

Потенциалы ионизации являются одной из важнейших характеристик молекул, влияющую на их реакционную способность. Экспериментальные данные о потенциалах ионизации органических нитросоединений весьма ограничены, поэтому значительный интерес представляет возможность их теоретической оценки [1, 2]. В данном сообщении мы приводим результаты оценки первых потенциалов ионизации ряда монофункциональных производных нитробензола на основе теоремы Купманса [3] с использованием методов теории функционала плотности. Было установлено [4-16], что эти методы хорошо передают геометрические параметры, энтальпии образования и энергии диссоциации связей в молекулах различных нитросоединений, в том числе и нитробензолов. В табл. 1 представлены результаты расчета с использованием различных DFT-методов и сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Таблица 1 - Экспериментальные и расчетные значения потенциалов ионизации замещенных нитробензолов (эВ)

Соединение	Эксп.	РБЕ	РБЕ	В3LYP	BHandHLYP	wB97XD
p-HO-C ₆ H ₄ NO ₂	9,5	6,4	7,3	8,4	9,2	
p-NH ₂ -C ₆ H ₄ NO ₂	8,34	5,8	6,6	7,7	8,5	
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ NO ₂	9,8	6,7	7,7	8,8	9,6	
p-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	10,5	7,3	8,7	9,8	10,7	
C ₆ H ₆	9,24	6,29	7,06	8,10	9,07	
C ₆ H ₅ -NO ₂	9,94	6,8	7,9	9,0	9,9	
F-C ₆ H ₅	9,20	6,20	7,05	8,14	9,18	
Cl-C ₆ H ₅	9,08	6,15	6,99	8,06	8,96	
HO-C ₆ H ₅	8,51	5,50	6,35	7,44	8,30	
NH ₂ -C ₆ H ₅	7,72	4,89	5,72	6,79	7,66	
CH ₃ -C ₆ H ₅	8,83	5,96	6,73	7,45	8,70	
(CHO)-C ₆ H ₅	9,50	5,92	7,30	8,55	9,49	
(COOH)-C ₆ H ₅	9,30	6,57	7,44	8,48	9,43	
(CN)-C ₆ H ₅	9,73	6,81	7,61	8,68	9,57	

При проведении расчетов во всех случаях использовался базис TZVP. Расчетные значения ниже экспериментальных. Поскольку сведения о потенциалах ионизации молекул ароматических нитросоединений, полученные с использованием различных экспериментальных методов являются отрывочными и имеют значительное число пробелов, в табл. 1 приводятся результаты расчета и эксперимента для исходных ароматических соединений. Анализ полученных результатов показывает, что наилучшее согласие с экспериментом достигается при использовании метода wB97XD. В этом случае средняя погрешность составляет (0,136 эВ), коэффициент корреляции (рис. 1) – 0,98. Рис. 1 – Корреляция между расчетными и экспериментальными значениями потенциалов ионизации (эВ)

Среди других методов удовлетворительное согласие с экспериментом достигается при использовании метода BHandHLYP. Однако в этом случае различие экспериментальных и расчетных значений существенно увеличивается, и величина средней погрешности в ряду изученных соединений составляет 0,986 эВ. Следует отметить также, что метод BHandHLYP систематически занижает значения первого адиабатического потенциала ионизации молекул. Аналогичная тенденция наблюдается и для двух других используемых нами методов. Ошибка расчета в этом случаев существенно возрастает и составляет для метода РБЕ и В3LYP соответственно 2,993 и 2,053 эВ. Учитывая отмеченные особенности, результаты последних двух методов в дальнейшем приводить и использовать не будем. Результаты табл. 1 позволяют

рассмотреть некоторые особенности изменения потенциалов ионизации в ряду ароматических соединений. Если сформулировать их предельно кратко, то следует отметить, что в ряду монофункциональных производных бензола донорные заместители (группы NH₂, OH, CH₃, а также атомы хлора) снижают величину потенциала ионизации, причем величина этого снижения пропорциональна донорной силе заместителей, количественной мерой которых могут служить индукционные постоянные Гаммета σ_0 - [17]. Для пара-замещенных нитробензола наиболее важное значение может иметь прямое полярное сопряжение донорных заместителей с акцептором – NO₂-группой. В качестве количественной меры этого эффекта может служить разность σ_R^+ – σ_R^- резонансных заместителей [18]. При введении в молекулу бензола или нитробензола акцепторных заместителей (групп NO₂, CHO, COOH, C≡N) по данным эксперимента и расчета наблюдается увеличение потенциала ионизации. Как уже отмечалось выше, тенденции влияния заместителей на изменение потенциала ионизации в ряду расчет и эксперимент передают согласованно. Единственным исключением является молекула фторбензола. По данным эксперимента величина потенциала ионизации в этой молекуле меньше, чем в бензоле, что согласуется с отмеченной выше тенденцией: атом фтора в ароматических соединениях проявляет донорные свойства в π -электронной системе; по данным расчета с использованием методов BHandHLYP и wB97XD потенциал ионизации фторбензола превышает соответствующее значение для бензола. Отмеченные различия очень невелики (0,11 и 0,06 эВ соответственно) и могут быть связаны с возможными погрешностями расчета или эксперимента. В табл. 2 приводятся расчетные значения потенциалов ионизации ароматических нитросоединений, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Таблица 2 - Расчетные значения потенциалов ионизации замещенных нитробензолов (эВ)

Соединение	BHandHLYP	wB97XD
p-FC ₆ H ₅ -NO ₂	9,2	10,0
p-ClC ₆ H ₅ -NO ₂	9,0	9,8
p-(CHO)-C ₆ H ₅ -NO ₂	9,4	10,1
p-(COOH)-C ₆ H ₅ -NO ₂	9,3	10,2
p-(CN)-C ₆ H ₅ -NO ₂	9,6	10,4
m-FC ₆ H ₅ -NO ₂	9,02	9,85
m-ClC ₆ H ₅ -NO ₂	8,85	9,70
m-HO-C ₆ H ₄ NO ₂	8,29	9,11
m-NH ₂ -C ₆ H ₄ NO ₂	7,55	8,37
m-CH ₃ -C ₆ H ₄ NO ₂	8,36	9,53
m-(CHO)-C ₆ H ₅ -NO ₂	9,36	10,03
m-(COOH)-C ₆ H ₅ -NO ₂	9,33	10,22
m-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	9,89	10,75
m-(CN)-C ₆ H ₅ -NO ₂	9,47	10,32
o-F-C ₆ H ₄ -NO ₂	9,00	9,83
o-Cl-C ₆ H ₄ -NO ₂	8,80	9,64
o-HO-C ₆ H ₄ NO ₂	8,26	9,08
o-NH ₂ -C ₆ H ₄ NO ₂	7,44	8,28
o-CH ₃ -C ₆ H ₄ NO ₂	8,64	9,53
o-(CHO)-C ₆ H ₄ -NO ₂	9,25	9,91
o-(COOH)-C ₆ H ₄ -NO ₂	8,51	10,09
o-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	9,72	10,36
o-(CN)-C ₆ H ₄ -NO ₂	9,39	10,24

Изменение в ряду потенциалов ионизации для этих соединений происходит под влиянием тех же факторов, которые были рассмотрены при анализе результатов табл. 1. Вместе с тем, имеются и определенные различия. По сравнению с п-изомерами, значения потенциалов ионизации мета-изомеров уменьшаются. Наблюдаемые различия в большинстве случаев не превышают 0,1 эВ. Несколько большие различия наблюдаются для орто-изомеров, для которых расчет предсказывает наименьшие среди изомеров изученных изомеров

значения потенциалов ионизации. Так, например, минимальные по данным расчета величины потенциалов ионизации наблюдаются для о-нитроанилина и о-нитрофенола. Значительный интерес представляет изучение взаимосвязи изменения в ряду ароматических нитросоединений потенциалов ионизации и геометрических параметров реакционного центра молекул. Результаты, полученные для пара-заместителей нитробензола указывают на то, что донорные заместители уменьшают, а акцепторные увеличивают величину $r(C-N)$. Отметим, что аналогичные результаты получаются при использовании других квантово-химических методов [19-20]. Сопоставив тенденции изменения в ряду потенциалов ионизации и $r(C-N)$ можно отметить, что две эти величины изменяются симбатно: замещение в молекуле нитробензола атома водорода на акцепторные заместители сопровождается увеличением потенциала ионизации и длины связи $C-NO_2$; донорные заместители, наоборот, уменьшают две эти величины. Отмеченные особенности позволяют предположить, что в изменении потенциалов ионизации и $r(C-N)$ в ряду могут быть связаны корреляционной зависимостью. Результаты, представленные на рис. 2, подтверждают наличие подобной зависимости с достаточно высоким значением коэффициентов корреляции, равным 0,967 для результатов, полученных с использованием метода wB97XD. Рис. 2 – Корреляция между значениями потенциалов ионизации (ϵV) и $r(C-N)$ (Å) по данным метода wB97XD. При этом следует отметить, что анализировать изменение в ряду потенциалов ионизации молекул и $r(C-N)$ целесообразно отдельно от пара-, мета- и орто-изомеров нитробензола. Значительный интерес представляет изучение корреляционных зависимостей, связывающих изменения в ряду потенциалов ионизации и энергий диссоциации связи $C-NO_2$ и энергии активации радикального газофазного распада. При реализации радикального механизма первичного акта реакции эти величины очень близки. Для С-нитросоединений можно представить связь этих величин можно представить в следующем виде: $E = D(C-N) + RT$ (1) E – энергия активации радикального газофазного распада; $D(C-N)$ – энергия диссоциации связи $C-NO_2$, T – средняя температура интервала, в котором проводилось экспериментальное изучение кинетики термического разложения. Если, например, эта температура составляет 500 K, то различие в величинах E и $D(C-N)$ составляет 4,092 кДж/моль или около 1 ккал/моль. Поскольку энергия активации радикального газофазного распада монофункциональных производных нитробензола составляет величину порядка 70 ккал/моль, различие $D(C-N)$ и E является несущественным. Величина $D(C-N)$ может быть легко определена с использованием различных квантово-химических методов на основе расчетных значений энтальпий образования продуктов реакции и исходного соединения с использованием уравнения (2) (2) По данным расчета, донорные заместители увеличивают, а акцепторные – уменьшают прочность связи $C-NO_2$. Результаты расчета согласуются с имеющимися экспериментальными и расчетными

данными по величине энергии активации радикального газофазного распада ароматических нитросоединений. Из результатов расчета можно сделать вывод о том, что увеличение прочности связи C-NO₂ в молекулах производных нитробензола сопровождается уменьшением потенциала ионизации, т.е. две эти величины изменяются антибатно. Результаты, представленные на рис. 3 и 4 показывают, что изменение этих величин в ряду связано корреляционной зависимостью с достаточно высоким значением коэффициентов корреляции, которые при использовании данных методов BHandHLYP и w97XD равны соответственно -0,967 и -0,962. Рис. 3 - Корреляция между значениями потенциалов ионизации (эВ) и D(C-N) (ккал/моль) по данным метода BHandHLYP Рис. 4 - Корреляция между значениями потенциалов ионизации (эВ) и D(C-N) (ккал/моль) по данным метода wB97XD Наличие установленных в данной работе корреляционных зависимостей представляет значительный интерес для изучения влияния молекулярной структуры на скорость реакций мономолекулярного распада C-нитросоединений. Кроме того, подобные зависимости могут быть использованы для оценки надежности имеющихся экспериментальных данных.