в данном сообщении для расчета этих характеристик мы применили существенно больший набор современных квантово-химических методов. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09 [26]. Оценка энтальпий образования осуществлялась из полных электронных энергий стандартными методами [38, 39].

Геометрические параметры С-нитросоединений передаются современными неэмпирическими методами и методами теории функционала плотности достаточно хорошо, что для НБ подтверждается данными табл. 1; наблюдаемые отклонения от экспериментальных значений в большинстве случаев находятся на уровне погрешности эксперимента. Что касается энтальпий образования НБ, фенильного радикала и NO₂, то здесь наблюдается более сложная картина (табл. 2). Расчетные значения энтальпии образования нитробензола изменяются в очень широких пределах. Даже если исключить совершенно нереалистические оценки некоторых неэмпирических методов (HF, MPX(X=2-4)), то интервал изменения энтальпий образования НБ существенно превышает 100 ккал/моль. При оценке погрешностей оценки энтальпий образования также возникает значительные проблемы. Приводимые в литературе термохимические оценки энтальпии образования нитробензола отличаются почти на 10 ккал/моль [27].

Таблица 1 – Геометрические параметры нитробензола



Метод	Длины связи (Å)			Углы (град.)		
	C ₁ -C ₂	C ₁ -N	N-O	C ₁ NO	ONO	C ₂ C ₁ N
B3LYP/6-31G(d,p)	1,393	1,473	1,231	117,684	124,631	118,819
B3LYP/6-31G(d',p')	1,393	1,478	1,225	117,584	124,833	118,825
wB97xd/tzv	1,388	1,468	1,260	118,399	123,201	118,828
wB97xd/tzvp	1,384	1,479	1,214	117,653	124,694	118,798
wB97xd/qzvp	1,389	1,464	1,256	118,349	123,301	118,826
B98/6-31G(d,p)	1,396	1,472	1,230	117,671	124,658	118,790
B98/6-31+G(2df,p)	1,394	1,474	1,225	117,703	124,593	118,831
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	1,387	1,468	1,222	117,673	124,653	118,711
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	1,385	1,470	1,216	117,720	124,560	118,758
G3B3	1,394	1,473	1,231	117,691	124,618	118,843
Эксп.	1,399	1,486	1,223	-	125,3	-

Учитывая это, мы при сравнении с данными расчета использовали значение энтальпии образования НБ 15,1 ккал/моль, рекомендованное в работе [27]. Возможную погрешность эксперимента можно ориентировочно оценить в $\pm 1,5$ -2 ккал/моль. При этом следует иметь в виду, что даже для нитрометана, термодимическое изучение которого на протяжении многих лет проводилось в различных лабораториях, разброс экспериментальных оценок превышает 3 ккал/моль.

Не отличается высокой точностью и экспериментальное значение энтальпии образования фенильного радикала. В своей работе мы используем оценку, рекомендованную в двух наиболее авторитетных справочниках [28, 29]. Величина энтальпии образования NO₂ в настоящее время не вызывает сомнений (7,9 $\pm$ 0,1 ккал/моль) и хорошо согласуется с кинетическими и термодимическими данными для различных классов C-, N-, O-нитросоединений.

При оценке надежности расчетных значений энтальпии образования нитробензола по данным табл. 3 можно сделать следующие выводы. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании многошаговых неэмпирических методов (G1, G2, G3, G4, G3B3, CBS-QB3). Многие из методов теории функционала плотности также дают хорошо согласующиеся с экспериментом результаты. При использовании одного из наиболее популярных методов B3LYP, лучшее согласие с экспериментом достигается в случае применения базисов сравнительно небольшого размера: 6-31G(d,p), 6-31G(d',p), 6-31G(d'f,p'). В этом случае увеличение размера базиса не приводит к улучшению согласия с экспериментом, а в большинстве случаев даже ухудшает его.

Хорошо согласуются с экспериментальными данными оценки методов CAM-B3LYP и B98, wB97X и wX97XD, MO6. Неудовлетворительно передает энтальпии образования метод B3P86.

По существу аналогичные тенденции можно отметить и при сопоставлении расчетных и экспериментальных значений радикалов C₆H₅ и NO₂.

при этом только следует обратить внимание на то, что многошаговые неэмпирические методы завышают значение энтальпии образования фенильного радикала. Исключение составляют оценки метода G4, практически согласующиеся с термодимическими данными. При расчете энергии диссоциации связи C-NO₂ (D(C-N)) в нитробензоле из энтальпий образования соединений и радикалов по уравнению (1) возможна частичная компенсация погрешностей в расчетных значениях энтальпий образования нитробензола и образующихся в процессе реакции радикалов (прежде всего, фенильного радикала):

$$D(C-N) = \Delta_f H_{C_6H_5}^0 + \Delta_f H_{NO_2}^0 - \Delta_f H_{C_6H_5NO_2}^0 \quad (1)$$

В результате, оценки D(C-N) большинства использованных методов неплохо согласуются между собой и близки экспериментальным значениям. Различие в большинстве случаев не превышает 10 ккал/моль. Существенно большие ошибки наблюдаются для неэмпирических методов MP2, MP3, MP4. Следует обратить также внимание на то, что термодимические оценки D(C-N) почти на 6 ккал превышают значения, пересчитанные из экспериментальных данных по кинетике термического разложения (кинетическая оценка), полученные на основе использования уравнения (2):

$$D(C-N) = E + RT, \quad (2)$$

где E – энергия активации термического распада нитробензола в газообразном состоянии, а T – средняя температура интервала, в котором изучалась кинетика термического разложения НБ. По данным работы [5], T_{ср}=718K. Различие термодимических и кинетических оценок D(C-N) в нитробензоле может быть связано с несколькими факторами. Прежде всего, это влияние погрешностей эксперимента. Как мы уже отмечали, термодимические значения энтальпий образования нитробензола и фенильного радикала определены с точностью ± 2 ккал. По данным работы [5] погрешность определения энергии активации газофазного распада нитробензола составляет $\pm 2,5$ ккал. Мы считаем кинетическую оценку более надежной, поскольку она хорошо согласуется с основными тенденциями изменения энергии активации радикального распада нитроаренов. В настоящее время экспериментальные данные получены для 15 соединений [30].

Вместе с тем, нельзя полностью исключать и другой причины отличия термодимических и кинетических оценок D(C-N). Подобное различие может быть связано с вкладом в эффективную константу скорости термического распада реакций, протекающих по нерадикальным механизмам.

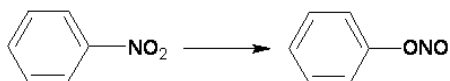
Среди них, прежде всего, следует упомянуть нитро-нитритную перегруппировку (ННП) – реакцию изомеризации нитрогруппы в НБ в нитритную группу (3).

Таблица 2 – Энтальпии образования нитробензола, радикалов, образующихся при разрыве связи C–N, и D(C–N) (ккал/моль)

Метод	$\Delta H_{C_6H_5NO_2}^{298}$	$\Delta H_{C_6H_5}^{298}$	$\Delta H_{NO_2}^{298}$	D(C–N)	Метод	$\Delta H_{C_6H_5NO_2}^{298}$	$\Delta H_{C_6H_5}^{298}$	$\Delta H_{NO_2}^{298}$	D(C–N)
B3LYP/3-21G	88,86	109,58	53,11	73,83	B3PW91/6-31+G(2df,p)	5,43	73,04	1,24	68,85
B3LYP/6-31G(d)	21,99	86,42	5,50	69,93	B3PW91/cc-PVTZ	4,35	70,29	1,41	67,35
B3LYP/6-31G(d,p)	16,92	81,36	5,50	69,94	B3PW91/TZVP	16,83	75,14	8,46	66,77
B3LYP/6-31G(d',p)	19,93	84,22	5,12	69,41	BMK/6-31+G(2df,p)	20,94	87,55	9,25	75,86
B3LYP/6-31G(d',p')	19,65	84,15	4,90	69,4	BMK/cc-PVTZ	19,12	84,01	8,99	73,88
B3LYP/6-31G(d'f,p')	14,33	80,76	2,98	69,41	BMK/TZVP	32,27	88,26	16,73	72,72
B3LYP/6-31+G(d,p)	34,44	93,57	8,96	68,09	VSXC/6-31+G(2df,p)	4,66	73,40	0,84	69,58
B3LYP/6-311G(d,p)	32,24	92,04	7,41	67,21	VSXC/cc-PVTZ	5,90	72,25	1,89	68,24
B3LYP/6-311++G(d,p)	37,98	95,27	9,39	66,68	VSXC/TZVP	16,28	76,74	7,48	67,94
B3LYP/6-311++G(2d,p)	30,95	91,97	6,26	67,28	TPSS/6-31+G(2df,p)	2,53	73,49	-5,78	65,18
B3LYP/6-311++G(df,p)	30,02	90,01	6,69	66,68	TPSS/cc-PVTZ	2,82	71,89	-5,28	63,79
B3LYP/6-311++G(df,pd)	28,94	89,01	6,69	66,76	TPSS/TZVP	14,82	77,27	0,81	63,26
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	19,72	85,01	1,53	66,82	TPSSH/6-31+G(2df,p)	20,27	79,90	6,57	66,2
B3LYP/6-31+G(2df,p)	24,74	89,48	3,18	67,92	TPSSH/cc-PVTZ	21,10	78,56	7,31	64,77
B3LYP/CBSB7	32,24	92,04	7,41	67,21	TPSSH/TZVP	33,39	83,82	13,81	64,24
B3LYP/GTBas3	8,48	78,59	-0,38	69,73	wB97X/6-31+G(2df,p)	15,85	85,42	4,16	73,73
B3LYP/cc-PVTZ	22,90	86,40	2,96	66,46	wB97X/6-311++G(3df,3pd)	12,02	81,69	3,06	72,73
B3LYP/TZVP	36,04	91,80	10,16	65,92	wB97X/cc-PVTZ	17,18	83,70	5,59	72,11
B3LYP/D95(d)	45,34	104,02	11,76	70,44	wB97X/TZVP	29,85	88,29	12,95	71,39
B3LYP/D95V(d)	44,65	103,23	12,09	70,67	wB97XD/6-31+G(2df,p)	16,25	85,23	4,11	73,09
B3LYP/SV	81,12	105,88	47,42	72,18	wB97XD/6-311++G(3df,3pd)	11,78	80,98	2,94	72,14
B3LYP/SVP	-0,62	71,30	-2,65	69,27	wB97XD/cc-PVTZ	17,81	83,39	5,59	71,17
B3LYP/MidX	52,03	125,02	-6,43	66,56	wB97xd/tzv	114,96	125,33	65,26	75,63
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	9,63	75,58	7,8	73,75	wB97XD/TZVP	30,16	87,98	12,67	70,49
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	12,81	78,65	7,33	73,17	wB97xd/qzvp	114,96	124,34	62,65	72,03
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p')	6,92	75,08	5,06	73,22	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	16,75	83,65	4,88	71,78
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	17,01	83,7	5,09	71,78	CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	11,90	79,57	3,08	70,75
CAM-B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	12,18	79,61	3,31	70,74	CAM-B3LYP/cc-PVTZ	14,99	80,90	4,45	70,36
O3LYP/6-31+G(2df,p)	14,32	80,11	-2,06	63,73	CAM-B3LYP/TZVP	29,06	86,45	12,33	69,72
O3LYP/cc-PVTZ	12,69	78,56	-2,94	62,93	LC-wPBE/6-31+G(2df,p)	9,70	78,97	1,74	71,01
O3LYP/TZVP	26,08	83,96	4,54	62,42	LC-wPBE/cc-PVTZ	7,86	76,31	1,17	69,62
B98/6-31G(d,p)	14,94	80,47	6,51	72,04	LC-wPBE/TZVP	20,87	80,86	9,06	69,05
B98/6-31G(d',p)	17,91	83,4	6,21	71,7	M06/6-31+G(2df,p)	16,92	84,99	8,15	76,22
B98/6-31G(d'f,p)	12,67	80,27	4,14	71,74	M06/cc-PVTZ	16,59	80,33	7,15	70,89
B98/6-31+G(2df,p)	18,73	86,3	3,05	70,62	M06/TZVP	33,05	87,81	14,41	69,17
B98/6-311++G(3df,3pd)	13,1	81,36	1,45	69,71	M06HF/6-31+G(2df,p)	22,25	85,37	21,49	84,61
B98/6-31+G(2df,p)	13,19	86,26	-2,46	70,61	M06HF/cc-PVTZ	35,64	88,34	30,02	82,72
B98/cc-PVTZ	17,18	83,20	3,06	69,08	M06HF/TZVP	49,69	94,67	38,22	83,2
B98/TZVP	30,54	88,67	10,42	68,55	M062X/6-31+G(2df,p)	14,60	81,55	9,42	76,37
BLYP/6-31G(d)	-2,56	83,75	-20,03	66,28	M062X/cc-PVTZ	18,91	81,19	12,62	74,9
BLYP/6-311++G(df,p)	11,40	90,32	-16,28	62,64	M062X/TZVP	30,04	84,42	20,17	74,55
BLYP/6-311++G(3df,3pd)	2,08	85,56	-20,77	62,71	M06L/6-31+G(2df,p)	5,83	75,17	-1,27	68,07
BLYP/6-31+G(2df,p)	6,67	89,89	-19,26	63,96	M06L/cc-PVTZ	3,54	68,79	0,98	66,23
BLYP/cc-PVTZ	3,49	86,14	-20,12	62,53	M06L/TZVP	16,47	74,24	6,60	64,37
BLYP/TZVP	16,16	91,85	-13,70	61,99	HF/6-31G(d)	541,49	398,49	187,02	44,02
B3P86/CEP-31G	107,96	120,41	62,69	75,14	HF/6-311++G(df,p)	538,60	399,09	182,74	43,23
B3P86/SHC	54,30	81,00	50,91	77,61	HF/6-311++G(3df,3pd)	527,20	394,96	175,84	43,6
B3P86/SV	17,33	55,26	38,60	76,53	MP2/3-21G	250,17	249,93	94,34	94,1
B3P86/LanL2DZ	54,30	81,00	50,91	77,61	MP2/6-31G(d)	87,05	166,59	20,87	100,41
B3P86/D95V	54,30	81,00	50,91	77,61	MP2(FC)/6-31G(d)	87,05	166,59	20,87	100,41
B3P86/D95	55,19	81,81	50,69	77,31	MP3/6-31G(d)	179,40	204,97	85,04	110,61
B3P86/SDD	55,19	81,81	50,69	77,31	MP4DQ/6-31G(d)	177,49	203,97	80,66	107,14
B3P86/6-31G(d)	-41,35	38,36	-5,93	73,78	MP4SDQ/6-31G(d)	165,65	196,75	52,96	84,06
B3P86/6-311++G(df,p)	-37,67	39,46	-5,71	71,42	G1	15,75	89,56	7,89	81,7
B3P86/6-311++G(3df,3pd)	-47,97	34,61	-11,07	71,51	G2	15,49	90,34	6,05	80,9
B3P86/6-31+G(2df,p)	-42,21	39,58	-9,44	72,35	G3	14,99	83,34	8,22	76,57
B3P86/cc-PVTZ	-43,45	36,54	-9,15	70,84	G3B3	14,29	83,05	7,62	76,38
B3P86/TZVP	-30,78	41,52	-2,06	70,24	G4	14,10	80,98	7,12	74
B3PW91/6-31G(d)	5,19	71,10	4,45	70,36	CBS-QB3	13,24	85,01	6,05	77,82
B3PW91/6-311++G(df,p)	10,18	73,26	4,92	68	Эксперимент	15,01	81,02	7,9	68,07 (кинетич.) 73,91 (термохим.)

Таблица 3 – Различия экспериментальных и расчетных значений энтальпии образования нитробензола, радикалов, образующихся при разрыве связи C–N, и D(C–N) (ккал/моль)

Метод	ΔH_{298}^0 $C_6H_5NO_2$	ΔH_{298}^0 C_6H_5	ΔH_{298}^0 NO_2	D(C–N) (кинет.)	D(C–N) (термохим.)	Метод	ΔH_{298}^0 $C_6H_5NO_2$	ΔH_{298}^0 C_6H_5	ΔH_{298}^0 NO_2	D(C–N) (кинет.)	D(C–N) (термохим.)
B3LYP/3-21G	-73,85	-28,56	-45,21	-5,76	0,08	B3PW91/6-31+G(2df,p)	9,58	7,98	6,66	-0,78	5,06
B3LYP/6-31G(d)	-6,98	-5,4	2,4	-1,86	3,98	B3PW91/cc-PVTZ	10,66	10,73	6,49	0,72	6,56
B3LYP/6-31G(d,p)	-1,91	-0,34	2,4	-1,87	3,97	B3PW91/TZVP	-1,82	5,88	-0,56	1,3	7,14
B3LYP/6-31G(d',p)	-4,92	-3,2	2,78	-1,34	4,5	BMK/6-31+G(2df,p)	-5,93	-6,53	-1,35	-7,79	-1,95
B3LYP/6-31G(d',p')	-4,64	-3,13	3	-1,33	4,51	BMK/cc-PVTZ	-4,11	-2,99	-1,09	-5,81	0,03
B3LYP/6-31G(d'f,p)	0,68	0,26	4,92	-1,34	4,5	BMK/TZVP	-17,26	-7,24	-8,83	-4,65	1,19
B3LYP/6-31+G(d,p)	-19,43	-12,55	-1,06	-0,02	5,82	V5XC/6-31+G(2df,p)	10,35	7,62	7,06	-1,51	4,33
B3LYP/6-311G(d,p)	-17,23	-11,02	0,49	0,86	6,7	V5XC/cc-PVTZ	9,11	8,77	6,01	-0,17	5,67
B3LYP/6-311+G(d,p)	-22,97	-14,25	-1,49	1,39	7,23	V5XC/TZVP	-1,27	4,28	0,42	0,13	5,97
B3LYP/6-311+G(2df,p)	-15,94	-10,95	1,64	0,79	6,63	TPSS/6-31+G(2df,p)	12,48	7,53	13,68	2,89	8,73
B3LYP/6-311+G(df,p)	-15,01	-8,99	1,21	1,39	7,23	TPSS/cc-PVTZ	12,19	9,13	13,18	4,28	10,12
B3LYP/6-311+G(df,pd)	-13,93	-7,99	1,21	1,31	7,15	TPSS/TZVP	0,19	3,75	7,09	4,81	10,65
B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	-4,71	-3,99	6,37	1,25	7,09	TPSSH/6-31+G(2df,p)	-5,26	1,12	1,33	1,87	7,71
B3LYP/6-31+G(2df,p)	-9,73	-8,46	4,72	0,15	5,99	TPSSH/cc-PVTZ	-6,09	2,46	0,59	3,3	9,14
B3LYP/CBSB7	-17,23	-11,02	0,49	0,86	6,7	TPSSH/TZVP	-18,38	-2,8	-5,91	3,83	9,67
B3LYP/GTbas3	6,53	2,43	8,28	-1,66	4,18	wB97X/6-31+G(2df,p)	-0,84	-4,4	3,74	-5,66	0,18
B3LYP/cc-PVTZ	-7,89	-5,38	4,94	1,61	7,45	wB97X/6-311+G(3df,3pd)	2,99	-0,67	4,84	-4,66	1,18
B3LYP/TZVP	-21,03	-10,78	-2,26	2,15	7,99	wB97X/cc-PVTZ	-2,17	-2,68	2,31	-4,04	1,8
B3LYP/D95(d)	-30,33	-23	-3,86	-2,37	3,47	wB97X/TZVP	-14,84	-7,27	-5,05	-3,32	2,52
B3LYP/D95V(d)	-29,64	-22,21	-4,19	-2,6	3,24	wB97XD/6-31+G(2df,p)	-1,24	-4,21	3,79	-5,02	0,82
B3LYP/SV	-66,11	-24,86	-39,52	-4,11	1,73	wB97XD/6-311+G(3df,3pd)	3,23	0,04	4,96	-4,07	1,77
B3LYP/SVP	15,63	9,72	10,55	-1,2	4,64	wB97XD/cc-PVTZ	-2,8	-2,37	2,31	-3,1	2,74
B3LYP/MidiX	-37,02	-44	14,33	1,51	7,35	wB97xd/tzv	-99,95	-44,31	-57,36	-7,56	-1,72
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	5,38	5,44	0,1	-5,68	0,16	wB97XD/TZVP	-15,15	-6,96	-4,77	-2,42	3,42
CAM-B3LYP/6-31G(d',p)	2,2	2,37	0,57	-5,1	0,74	wB97xd/qzvp	-99,95	-43,32	-54,75	-3,96	1,88
CAM-B3LYP/6-31G(d'f,p)	8,09	5,94	2,84	-5,15	0,69	CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	-1,74	-2,63	3,02	-3,71	2,13
CAM-B3LYP/6-31+G(2df,p)	-2	-2,68	2,81	-3,71	2,13	CAM-B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	3,11	1,45	4,82	-2,68	3,16
CAM-B3LYP/6-311+G(3df,3pd)	2,83	1,41	4,59	-2,67	3,17	CAM-B3LYP/cc-PVTZ	0,02	0,12	3,45	-2,29	3,55
O3LYP/6-31+G(2df,p)	0,69	0,91	9,96	4,34	10,18	CAM-B3LYP/TZVP	-14,05	-5,43	-4,43	-1,65	4,19
O3LYP/cc-PVTZ	2,32	2,46	10,84	5,14	10,98	LC-wPBE/6-31+G(2df,p)	5,31	2,05	6,16	-2,94	2,9
O3LYP/TZVP	-11,07	-2,94	3,36	5,65	11,49	LC-wPBE/cc-PVTZ	7,15	4,71	6,73	-1,55	4,29
B98/6-31G(d,p)	0,07	0,55	1,39	-3,97	1,87	LC-wPBE/TZVP	-5,86	0,16	-1,16	-0,98	4,86
B98/6-31G(d',p)	-2,9	-2,38	1,69	-3,63	2,21	M06/6-31+G(2df,p)	-1,91	-3,97	-0,25	-8,15	-2,31
B98/6-31G(d'f,p)	2,34	0,75	3,76	-3,67	2,17	M06/cc-PVTZ	-1,58	0,69	0,75	-2,82	3,02
B98/6-31+G(2df,p)	-3,72	-5,28	4,85	-2,55	3,29	M06/TZVP	-18,04	-6,79	-6,51	-1,1	4,74
B98/6-311+G(3df,3pd)	1,91	-0,34	6,45	-1,64	4,2	M06HF/6-31+G(2df,p)	-7,24	-4,35	-13,59	-16,54	-10,7
B98/6-31+G(2df,p)	1,82	-5,24	10,36	-2,54	3,3	M06HF/cc-PVTZ	-20,63	-7,32	-22,12	-14,65	-8,81
B98/cc-PVTZ	-2,17	-2,18	4,84	-1,01	4,83	M06HF/TZVP	-34,68	-13,65	-30,32	-15,13	-9,29
B98/TZVP	-15,53	-7,65	-2,52	-0,48	5,36	M062X/6-31+G(2df,p)	0,41	-0,53	-1,52	-8,3	-2,46
BLYP/6-31G(d)	17,57	-2,73	27,93	1,79	7,63	M062X/cc-PVTZ	-3,9	-0,17	-4,72	-6,83	-0,99
BLYP/6-311+G(df,p)	3,61	-9,3	24,18	5,43	11,27	M062X/TZVP	-15,03	-3,4	-12,27	-6,48	-0,64
BLYP/6-311+G(3df,3pd)	12,93	-4,54	28,67	5,36	11,2	M06L/6-31+G(2df,p)	9,18	5,85	9,17	0	5,84
BLYP/6-31+G(2df,p)	8,34	-8,87	27,16	4,11	9,95	M06L/cc-PVTZ	11,47	12,23	6,92	1,84	7,68
BLYP/cc-PVTZ	11,52	-5,12	28,02	5,54	11,38	M06L/TZVP	-1,46	6,78	1,3	3,7	9,54
BLYP/TZVP	-1,15	-10,83	21,6	6,08	11,92	HF/6-31G(d)	-526,48	-317,47	-179,12	24,05	29,89
B3P86/CEP-31G	-92,95	-39,39	-54,79	-7,07	-1,23	HF/6-311+G(df,p)	-523,59	-318,07	-174,84	24,84	30,68
B3P86/SHC	-39,29	0,02	-43,01	-9,54	-3,7	HF/6-311+G(3df,3pd)	-512,19	-313,94	-167,94	24,47	30,31
B3P86/SV	-2,32	25,76	-30,7	-8,46	-2,62	MP2/3-21G	-235,16	-168,91	-86,44	-26,03	-20,19
B3P86/LanL2DZ	-39,29	0,02	-43,01	-9,54	-3,7	MP2/6-31G(d)	-72,04	-85,57	-12,97	-32,34	-26,5
B3P86/D95V	-39,29	0,02	-43,01	-9,54	-3,7	MP2(FC)/6-31G(d)	-72,04	-85,57	-12,97	-32,34	-26,5
B3P86/D95	-40,18	-0,79	-42,79	-9,24	-3,4	MP3/6-31G(d)	-164,39	-123,95	-77,14	-42,54	-36,7
B3P86/SDD	-40,18	-0,79	-42,79	-9,24	-3,4	MP4DQ/6-31G(d)	-162,48	-122,95	-72,76	-39,07	-33,23
B3P86/6-31G(d)	56,36	42,66	13,83	-5,71	0,13	MP4SDQ/6-31G(d)	-150,64	-115,73	-45,06	-15,99	-10,15
B3P86/6-311+G(df,p)	52,68	41,56	13,61	-3,35	2,49	G1	-0,74	-8,54	0,01	-13,63	-7,79
B3P86/6-311+G(3df,3pd)	62,98	46,41	18,97	-3,44	2,4	G2	-0,48	-9,32	1,85	-12,83	-6,99
B3P86/6-31+G(2df,p)	57,22	41,44	17,34	-4,28	1,56	G3	0,02	-2,32	-0,32	-8,5	-2,66
B3P86/cc-PVTZ	58,46	44,48	17,05	-2,77	3,07	G3B3	0,72	-2,03	0,28	-8,31	-2,47
B3P86/TZVP	45,79	39,5	9,96	-2,17	3,67	G4	0,91	0,04	0,78	-5,93	-0,09
B3PW91/6-31G(d)	9,82	9,92	3,45	-2,29	3,55	CBS-QB3	1,77	-3,99	1,85	-9,75	-3,91
B3PW91/6-311+G(df,p)	4,83	7,76	2,98	0,07	5,91						



(3)

Барьер этой реакции по оценкам различных квантово-химических методов на 6-8 ккал ниже D(C–N). За счет более высокого значения предэкспоненциального множителя в условиях

эксперимента радикальный распад протекает с более высокой скоростью, однако полностью исключить вклад ННП с меньшей величиной барьера реакции нельзя.

Полученные в данной работе результаты иллюстрируют возможности различных квантово-химических методов при оценке энтальпий образования НБ и радикалов, образующихся в процессе его радикального распада.

Литература

1. Е.Ю. Орлова *Химия и технология бризантных взрывчатых веществ*. Ленинград, Химия, 1973, 688 с.
2. В.А. Коробан, Ю.Я. Максимов, *Кинетика и катализ*, **31**, 4, 775-779 (1990).
3. Ю.Я. Максимов, Г.И. Егорычева, *Кинетика и катализ*, **12**, 4, 811-826 (1971).
4. В.Г. Матвеев, В.В. Дубихин, Г.М. Назин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 4, 776-782, (1975).
5. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шамо́в, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, ФЭН, 1997, 224 с.
6. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
7. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, Е.И. Кондратьева, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 11-20 (2007).
8. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Г.А. Шамо́в, В.А. Шляпочников, *Журнал органической химии*, **35**, 6, 891-901 (1999).
9. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 7, 45-52 (2010).
10. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
11. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 34-39 (2010).
12. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
13. Г.М. Храпковский, Е.А. Ермакова, В.А. Рафеев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2, 2118-2122 (1994).
14. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, А.А. Левин, Ю.А. Панкрушев, Т.С. Пивина, С.С. Новиков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 10, 2317-2322 (1975).
15. Г.Г. Гарифзянова, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-11 (2009).
16. Д.В. Чачков, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 44-49 (2010).
17. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
18. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **71**, 9, 1530-1538 (2001).
19. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 3, 12-18 (2008).
20. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
21. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
22. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinov, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).
23. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, R.V. Tsyshevsky, D.V. Chachkov, D.L. Egorov, I.V. Aristov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **966**, 1-3, 265-271 (2011).
24. Т.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*, **49**, 9, 38-40 (2006).
25. Е.В. Немтарева, Е.А. Мазиллов, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 23, 20-26 (2011).
26. Gaussian 09, Revision A.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
27. G.M. Khrapkovskii, D.D. Sharipov, A.G. Shamov, D.L. Egorov, D.V. Chachkov, Nguyen Van Bo, R.V. Tsyshevsky, *Computational and Theoretical Chemistry*, **1017**, 7-13 (2013).
28. Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев, И.Ш. Сайфуллин, *Термохимия органических свободных радикалов*. Москва, Наука, 2001, 304 с.
29. *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Elsevier, Amsterdam. **1B**, 94 (1965).
30. Г.Б. Манелис, Г.М. Назин, Ю.И. Рубцов, В.А. Струнин, *Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов*. Москва, Наука, 1996, 222 с.

© Г. М. Храпковский – д.х.н., проф. каф. катализа КНИТУ; Е. В. Николаева – к.х.н., доцент той же кафедры; Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; Д. Д. Шарипов – асп. каф. катализа КНИТУ; Д. В. Чачков – к.х.н., ст. науч. сотр. КазНЦ РАН; А. Г. Шамо́в – начальник отделения информатизации КНИТУ, office@kstu.ru.