

Г. М. Храпковский, Д. Л. Егоров, Е. В. Николаева,
А. Г. Шамоу

ВЛИЯНИЕ ДОНОРНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ГАЗОФАЗНОГО РАСПАДА В РЯДУ ГИДРОКСИНИТРОБЕНЗОЛОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, нитрофенол, энергия диссоциации.

С использованием метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитаны энтальпии образования гидроксинитробензолов, радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂, и энергии диссоциации этой связи. Проанализированы наблюдаемые закономерности.

Keywords: quantum-chemical calculation, nitrophenol, dissociation energy.

With using B3LYP/6-31G(d,p) method are calculated enthalpy of formation hydroxynitrobenzene, radicals formed when disconnected C–NO₂ and the dissociation energy of this bond. The observed behaviors are analyzed.

В работе [1] были рассмотрены основные особенности влияния строения молекул на прочность связи C–NO₂ и энергию активации радикального газофазного распада в ряду нитрофенолов. При этом основное внимание уделялось рассмотрению влияния на энергию диссоциации связи C–NO₂ ($D(C-N)$) внутримолекулярных водородных связей и увеличения в молекулах числа нитрогрупп, проявляющих акцепторные свойства [2]. В данном сообщении анализируется изменение $D(C-N)$ при введении в молекулу гидроксильных групп, являющихся в ароматической системе достаточно сильными донорами. Ранее влияние донорных заместителей мы обсудили на примере аминогрупп в аминонитробензолах [3]. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09 [4] методом B3LYP/6-31G(d,p). Метод B3LYP широко используется для обсуждения строения и реакционной способности различных классов нитросоединений, в том числе и для оценки барьеров реакций газофазного мономолекулярного распада [5-22]. Все приводимые в работе данные были получены для оптимальных конформаций соединений и радикалов, что подтверждалось наличием только положительных значений в матрице Гессе. Оценки $D(C-N)$ проводились из энтальпий образования продуктов реакции (1) и исходных соединений с использованием уравнения (2):



$$D(C-N) = \Delta_f H_R^\circ + \Delta_f H_{NO_2}^\circ - \Delta_f H_{R-NO_2}^\circ \quad (2)$$

Энтальпии образования оценивались из полных электронных энергий стандартными методами. Геометрия гидроксинитробензолов задавалась таким образом, чтобы обеспечить возможность образования внутримолекулярных водородных связей. Что касается положения остальных гидроксильных групп, то в тех случаях, когда их направление не совпадает с направлением гидроксильной группы, образующей водородные связи, в табл. 1, где представлены основные результаты расчетов, использовался символ 1; при совпадающем направлении – символ 2.

Поскольку основной интерес представляет влияние количества и положения гидроксильных групп в изученных соединениях, мы не будем специально анализировать данные по энтальпиям образования соединений. Соответствующие результаты расчета будут привлекаться только для объяснения тенденций изменения $D(C-N)$ в ряду. Отметим только, что увеличение в молекулах нитроаренов числа гидроксильных групп вызывает существенное (на 40-50 ккал/моль) снижение энтальпии образования соединений. Энтальпии образования радикалов при этом уменьшаются на 35-45 ккал/моль.

Среди факторов, вызывающих увеличение прочности связи C–NO₂, прежде всего, следует назвать возможность образования внутримолекулярной водородной связи при 1,2-расположении гидроксильной группы и нитрогруппы. Если геометрия молекулы не позволяет образовать внутримолекулярную водородную связь, то увеличения $D(C-N)$ не происходит. В качестве примера, подтверждающего это положение, можно привести расчетные данные, полученные для 1,3-дигидрокси-5-нитробензола. Величина $D(C-N)$ в этом соединении минимальная среди изученных дигидроксинитробензолов; она практически не отличается от оценки, полученной для м-нитрофенола (69,8 и 69,87 ккал/моль соответственно). В м-нитробензоле и 1,3-дигидрокси-5-нитробензоле не может проявляться прямое полярное сопряжение. Следовательно, судя по полученным данным, наличие в 1,3-дигидрокси-5-нитробензоле дополнительной по сравнению с м-нитрофенолом гидроксильной группы практически не влияет на прочность связи C–NO₂. Анализ данных по энтальпиям образования молекулы и радикала объясняет резкое уменьшение $D(C-N)$ в 1,3-дигидрокси-5-нитробензоле по сравнению с другими изученными дигидроксинитробензолами тем, что в этом соединении расчет предсказывает наибольшую величину энтальпии образования, а для образующегося при гомолитическом разрыве связи C–NO₂ радикала, наименьшую величину энтальпии образования.

Таблица 1 – Энтальпии образования гидроксинитробензолов, радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂, и энергии диссоциации этой связи (ккал/моль)

Соединения	$\Delta_f H^\circ$ соединения	Позиция отщепления	$\Delta_f H^\circ$ радикала	D(C–N)
о-нитрофенол	-27,45	2	43,25	76,41
м-нитрофенол	-21,59	3	42,57	69,87
п-нитрофенол	-22,92	4	43,83	72,46
1,3-дигидрокси-6-нитробензол (1)	-68,15	6	5,45	79,31
1,3-дигидрокси-6-нитробензол (2)	-68,61	6	5,33	79,65
1,4-дигидрокси-6-нитробензол (1)	-64,53	6	6,32	76,56
1,4-дигидрокси-6-нитробензол (2)	-63,75	6	6,21	75,67
1,5-дигидрокси-6-нитробензол	-70,74	6	5,71	82,16
1,3-дигидрокси-5-нитробензол	-60,4	5	3,69	69,8
1,3,5-тригидрокси-4-нитробензол	-112,49	4	-32,38	85,82
1,3,5-тригидрокси-4,6-динитробензол	-114,94	4	-38,31	82,34
1,3,5-тригидрокси-4,6-динитробензол	-114,94	6	-48,19	72,46
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (1)	-103,47	2	-38,98	70,2
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (1)	-103,47	4	-29,45	79,73
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (1)	-103,47	6	-48,53	60,65
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (2)	-104,21	любое	-40,16	69,76
NO ₂	-	-	5,71	-

Влияние полярного сопряжения на величину D(C–N) можно проследить также на примере 1,3-дигидрокси-6-нитробензоле и 1,4-дигидрокси-6-нитробензоле. В первом из этих соединений гидроксильная группа в положении 3 может участвовать в прямом полярном сопряжении с нитрогруппой, по отношению к которой она находится в п-положении; во втором соединении гидроксильная группа в положении 4 не может участвовать в полярном сопряжении с нитрогруппой. Различие примерно в 3 ккал/моль в D(C–N) этих соединений и может служить ориентировочной оценкой полярного сопряжения. Отметим, что близкая оценка может быть получена на основе различия D(C–N) м-нитрофенола и п-нитрофенола (2,59 ккал/моль).

Наибольшее среди изученных дигидроксинитробензолов значение D(C–N) наблюдается для 1,5-дигидрокси-6-нитробензола; происходит это в основном за счет снижения энтальпии образования молекулы. В близком по структуре 1,3,5-тригидрокси-4-нитробензоле величина D(C–N) возрастает еще на 3,5 ккал/моль и достигает 85,82 ккал/моль. Увеличение прочности связи в этом случае может быть связано с проявлением полярного сопряжения. В 1,3,5-тригидрокси-4,6-динитро- и 1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензолах действуют те же факторы, влияющие на прочность связи C–NO₂, которые были рассмотрены при обсуждении гидроксинитробензолов. Увеличение в молекулах количества нитрогрупп, проявляющих акцепторные свойства, приводит к снижению электронной плотности по связи C–NO₂ и уменьшению ее прочности.

Интересно, что по данным расчета энтальпии образования радикалов, образующихся при разрыве связи C–NO₂ в 1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензоле, существенно различаются. Соответственно почти на 20 ккал/моль различаются и D(C–N). Наиболее прочными являются связи при C₄,

наименее прочными – при C₆. Анализ данных по геометрии молекул показывает (рис. 1), что наиболее прочной является двухсторонняя водородная связь в положении 4. Разрыв этой связи приводит к значительному увеличению энтальпии соответствующего радикала и росту D(C–N). В изомере гидроксильные группы повернуты так, что все варианты разрыва связи C–N являются эквивалентными (рис. 2).

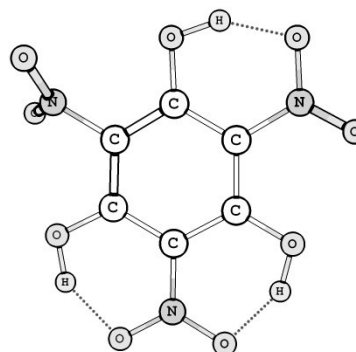


Рис. 1 – 1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол

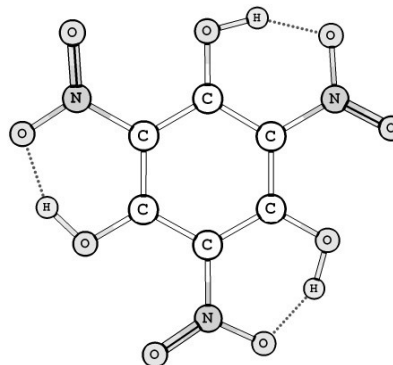


Рис. 2 – Изомер 1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензола

Литература

1. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 2, 7-9 (2014).
2. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, (2014).
3. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 24, 7-10 (2013).
4. 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.
5. Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, *Успехи химии*, **78**, 10, 980-1021 (2009).
6. И.В. Аристов, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 1, 7-10 (2011).
7. 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).
8. Л.П. Смирнов, *Успехи химии*, **79**, 5, 466-483 (2010).
9. В.А. Пальм. *Теоретические основы органической химии*. Москва, Высшая школа, 1974, 448 с.
10. Д.Л. Егоров, Г.М. Храпковский, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 10, 18-21 (2010).
11. Д.Л. Егоров, Е.А. Мазиллов, Е.В. Огурцова, Т.Ф. Шамсутдинов, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 12-16 (2011).
12. Д.В. Чачков, Д.Л. Егоров, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 44-49 (2010).
13. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 7-9 (2013).
14. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 21, 20-23 (2013).
15. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 7-9 (2013).
16. Г.М. Храпковский, Д.Л. Егоров, А.Г. Шамо́в, *Вестник Казанского технологического университета*, 22, 13-16 (2013).
17. А.Г. Шамо́в, Е.В. Николаева, Г.М. Храпковский, *ЖОХ*, **74**, 8, 1327-1342 (2004).
18. Г.М. Храпковский, Е.В. Николаева, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 6, 983-996 (2004).
19. G.G. Garifzianova, R.V. Tsyshevskii, A.G. Shamov, G.M. Khrapkovskii, *International Journal of Quantum Chemistry*, **107**, 13, 2489-2493 (2007).
20. G.M. Khrapkovskii, A.G. Shamov, G.A. Shamov, V.A. Shlyapochnikov, *Russian Chemical Bulletin*, **50**, 6, 952-957 (2001).
21. Г.М. Храпковский, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо́в, *ЖОХ*, **74**, 11, 1835-1841 (2004).
22. Е.А. Мазиллов, Е.В. Николаева, А.Г. Шамо́в, Г.М. Храпковский, *Mendeleev Commun.*, **17**, 5, 359-361 (2007).

© Г. М. Храпковский – д.х.н., профессор кафедры катализа КНИТУ, office@kstu.ru; Д. Л. Егоров – к.ф.-м.н., н.с. НИОКХ КНИТУ; Е. В. Николаева – к.х.н., доцент кафедры катализа КНИТУ; А. Г. Шамо́в – начальник отделения информатизации КНИТУ.