

Экспериментально изучено два основных механизма термического распада ароматических нитросоединений: радикальный распад с гомолитическим разрывом наименее прочной в молекуле связи C-NO₂ и процесс изомеризации с внутренним переносом водорода от водородсодержащих заместителей к нитрогруппе с образованием соответствующих аци-нитросоединений [1, 2]. Оба этих механизма являются многостадийными в зависимости от молекулярной структуры соединений и условий эксперимента могут конкурировать друг с другом. Так, например, с увеличением в молекуле количества нитрогрупп снижается энергия диссоциации связи C-NO₂ и энергия активации газофазного радикального распада [3-5]. В этом случае, судя по имеющимся экспериментальным данным, снижается барьер нерадикального распада, однако величина энергии активации существенно слабее зависит от количества нитрогрупп в молекуле. По результатам теоретических исследований, с отмеченными выше механизмами могут конкурировать и другие. Надежно установлено [6-9], что энтальпия активации нитро-нитритной перегруппировки существенно (на 7-12 ккал/моль) ниже D(C-N), что открывает возможность конкуренции этого процесса с радикальным механизмом. За счет существенно более высокого значения предэкспоненциального множителя (A-фактора) реакции в условиях эксперимента (T ~ 300-600 °C) превалирует радикальный механизм. Однако при снижении температуры вклад нитро-нитритной перегруппировки (ННП) в эффективную константу скорости возрастает, и возможность протекания данного механизма следует учитывать при корректной оценке D(C-N) из экспериментальных данных на основе уравнения (1): $D(C-N) = E - RT$, (1) где E - экспериментальное значение энергии активации радикального распада, R - универсальная газовая постоянная, T - средняя температура интервала, в котором проводилось экспериментальное изучение кинетики термического разложения. Для ароматических нитросоединений надежно оценить D(C-N) из экспериментальных данных достаточно сложно. В ряду нитрофенолов конкуренцию радикальному механизму наряду с ННП может оказывать, как уже отмечалось выше, процесс изомеризации с образованием на первичной стадии реакции аци-нитросоединений. Данный механизм реализуется, если OH-группа находится в 1,2-положении к нитрогруппе. С увеличением в молекуле нитрогрупп число соответствующих изомеров возрастает; из 6 изомерных тринитрофенолов образование аци-нитросоединений невозможно только в 3,4,5-тринитрофеноле. Процесс изомеризации в условиях эксперимента протекает с существенно более высокой скоростью, что практически исключает возможность определения D(C-N) на основе уравнения (1). Вместе с тем, надежные значения D(C-N) и энергии активации радикального газофазного распада можно получить с использованием современных квантово-химических методов. Для большого числа C-, N-, O-нитросоединений было установлено, что расчетные оценки D(C-N) и E хорошо согласуются с

имеющимися экспериментальными значениями [6-23]. В данном сообщении мы приводим расчетные значения $D(C-N)$, полученные с использованием гибридного метода теории функционала плотности B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Ранее было показано, что этот вариант позволяет получить хорошо согласующиеся с экспериментом оценки $D(C-N)$ для различных классов С-нитросоединений, в том числе и нитроаренов. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных программ Gaussian 09 [24]. Энергии диссоциации оценивались для реакции $R-NO_2 \rightarrow R\cdot + NO_2$ (2) на основе энтальпий образования продуктов реакции и исходного соединения с использованием уравнения (3): (3) Энтальпии образования радикалов определялись из полных электронных энергий для оптимальных конформаций. Энтальпии образования нитрофенолов были опубликованы и проанализированы нами в нашей работе [25]. Они также были использованы для расчета $D(C-N)$ по уравнению (3). Результаты работы [25] были использованы для расчета энтропий реакций из абсолютных энтропий продуктов и исходных соединений. В данном сообщении, также как и в опубликованных ранее работах [26-30], где приведены соответствующие данные для нитротолуолов и нитроанилинов, основное внимание мы уделяли влиянию молекулярной структуры на изменение в ряду энтальпий образования и $D(C-N)$. В ряду нитрофенолов возможно образование достаточно сильных внутримолекулярных водородных связей при 1,2-расположении гидроксильных групп и нитрогрупп. Корректная оценка энергии внутримолекулярной водородной связи в нитрофенолах требует специального исследования, которое мы предполагаем осуществить в дальнейшем. В данном сообщении мы приводим сведения о ее достаточно грубой ориентировочной оценке на основе различия энергий диссоциации в двух вариантах соединений: в одном из них OH-группа повернута в положение, благоприятствующее образованию внутримолекулярной водородной связи; в другом OH-группа повернута так, что образование внутримолекулярной водородной связи маловероятно. На рис. 1 и 2 приведены соответствующие структуры для о-нитрофенола. Рис. 1 - OH-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи Рис. 2 - OH-группа повернута относительно NO₂-группы В работе [25] были проведены два ряда соответствующих значений для энтальпий образования нитрофенолов, которые были использованы для оценки $D(C-N)$ и ΔS_p . Расчетные значения энтальпий образования и абсолютных энтропий радикалов представлены в табл. 1, а величины энергий диссоциации и энтропий реакции - в табл. 2 (OH-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи). Таблица 1 - Энтальпии образования и абсолютные энтропии радикалов, образующихся при разрыве связи C-NO₂ в нитрофенолах Радикал Позиция отщепления $\Delta_f H^0$ (ккал/моль) S^0 (Дж/(моль•К))

о-нитрофенол	2	43,25	75,79
м-нитрофенол	3	42,57	75,87
п-нитрофенол	4	43,83	75,91
2,3-динитрофенол	2	41,33	90,15
2,3-динитрофенол	3	34,25	87,80
2,4-динитрофенол	2	37,98	89,56
2,4-			

динитрофенол 4 34,06 87,52 2,5-динитрофенол 2 39,72 89,95 2,5-динитрофенол 5 32,37 87,41 2,6-динитрофенол 2(6) 44,86 91,48 3,4-динитрофенол 3 39,25 89,98 3,4-динитрофенол 4 41,67 90,19 3,5-динитрофенол 3(5) 39,26 90,09 2,3,4-тринитрофенол 2 50,06 105,62 2,3,4-тринитрофенол 3 34,88 102,25 2,3,4-тринитрофенол 4 46,35 102,98 2,3,5-тринитрофенол 2 41,26 104,38 2,3,5-тринитрофенол 3 34,69 102,36 2,3,5-тринитрофенол 5 43,72 101,81 2,3,6-тринитрофенол 2 46,43 105,25 2,3,6-тринитрофенол 3 39,58 102,67 2,3,6-тринитрофенол 6 46,38 101,76 2,4,5-тринитрофенол 2 48,82 104,07 2,4,5-тринитрофенол 4 36,28 102,35 2,4,5-тринитрофенол 5 32,84 101,82 2,4,6-тринитрофенол 4 39,88 102,24 2,4,6-тринитрофенол 2(6) 43,15 105,00 3,4,5-тринитрофенол 4 43,84 104,84 3,4,5-тринитрофенол 3(5) 49,70 105,09 NO₂ - 5,71 58,76

Таблица 2 - Энергии диссоциации связи C-NO₂ и энтропии реакции газофазного радикального распада изомерных нитрофенолов

Соединения

Позиция отщепления D(C-N) (ккал/моль) ΔSp (Дж/(моль•K))

о-нитрофенол 2 76,41 48,32 м-нитрофенол 3 69,87 45,96 п-нитрофенол 4 72,46 46,28 2,3-динитрофенол 2 63,94 48,47 2,3-динитрофенол 3 56,86 46,13 2,4-динитрофенол 2 73,43 48,04 2,4-динитрофенол 4 69,51 46,00 2,5-динитрофенол 2 73,10 47,80 2,5-динитрофенол 5 65,75 45,26 2,6-динитрофенол 2(6) 72,92 49,42 3,4-динитрофенол 3 57,91 46,07 3,4-динитрофенол 4 60,33 46,28 3,5-динитрофенол 3(5) 67,14 46,00 2,3,4-тринитрофенол 2 66,03 48,85 2,3,4-тринитрофенол 3 50,85 45,48 2,3,4-тринитрофенол 4 62,32 46,21 2,3,5-тринитрофенол 2 61,55 48,17 2,3,5-тринитрофенол 3 54,98 46,15 2,3,5-тринитрофенол 5 64,01 45,60 2,3,6-тринитрофенол 2 61,48 48,47 2,3,6-тринитрофенол 3 54,63 45,90 2,3,6-тринитрофенол 6 61,43 44,99 2,4,5-тринитрофенол 2 71,73 47,83 2,4,5-тринитрофенол 4 59,19 46,11 2,4,5-тринитрофенол 5 55,75 45,58 2,4,6-тринитрофенол 4 67,22 46,11 2,4,6-тринитрофенол 2(6) 70,49 48,87 3,4,5-тринитрофенол 4 53,14 47,23 3,4,5-тринитрофенол 3(5) 59,00 47,47

При условиях, благоприятствующих образованию внутримолекулярной водородной связи, изменение в ряду энтальпий образования нитрофенильных радикалов не превышает 9 ккал/моль. В то же время, зависимость энтальпии образования от структуры радикала проявляется вполне заметно. По данным расчета, наименьшая в ряду величина энтальпии образования наблюдается для радикала, образующегося при разрыве связи C5-NO₂ в 2,5-динитрофеноле; наибольшая - в радикале, образующемся при разрыве связей C2(6)-NO₂ в 2,6-динитрофеноле. Интересно, что при одинаковом расположении в нитрофенильных радикалов нитрогрупп величина энтальпии образования радикала существенно зависит от положения связи C-NO₂, при разрыве которой в молекуле динитрофенола он образовался. Так, например, при разрыве связи C2-NO₂ в молекулах 2,3-; 2,4-; 2,5- и 2,6-динитрофенолов энтальпии образования различаются более чем на 5 ккал/моль. Существенно больше различаются в этом случае энергии диссоциации связи C-NO₂. Интервал изменения D(C2-N)

составляет 9,46 ккал/моль. Максимальное значение $D(C-N)$ расчет предсказывает для 2,4-динитрофенола (это наибольшая величина среди изомерных динитрофенолов). Наименее прочной, по данным расчета, является связь $C2-NO_2$ в 2,3-динитрофеноле. В этом соединении имеется две рядом расположенные соседние нитрогруппы, что вызывает стерические напряжения, для минимизации которых нитрогруппы поворачиваются относительно плоскости кольца, что вызывает нарушение сопряжения и уменьшение $D(C-N)$. Сравнение энтальпий образования соединений и радикалов показывает, что основную роль в уменьшении $D(C-N)$ при расчете по формуле (3) играет увеличение энтальпии образования соединения (2,3-динитрофенола). По аналогичной причине уменьшается $D(C-N)$ в 2,3,4-тринитрофеноле; в этом соединении расчет предсказывает наименьшую среди изомерных динитрофенолов величину $D(C-N)$. Наличие в молекуле двух нитрогрупп при $C3$ и $C4$ существенно увеличивает энтальпию образования молекулы (наименьшая величина среди изомерных динитрофенолов). Рост энтальпии образования радикала в этом случае способствует увеличению $D(C-N)$. В результате прочность связи $C3-NO_2$ на 1 ккал/моль выше, чем прочность связи $C2-NO_2$ в близком по структуре соединении - 2,3-динитрофеноле. Однако и в 2,3-динитрофеноле и в 3,4-динитрофеноле снижение $D(C-N)$ связано с проявлением стерических факторов. Увеличение $D(C-N)$ в ряду можно связать с проявлением двух структурных факторов, влияющих на величину энтальпий образования исходных молекул: наличием внутримолекулярной водородной связи при орто-расположении OH - и NO_2 -группы и проявлением полярного сопряжения при 1,2- и 1,4-расположении этих групп. Влияние внутримолекулярной водородной связи, очевидно, превалирует. Во всяком случае, значение $D(C-N)$ при разрыве $C2-NO_2$ в 2,4-динитрофеноле и 2,6-динитрофеноле, в которых обе нитрогруппы могут участвовать в полярном сопряжении, практически не отличаются от значения, полученного для 2,5-динитрофенола. В этом соединении NO_2 -группа при $C5$ в полярном сопряжении с группой OH участвовать не может [23]. Значительный интерес для понимания роли различных факторов на величину $D(C-N)$ в динитрофенолах имеют результаты, полученные для 3,5-динитрофенола. В этом соединении отсутствует возможность образования внутримолекулярной водородной связи, кроме того, не проявляется и полярное сопряжение, поскольку обе нитрогруппы находятся в мета-положении к гидроксильной группе. Сравнение с 2,5-динитрофенолом показывает, что величина $D(C-N)$ в этой молекуле на 1,39 ккал/моль больше. В то же время, $D(C2-N)$ в 2,5-динитрофеноле почти на 6 ккал/моль прочнее связей в 3,5-динитрофеноле. Из приведенных данных следует, что увеличение за счет образования внутримолекулярной водородной связи одной из $D(C-N)$ в молекуле сопровождается снижением прочности другой связи по сравнению с близким по структуре соединением, в котором оба эти фактора отсутствуют. Мы не будем

рассматривать другие особенности влияния молекулярной структуры на изменение $D(C-N)$ в ряду динитрофенолов, хотя результаты, представленные в табл. 1 и 2 позволяют это сделать. Отметим только, что наиболее сильное увеличение в ряду динитрофенилов наблюдается за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Сравнение с о-нитрофенолом показывает, что увеличение в молекуле числа нитрогрупп снижает $D(C-N)$ примерно на 3 ккал/моль. Очевидно, примерно на такую же величину снижается и прочность водородной связи. В тринитрофенолах в большинстве изомеров имеются расположенные в орто-положении нитрогруппы. Единственным исключением является 2,4,6-тринитрофенол, в котором нитрогруппы разделены. Прежде всего, по этой причине расчет предсказывает для 2,4,6-тринитрофенола наименьшее среди изомерных нитрофенолов значение энтальпии образования и величину $D(C-N)$. Среди других факторов, стабилизирующих структуру 2,4,6-тринитрофенола следует отметить возможность образования внутримолекулярной водородной связи, а также возможность полярного сопряжения нитрогрупп с гидроксильной группой. Сравнение полученных расчетных значений $D(C-N)$ в 2,4,6-тринитрофеноле и 2,4,5-тринитрофеноле можно сделать вывод о том, что и прочность внутримолекулярной водородной связи и эффект полярного сопряжения зависит только от геометрических особенностей нитрогрупп в положении 2; прежде всего, от расположения этих групп в плоскости кольца. Если это условие соблюдается, то геометрические особенности других нитрогрупп на прочность связи $C-NO_2$ влияют слабо. В самом деле, по данным расчета, $D(C-N)$ в 2,4,5-тринитрофеноле даже превышает (на 1,24 ккал/моль) оценку, полученную для $D(C-N)$ в 2,4,6-тринитрофеноле. В то же время прочность связи C_4-NO_2 в 2,4,6-тринитрофеноле почти на 8 ккал/моль выше, чем в 2,4,5-тринитрофеноле. В других изомерных динитрофенолах связи $C-NO_2$ менее прочные, чем в рассмотренных выше молекулах. Связано это, прежде всего, с тем, что нитрогруппы в 1,2- и 1,2,3-положениях препятствуют образованию внутримолекулярных водородных связей. На примере молекул о-нитрофенола, 2,4-динитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола можно проследить влияние накопления нитрогрупп, не приводящих к стерическим напряжениям. Можно отметить, что введение дополнительной нитрогруппы снижает $D(C-N)$ на 2-3 ккал/моль.