

Нгуен Ван Бо, Д. Л. Егоров, Р. В. Цышевский

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, ароматические нитросоединения, потенциал ионизации.

С использованием 4 различных квантово-химических методов теории функционала плотности и базиса TZVP рассчитаны на основе теоремы Купманса первые потенциалы ионизации молекул 28 ароматических нитросоединений (нитробензола и его монофункциональных производных). Изучены корреляционные зависимости потенциала ионизации с длиной и энергией диссоциации связи C–NO₂.

Keywords: quantum-chemical calculation, aromatic nitro compounds, the ionization potential.

With the use of four different quantum-chemical methods of density functional theory and the basis TZVP calculated from Koopmans theorem first ionization potentials of molecules 28 aromatic nitro compounds (nitrobenzene and its monofunctional derivatives). Studied correlations of the ionization potential with the length and bond dissociation energy C–NO₂.

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.	PBEPBE	B3LYP	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.

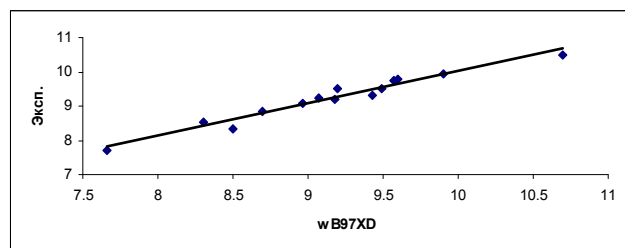


Рис. 1 – Корреляция между расчетными и экспериментальными значениями потенциалов ионизации (эВ)

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 случае существенно возрастает и составляет для метода PBE и B3LYP 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 NH_2 , OH , CH_3 , 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 – NO_2 -группой. В качестве количественной меры этого эффекта может служить разность $\sigma_R^+ - \sigma_R^-$ резонансных заместителей [18]. При введении в молекулу бензола или нитробензола акцепторных заместителей (групп NO_2 , CHO , COOH , $\text{C}\equiv\text{N}$) 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	92	100
p-ClC ₆ H ₅ -NO ₂	90	98
p-(CHO)-C ₆ H ₅ -NO ₂	94	101
p-(COOH)-C ₆ H ₅ -NO ₂	93	102
p-(CN)-C ₆ H ₅ -NO ₂	96	104
m-FC ₆ H ₅ -NO ₂	902	985
m-ClC ₆ H ₅ -NO ₂	885	970
m-HO-C ₆ H ₄ -NO ₂	829	911
m-NH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	755	837
m-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NO ₂	836	953
m-(CHO)-C ₆ H ₅ -NO ₂	936	1003
m-(COOH)-C ₆ H ₅ -NO ₂	933	1022
m-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	989	1075
m-(CN)-C ₆ H ₅ -NO ₂	947	1032
o-F-C ₆ H ₄ -NO ₂	900	983
o-Cl-C ₆ H ₄ -NO ₂	880	964
o-HO-C ₆ H ₄ -NO ₂	826	908
o-NH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂	744	828
o-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NO ₂	864	953
o-(CHO)-C ₆ H ₄ -NO ₂	925	991
o-(COOH)-C ₆ H ₄ -NO ₂	851	1009
o-C ₆ H ₄ (NO ₂) ₂	972	1036
o-(CN)-C ₆ H ₄ -NO ₂	939	1024

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 $r(\text{C}-\text{N})$. Отметим, что аналогичные результаты получаются при использовании других квантово-химических методов [19-20]. Сопоставив тенденции изменения в ряду потенциалов ионизации и $r(\text{C}-\text{N})$ можно отметить, что две эти величины изменяются симбатно: замещение в молекуле нитробензола атома водорода на акцепторные заместители сопровождается увеличением потенциала ионизации и длины связи $\text{C}-\text{NO}_2$; донорные заместители, наоборот, уменьшают две эти величины. Отмеченные особенности позволяют предположить, что в изменении потенциалов ионизации и $r(\text{C}-\text{N})$ 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.

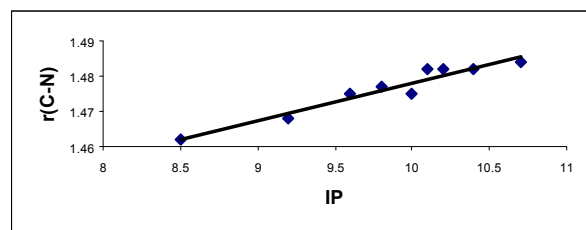


Рис. 2 - Корреляция между значениями потенциалов ионизации (эВ) и $r(\text{C}-\text{N})$ (Å) по данным метода wB97XD

При этом следует отметить, что анализировать изменение в ряду потенциалов ионизации молекул и $r(\text{C}-\text{N})$ 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 $\text{C}-\text{NO}_2$ 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:

$$E = D(C-N) + RT \quad (1)$$

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 К, 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)

$$D(C-N) = \Delta H_{f(r)R}^0 + \Delta_f H_{f(r)NO_2}^0 - \Delta_f H_{f(r)R-NO_2}^0 \quad (2)$$

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 $C-NO_2$ 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.

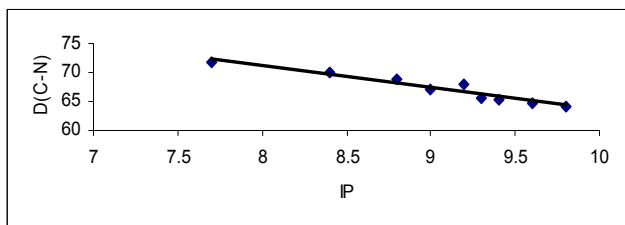


Рис. 3 - Корреляция между значениями потенциалов ионизации (эВ) и $D(C-N)$ (ккал/моль) по данным метода BHandHLYP

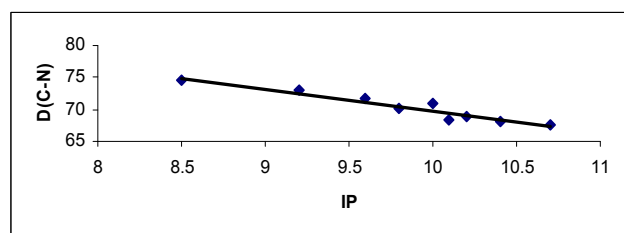


Рис. 4 - Корреляция между значениями потенциалов ионизации (эВ) и $D(C-N)$ (ккал/моль) по данным метода wB97XD

Наличие установленных в данной работе корреляционных зависимостей представляет значительный интерес для изучения влияния молекулярной структуры на скорость реакций мономолекулярного распада С-нитросоединений. Кроме того, подобные зависимости могут быть использованы для оценки надежности имеющихся экспериментальных данных.

Литература

1. Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев, *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство электрону. Справочник*. Москва, Наука, 1974.
2. Г.М. Храпковский, Г.Н. Марченко, А.Г. Шапов, *Влияние молекулярной структуры на кинетические параметры мономолекулярного распада С- и О-нитросоединений*. Казань, Фэн, 1997, 222 с.
3. М. Дьюар, *Теория молекулярных орбиталей в органической химии*. Москва, Мир, 1972, 560 с.
4. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, E.V. Nikolaeva, D.V. Chachkov, *Russian Chemical Reviews*, **78**, 10, 903-943 (2009).
5. E.A. Mazilov, E.V. Nikolaeva, G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, *Mendeleev Communications*, **17**, 6, 359-361 (2007).
6. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 34-39 (2010).
7. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Е.В. Николаева, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 44-49 (2010).
8. Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, Р.В. Цышевский, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **9**, 57-62 (2010).
9. Д.Д. Шарипов, Д.Л. Егоров, Д.В. Чачков, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **81**, 11, 1822-1836 (2011).
10. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шапов, *Вестник Казанского технологического университета*, **10**, 18-21 (2010).
11. А.Ф. Шамсутдинов, Д.В. Чачков, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шапов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 31-36 (2004).
12. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
13. Е.В. Огурцова, Е.А. Мазиллов, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **3**, 12-18 (2008).
14. А.Г. Шапов, Е.А. Николаева, Д.В. Чачков, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, **2**, 36-43 (2003).
15. G.M. Khrapkovskii, T.F. Shamsutdinova, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Computational and Theoretical Chemistry*, **686**, 1-3, 185-192 (2004).

16. G.M. Khrapkovskii, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Russian Journal of General Chemistry*, **71**, 9, 1449-1456 (2001).
17. Г.М. Храпковский, Е.А. Ермаков, В.А. Рафеев, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 12, 2118 (1994).
18. G.M. Khrapkovskii, D.V. Chachkov, A.G. Shamov, *Russian Journal of General Chemistry*, **74**, 11, 1708-1713 (2004).
19. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **45**, 10, 2309-2315 (1996).
20. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамов, Г.А. Шамов, В.А. Шляпочников, *Рос. хим. журнал. Журнал РХО им. Д.М. Менделеева*, **41**, 4, 14 (1997).

© Нгуен Ван Бо – асп. каф. катализа КНИТУ; Д. Л. Егоров – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. НИОКХ КНИТУ;
Р. В. Цышевский – канд. хим. наук, доц. каф. катализа КНИТУ, office@kstu.ru.