

В настоящее время имеется обширный материал по молекулярной структуре, кинетике и механизму термического распада различных классов нитросоединений [1, 2]. Во многих случаях эти данные получены с использованием современных квантово-химических методов [3-15].

Значительный интерес представляют, в частности, результаты, полученные для ароматических нитросоединений [16-20]. Нитробензол и его монофункциональные производные являются удобным объектом для обсуждения особенностей влияния молекулярной структуры на аррениусовские параметры первичного акта реакции мономолекулярного распада. В данном сообщении рассматривается один из наиболее интересных аспектов данной проблемы – анализ структурных факторов, влияющих на энергию активации (E) и предэкспоненциальный множитель (A) реакции радикального газофазного распада нитроаренов. Теоретическое изучение геометрии большого числа монофункциональных производных нитробензола (НБ) проводилось нами с использованием различных квантово-химических методов, прежде всего, неэмпирических и гибридных методов теории функционала плотности (DFT-методов). Результаты различных методов близки и хорошо согласуются с экспериментом. В дальнейшем мы будем в большинстве случаев использовать данные метода B3LYP/6-31G(d). Основные геометрические параметры НБ и ряда его важнейших производных представлены в табл.1. Для обсуждения реакций термического распада наибольший интерес представляют геометрические параметры реакционного центра - группы C-NO₂. По данным табл. 1 в ряду изученных соединений длина связи C-NO₂ ($r(C-N)$) изменяется незначительно (меньше, чем на 3 пм); однако, наблюдаемые изменения можно связать с молекулярной структурой. Прежде всего, отметим, что значения $r(C-N)$ для мета-производных НБ являются практически постоянными в ряду ($147,5 \pm 0,2$ пм). Донорные заместители (CH₃-, NH₂-, OH-группы, а также атомы галогенов) вызывают уменьшение $r(C-N)$. Заместители, находящиеся в орто-положении ведут себя более сложно. Метильная группа и нитрогруппа, а также атомы хлора и брома вызывают незначительное увеличение $r(C-N)$ по сравнению с НБ. Этот эффект, очевидно, связан с проявлением стерических взаимодействий в результате которых нитрогруппа поворачивается относительно плоскости фенильного кольца. Поворот нитрогруппы нарушает сопряжение, вследствие чего и происходит незначительный рост $r(C-N)$. В о-нитротолуоле и о-нитроанилине нитрогруппа и заместители находятся в плоскости кольца, сопряжение проявляется наиболее сильно, а значение $r(C-N)$ для указанных соединений является минимальным в ряду. Отмеченные закономерности изменения $r(C-N)$ позволяют сделать вывод о том, что основные изменения длины связи C-NO₂ в ряду монофункциональных производных нитробензола происходит под влиянием двух основных факторов: прямого полярного сопряжения донорных заместителей с акцептором – NO₂-группой и стерических

эффектов при наличии объемных заместителей (CH_3 , атома хлора и брома) в орто-положении к нитрогруппе. Как известно [22], прямое полярное сопряжение проявляется при наличии донорных заместителей в орто- и пара-положении к нитрогруппе. Если донорные заместители находятся в мета-положении, то этот эффект не проявляется; если в молекуле НБ атом водорода замещается на акцептор (нитрогруппу), это приводит к увеличению $r(\text{C}-\text{N})$. Длина связи $\text{N}=\text{O}$ $r(\text{N}-\text{O})$ в ряду монофункциональных производных НБ изменяется очень слабо. Обращает внимание только увеличение $r(\text{N}-\text{O})$ в орто-положении и орто-нитрофеноле, что может быть связано с возможным проявлением внутримолекулярных водородных связей в указанных выше соединениях. Эффект сопряжения существенно влияет на величину барьера вращения нитрогруппы. Измерение барьеров вращения различных функциональных групп является одним из важных направлений исследований строения органических молекул. Отметим, что за исключением НБ и нескольких его простейших производных, сколько-нибудь надежные экспериментальные оценки барьеров вращения нитрогруппы в ароматических нитросоединениях отсутствуют. В табл. 2 приведены расчетные значения барьеров вращения для большого числа монофункциональных производных НБ. При оценке барьеров вращения нитрогруппы предварительно использовались представленные в табл. 1 геометрические параметры. В процессе принудительного вращения нитрогруппы проводилась оптимизация всех остальных геометрических параметров.

Таблица 2 – Барьеры вращения нитрогруппы в ароматических нитросоединениях по данным метода B3LYP/6-31G(d)

Соединение	Барьер вращения, кДж/моль
нитробензол	31,4
п-динитробензол	27,6
о-нитротолуол	18,0
1,3,5-тринитробензол	28,9
м-нитротолуол	31,4
о-фторнитробензол	17,6
п-нитротолуол	33,1
м-фторнитробензол	30,5
о-нитроанилин	46,1
п-фторнитробензол	34,3
м-нитроанилин	31,4
о-хлорнитробензол	9,6
п-нитроанилин	41,4
м-хлорнитробензол	31,0
о-нитрофенол	63,6
п-хлорнитробензол	32,6
м-нитрофенол	30,1
о-бромнитробензол	10,5
п-нитрофенол	37,7
м-бромнитробензол	31,0
о-динитробензол	5,0
п-бромнитробензол	32,6
м-динитробензол	30,1

По данным метода B3LYP/6-31G(d) для большинства изученных соединений наиболее выгодным является расположение NO_2 -группы в плоскости фенильного кольца. Исключение составляют только некоторые орто-производные, для которых плоское расположение нитрогруппы является энергетически невыгодным (о-нитротолуол, о-динитробензол, о-хлорбензол, о-бромбензол). Отвечающие минимуму энергии углы поворота нитрогруппы приводятся в табл. 1. По результатам расчет наибольшая величина барьера в ряду изученных соединений наблюдается для о-нитрофенола (63,6 кДж/моль) и о-нитроанилина (46,0 кДж/моль). Аномально высокий барьер в о-нитрофеноле можно объяснить наличием внутримолекулярной водородной связи, разрыв которой при вращении

требует значительных затрат энергии. Ориентировочную оценку энергии водородной связи в о-нитрофеноле можно получить, взяв разность барьеров вращения в этом соединении и п-нитрофеноле. Полученная оценка (кДж/моль) хорошо согласуется с экспериментальными данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. Наличие сильной внутримолекулярной водородной связи в о-нитрофеноле подтверждается данными по температурам кипения о-нитрофенола (217 0С и 279 0С соответственно) [21]. Наличие сильной внутримолекулярной водородной связи снижает возможность образования межмолекулярных водородных связей; за счет этого в о-нитрофеноле и наблюдается значительное снижение температуры кипения по сравнению с п-нитрофенолом. Весь массив расчетных данных по величинам барьеров вращения нитрогруппы в ряду нитроаренов можно классифицировать с учетом факторов, влияющих на эффект сопряжения в п-электронной системе молекул. Как уже отмечалось выше, среди этих факторов наиболее важным является эффект прямого полярного сопряжения. В мета-изомерах, в которых этот эффект невозможен, наблюдаются близкие, для всех изученных соединений более низкие значения барьеров вращения. За исключением о-нитрофенола и о-нитроанилина, во всех других случаях расчетные оценки барьеров вращения для п-изомеров выше, чем для о-изомеров. Это связано с тем, что сопряжение нарушается стерическими взаимодействиями, занимающими значительный объем заместителей (CH₃-группы, атомы хлора и брома) и нитрогруппы. Рассмотренные факторы влияния молекулярной структуры на длину связи C-NO₂ и барьер вращения нитрогрупп относительно этих связей практически совпадают. Можно поэтому ожидать, что две эти величины будут изменяться согласованно: уменьшение $r(C-N)$ сопровождается увеличением барьера вращения. Результаты, представленные на рис. 1 показывают, что подобная зависимость действительно имеет место. Рис. 1 – Зависимость барьера вращения нитрогруппы от длины связи C-N (коэффициент корреляции 0,98) При реализации радикального механизма первичного акта реакции энергия активации практически совпадает с энергией диссоциации связи C-NO₂ ($D(C-N)$). Уравнение $E = D(C-N) + RT$ (1) можно использовать при отсутствии барьера рекомбинации радикалов, образующихся в ходе реакции $R-NO_2 \rightarrow R\cdot + NO_2$ (2) $D(C-N)$ можно оценить через энтальпию образования реагентов и продуктов реакции: (3) Расчетные значения энтальпий образования нитроаренов, ароматических радикалов и $D(C-N)$ представлены в табл. 2. Отметим, что близкие значения $D(C-N)$ получаются и при использовании других методов теории функционала плотности [7]. Мы не будем подробно анализировать тенденции изменения энтальпий образования соединений и радикалов; эти вопросы обсуждаются в работах [16-18]. Ограничимся только некоторыми наиболее интересными с учетом проблематики нашей работы результатами по изменению в ряду энтальпий изомерных соединений и радикалов. При обсуждении данных по геометрии ароматических

нитросоединений мы отметили важную роль стерических факторов, вызывающих в некоторых орто-изомерах поворот нитрогруппы относительно плоскости кольца. Анализ энтальпий образования показывает, что этот фактор влияет на величину энтальпий образования нитроаренов. Так, например, энтальпии образования о-хлорнитробензола и о-бромнитробензола значительно, более чем на 20 кДж/моль превышают расчетные значения для мета- и пара-изомеров; для радикалов соответствующие различия не превышают 5 кДж/моль. Результаты расчета свидетельствуют о том, что основную роль в увеличении энтальпии образования в этом случае играет взаимодействие занимающих значительный объем атомов хлора и брома с нитрогруппой. Аналогичный эффект, относительно более слабо выраженный, проявляется и в о-нитротолуоле. В о-нитробензоле по данным расчета нитрогруппа также повернута (на 130) относительно плоскости кольца, что вызывает нарушение сопряжения и, как следствие, увеличение энтальпии образования. Однако, в этом случае нарушение сопряжения, очевидно, в основном, вызвано отталкиванием отрицательно заряженных атомов фтора и кислородов нитрогруппы. Для большинства изученных соединений энтальпии образования мета-изомеров незначительно превышают оценки для пара-изомеров. Что касается энтальпий образования ароматических радикалов, то различия для изомеров в этом случае значительно меньше, чем для молекул нитроаренов. При этом в большинстве случаев энтальпии образования радикалов, образующихся при отрыве нитрогруппы от пара-изомеров, выше, чем в случае отрыва от мета- и орто-изомеров. Отмеченные тенденции позволяют объяснить основные изменения в ряду энергии диссоциации связи C-NO₂. Для соединений, в молекулах которых имеются донорные заместители, значения D(C-N) для п-изомеров в большинстве случаев выше, чем для мета и орто-изомеров. Исключение составляет только о-нитрофенол, в котором расчет предсказывает максимальное в ряду значение D(C-N). Не вызывает сомнений, что этот результат объясняется проявлением сильной внутримолекулярной водородной связи, что вызывает сильное снижение энтальпии образования о-нитрофенола по сравнению с мета- и пара-изомерами. Значительно слабее подобный эффект проявляется в о-нитроанилине. Более высокие в большинстве случаев значения D(C-N) для пара-изомеров связаны с проявлением прямого полярного сопряжения и его влияния на энтальпии образования исходных соединений. Таким образом, изменение в ряду нитроаренов геометрических параметров реакционного центра (прежде всего, r(C-N)), барьеры вращения нитрогруппы, энтальпии образования молекул, значения D(C-N) в ряду нитроаренов определяются двумя основными факторами: стерическими взаимодействиями объемных заместителей в орто-положении к нитрогруппе и прямым полярным сопряжением донорных заместителей с акцептором (NO₂-группой). Второй фактор является более существенным, и он в значительной степени определяет

изменение в ряду $D(C-N)$ и энергия активации радикального распада. Отмеченные закономерности позволяют ожидать, что в ряду нитроаренов энергии диссоциации связи $C-NO_2$ будут изменяться монотонно с $r(C-N)$. Действительно, в работе [16] отмечается наличие подобной зависимости с высоким коэффициентом корреляции ($\sim 0,94$) для пара-изомеров. Кроме того, анализ данных, представленных выше, позволяет ожидать, что симбатная зависимость с достаточно высоким коэффициентом корреляции должна наблюдаться и для $D(C-N)$ и барьеров вращения нитрогруппы. Результаты, представленные на рис. 2, подтверждают наличие подобной зависимости. Рис. 2 – Корреляция между значениями барьеров вращения и $D(C-N)$ (коэффициент корреляции 0,96) Следует особо подчеркнуть, что эта зависимость наблюдается для всех изученных нитроаренов, а не только для п-изомеров. Наличие подобных зависимостей позволяет не только объяснить все наблюдаемые изменения $D(C-N)$ и энергии активации газофазного радикального распада, но и контролировать, а в необходимых случаях и уточнять экспериментальные оценки.