

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 C-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.)
B3LYP/6-31G(d,p)	1,393 1,473 1,231	117,684 124,631 118,819
B3LYP/6-31G(d'f,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 ±1,5-2 ккал/моль. При этом следует иметь в виду, что даже для нитрометана, термохимическое 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±0,1 ккал/моль) и хорошо согласуется с кинетическими и терохимическими 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): (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): $D(C-N) = E + RT$, (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], $T_{cp} = 718K$. 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 3 – Различия экспериментальных и расчетных значений энтальпии образования нитробензола, радикалов, образующихся при разрыве связи C-N, и D(C-N) (ккал/моль) Метод $\Delta_f H_{0298}$ $C_6H_5NO_2$ $\Delta_f H_{0298}$ C_6H_5 $\Delta_f H_{0298}$ NO_2 D(C-N) (кинет.) D(C-N) (термохим.) Метод $\Delta_f H_{0298}$ $C_6H_5NO_2$ $\Delta_f H_{0298}$ C_6H_5 $\Delta_f H_{0298}$ 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 VSXC/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 VSXC/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 VSXC/TZVP -1,27 4,28 0,42 0,13 5,97 B3LYP/6-311++G(2d,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.