

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): R-NO₂ → R• + NO₂ (1) (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 ΔfH⁰ соединения

Позиция отщепления	ΔfH ⁰ 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