

Введение Свойства 2,6-ди-трет.бутилфенолов связаны с пространственным экранированием фенольного гидроксила, что определяет реакционную способность в гомолитических и гетеролитических реакциях. С пероксидными радикалами производные 2, 6-ди-трет.-бутилфенолов проявляют свойства антиокси-дантов [1,2], в реакциях с электрофильными агентами вследствие депротонирования фенольного гидроксила образуются соединения с циклогексадиеноновой структурой. Наиболее детально исследованы закономерности образования бромциклогексадиенонов (хинобромистых соединений) при бромировании 2,6-ди-трет.-бутилфенолов в протонных растворителях [3-5]. На основании ранее выполненных исследований можно сделать вывод, что специфические свойства пространственно-затрудненных фенолов связаны с деформацией геометрии связей и нарушением копланарности связи гидроксильной группы с ароматическим циклом [8]. По данным [9], связь C-O наклонена к плоскости ароматического кольца под углом 140°. В настоящей работе выполнены расчеты в приближении PM6 структур 2,6-ди-трет.бутилфенолов, 2,6-ди-трет.бутилфенолятов и 2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-(3,5)-диен-1-онов, позволяющие на количественном уровне оценить влияние стерического фактора на свойства пространственно затрудненных фенолов. Актуальность выполненных исследований связана со значимостью этих фенолов в практике синтеза стабилизаторов для полимерных материалов, новых биологически активных препаратов, получение которых связано с изучением закономерностей алкилирования 2,6-ди-трет.бутилфенола. Экспериментальная часть Расчет геометрий и энергий молекул проводили в программе квантово-химических расчетов - Мопак 2009 [8]. Полуэмпирический метод PM6 позволяет рассчитывать энергии локальных минимумов геометрических структур по методу Хартри-Фока при градиентах (norm) менее 0.1 с использованием параметра EF. Визуализацию структур и расчет зарядов выполняли в программе ChemBio3D. Величины газофазных стандартных энтальпий (H₀) и энтропий (S₀) для 298 К вычисляли с использованием поправок на колебательную энергию H₀ и S₀ из данных мопак-файлов. Энергии стерического взаимодействия (steric energy) вычисляли в программе MM2 (ChemBio3D). Обсуждение результатов Согласно теории квантово-химических исследований электронная плотность в молекуле распределяется между положительными зарядами, а в случае пространственно-затрудненных фенолятов – между атомами металла, кислорода и углеродами ароматического цикла. В зависимости от эффективного радиуса металла в ряду Li – Na – K влияние третично-бутильных групп приводит к изменениям геометрии молекул фенолятов и энергии стерического взаимодействия (H_{0s}) в сравнении с 2,6-ди-трет.бутилфенолом (таблица1)

Таблица 1 - Углы в молекулах 2,6-ди-трет.-бутилфенола и 2,6-ди-трет.бутилфенолятов лития, натрия и калия: M Угол w/ град C(3)-C(5)-O(6) C(5) – C(1) – C(10) C(1) – C(10) – C(3) H Li Na K 176.2 121.2 17.6 172.1 126.5 22.3 169.9

120.3 18.2 171.1 117.8 18.3 В молекуле 2,6-ди-трет.бутилфенолята лития угол между атомом кислорода и плоскостью шестичленного цикла равен 172.1о, а величина $H_{os} = 119.1$ кДж.моль⁻¹. В структуре влияние стерического фактора приводит к изменению угла между связями углерода третично-бутильной группы и ароматического цикла, величина которого составляет 22.3о. В структуре 2,6-ди-трет.бутилфенолята натрия происходит перекрывание орбиталей метильных групп третично-бутильного заместителя и атома натрия (длина связи $d [O(6) - Na(9)] = 2.122 \text{ \AA}$, связи $Na(9) - H(21) d = 1.574 \text{ \AA}$. В молекуле 2,6-ди-трет.бутилфеноляте калия атом металла координационно связан с р-связями ароматического цикла. В связи с этим для структур 2,6-ди-трет.бутилфенолятов натрия и калия вычислить энергии H_{os} не представляется возможным. В молекуле 2,6-ди-трет.бутилфенола угол между атомами кислорода и плоскостью шестичленного цикла равен 176.2о (отклонение от плоскости 3.8о) и не меняется в ряду 4-Х-замещенных 2,6-ди-трет.бутилфенолов (X=CH₃, tBu, Br, Cl, CN, NO₂). Заместители оказывают влияние на энергии стерического взаимодействия (H_{os}) и геометрические параметры структур (табл. 2).

Таблица 2 - Заряды на атомах и энергии стерического взаимодействия в 4-(X)-замещенных 2,6-ди-трет.бутилфенолах

Заместитель X	Заряд, q	O(6)	C(3)	H_{os}	кДж. моль ⁻¹																	
H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	Br	Cl	CN	NO ₂	-0.2743	-0.0964	-0.2807	-0.0121	-0.2813	-0.0137	-0.2874	-0.0959	-0.2995	+0.1312	-0.2501	-0.0315	-0.2436	-0.0107	36.3	35.1
							54.9	37.3	36.8	35.4	24.3											

Пространственное экранирование гидроксильной группы препятствует образованию межмолекулярных ассоциатов, а депротонирование водорода гидроксильной группы в реакции с бромом приводит к образованию броциклогексадиенонов (схема 1). Схема 1 Квантово-химический расчет структур этих соединения позволяет на количественном уровне оценить влияние заместителей на свойства продуктов бромирования, вычислить геометрические параметры и энергии гомолитического разрыва связи C-Br. Известно, что в зависимости от природы заместителя в 4 положении 2,6-ди-трет.бутилфенола при бромировании образуются соединения с орто- или пара-хинолидной структурой (рис.1а и 1б), однако причины этого явления остаются неисследованными. Рис. 1 а - Структура 2,4-дибром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-3,5-диен-1-она Рис. 1 б - Структура 4,4-дибром-2,6-ди-трет.-бутилциклогекса-2,5-диен-1-она Результаты указывают, что определяющим фактором могут быть различия в энергиях H_{os} орто и пара структур (табл. 3). В молекулах 4-бром-4-Х-2,6-ди-трет.бутил-циклогекса-2,5-диен-1-онов (пара-хинобромиды) атом брома имеет положительный заряд в пределах $q = +0.005 \div 0.153$, атом углерода в положении (3) имеет положительный заряд в пределах $q = +0.0831 \div 0.2511$. Данные расчета указывают на зависимость величин тригональных углов в структурах от заместителя X. В орто и пара-хинобромиды длина связи C-Br в пределах $1.937 \div 2.029 \text{ \AA}$. 4-Бром-2,6-ди-трет.бутил-циклогекса-2,5-диен-1-она (X=H)

изомерен структуре 4-бром-2,6-ди-трет.бутилфенола. Сравнительные результаты расчетов позволяют оценить изменения энергетических и геометрических параметров в результате бромирования 2,6-ди-трет.бутилфенола (табл. 4). Таблица 3 - Заряды на атомах, длины C-Br связей, углы и энергии стерического взаимодействия в 4-(X)-замещенных 2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-(3,5)-диен-1-онах

Заместитель X	H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	Br	Cl	CN	NO ₂																					
Структура	пара	орто	пара	пара	пара	пара	пара																					
орто	орто	орто	орто	Заряд, q	Br	C(3)	-0.001	+0.0831	+0.025	+0.1615	+0.039	+0.1226	+0.005	+0.2149	+0.022	+0.2511	+0.053	+0.1554	+0.153	+0.1517	+0.010	+0.0551	+0.060	+0.1121	+0.043	-0.0453	+0.052	-0.0519
Связь C-Br, d/Å	1.998	2.029	1.937	1.975	2.000	2.012	1.956	1.996	2.011	1.994	1.979	Нос.кДж. моль ⁻¹	52.7	59.8	90.3	56.0	65.2	88.2	114.1	90.7	98.2	91.1	65.2					

Таблица 4 - Углы, энергии образования (Hfo), энтальпии (Ho) и энтропии (So) в 4-бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5- диен-1-оне (1) и 4-бром- 2,6-ди-трет.бутилфеноле (2) Связь d/Å C-Br Угол w/ град C(3)-C(5)- C(3)-Br(36) O(6) O(6) Hfo кДж. моль⁻¹ Ho кДж. моль⁻¹ So Дж/ моль⁻¹ /град

Соединение	1	2								
d/Å C-Br	1.998	1.378								
Угол w/ град C(3)-C(5)- C(3)-Br(36)	159.2	24.4								
O(6) O(6) Hfo кДж. моль ⁻¹	176.1	17.4								
Ho кДж. моль ⁻¹	183.5	275.0								
So Дж/ моль ⁻¹ /град	51.8	52.3								
Энтальпии (Ho) и энтропии (So) соединений 1 и 2 имеют близкие величины. Известно [3,9], что в зависимости от заместителей хинобромистые соединения претерпевают спонтанные перегруппировки с перемещением атома брома по радикальному механизму. Однако количественные данные о гомолизе связи C-Br неизвестны. Из расчетов энергий образования бромциклогекса-диенонов и соответствующих феноксильных радикалов вычислены энергии гомолитического разрыва C-Br связи: D(C-Br) = Hfo(4-X-2,6-tBu-C ₆ H ₂ -O·) + Hfo (Br) - Hfo (4-Br-4-X-2,6-tBu-C ₆ H ₂ -O) Hfo (Br) = 106.7 кДж.моль ⁻¹ (расчетные данные). Таблица 5 - Энергии образования 4-замещенных 4-бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онов (4-Br-4-X-2,6-tBu-C ₆ H ₂ -O), 4-замещенных 2,6-ди-трет.бутилфеноксильных радикалов (4-X-2,6-tBu-C ₆ H ₂ -O·) и энергии гомолитического разрыва C-Br связи X -Hfo (4-Br-4-X-2,6-tBu-C ₆ H ₂ -O) кДж..моль ⁻¹ -Hfo (4-X-2,6-tBu-C ₆ H ₂ -O·) кДж.моль ⁻¹ D(C-Br) кДж.моль ⁻¹ H CH ₃ C(CH ₃) ₃ Br Cl CN NO ₂	219.0	261.7	323.1	189.8	237.0	63.1	262.1	179.7	224.9	283.8
Величина энергии разрыва связей C-Br (D(C-Br) =201.9 кДж.моль ⁻¹) в молекуле (2) соответствует известным данным [10]. Хинобромид 1 (X=H) в твердой фазе изомеризуется в 4-бром-2,6-ди-трет.бутилфенол [3] и по данным расчета происходит увеличение энергии разрыва связи C-Br. Зависимость D(C-Br) в 4-(X)-замещенных 4-бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онах от s* Тафта заместителя X является линейной с коэффициентом корреляции r=0.9688 (рис.5). Рис. 5 - Зависимость энергии гомолитического разрыва C-Br связи в 4-(X)-замещенных бром-2,6-ди-трет.бутилциклогекса-2,5-диен-1-онах от констант s* Тафта заместителя X; коэффициент корреляции r = 0.9688 Результаты корреляции D(C-Br) от s* Тафта в ряду 4-(X)-замещенных 2,6-ди-трет.бутилцикло-										

гекса-2,5-диен-1-онов свидетельствуют о влиянии заместителя X на гомолиз связи C-Br. Следовательно, эти константы, учитывающие влияние заместителей по индуктивному механизму, применимы для гомолитических реакций, протекающих с разрывом связи с геминальным углеродом шестичленного цикла. Заключение Наличие третично-бутильных групп в молекуле производных 2,6-ди-трет.бутилфенола приводит к изменению геометрии структур. Эти изменения характеризуются энергией стерического взаимодействия, величина которой зависит от природы заместителей.