

Изучению особенностей влияния молекулярной структуры на энергию активации радикального распада С-нитросоединений посвящено большое число экспериментальных [1-6] и теоретических [7-20] исследований. В большинстве случаев при этом рассматривалось влияние факторов, снижающих энергию активации и прочность связи С-NO₂. Было установлено, в частности, что в ряду нитроалканов наиболее сильное уменьшение энергии диссоциации связи С-NO₂ (D(C-N)) происходит при замещении в молекуле атомов водорода на занимающие значительный объем электроотрицательные атомы и группы (Cl, Br, I, NO₂). В то же время такой сильный электроотрицательный заместитель как атом фтора очень слабо влияет на величину D(C-N). В ряду ароматических нитросоединений наблюдается несколько иная картина. В работе [7] на примере монофункциональных производных нитробензола были подробно проанализированы различные электронные и стерические факторы, влияющие на величину D(C-N), и предложен метод расчета энергии активации радикального газофазного распада, хорошо согласующийся с экспериментом. Было установлено также, что этот метод может быть использован также для контроля результатов эксперимента и исправления ошибок в определении энергии активации. В последние годы проводилось систематическое изучение молекулярной структуры, энтальпий образования и энергий диссоциации ароматических нитросоединений с использованием современных квантово-химических методов; при этом были использованы и неэмпирические многошаговые методы (G3, G3B3, G4) [21-25]. Изучались, в основном, монофункциональные производные нитробензола. Значительно меньше внимания уделялось изучению полинитробензолов. В работах [26-29] было начато систематическое изучение нитротолуолов и нитроанилинов. В продолжение этих исследований в данном сообщении мы приводим результаты изучения ряда нитро- и аминопроизводных нитроанилина. Следует отметить, что в теоретических работах очень мало внимания уделялось совместному влиянию нескольких донорных и акцепторных заместителей, и полученные нами результаты позволяют частично восполнить имеющиеся пробелы. Расчеты проводились с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP и базиса 6-31G(d,p). Ранее на примере большого числа нитросоединений было установлено, что эта комбинация метода и базиса позволяет получить хорошо согласующиеся с экспериментальными данными результаты [7, 21-25]. Расчеты проводились с использованием пакета прикладных квантово-химических программ Gaussian 09 [30]. Все приводимые в работе данные получены для оптимальных конформаций соединений, что подтверждалось наличием только положительных значений в матрице Гессе. Энергии диссоциации связи С-NO₂ для реакции радикального распада (1) рассчитывались из энтальпий образования продуктов реакции (1) и исходных соединений с использованием уравнения (2): $R-NO_2 \rightarrow R\cdot + NO_2$ (1) (2) Энтальпии

образования оценивались из полных электронных энергий стандартными методами. Основные результаты расчеты представлены в табл. 1. При анализе энтальпий образования аминонитробензолов обращает внимание резкое снижение этой величины в молекулах 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и 1,3,5-триамино-4,6-динитробензола. Для других изученных аминонитробензолов энтальпии образования изменяются незначительно. Наблюдаемые различия не превышают 5 ккал/моль. Существенно более низкие значения энтальпий образования 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и 1,3,5-триамино-4,6-тринитробензола можно объяснить образованием внутримолекулярных водородных связей. По данным рентгеноструктурного анализа, в этих соединениях имеется несколько двусторонних водородных связей. Таблица 1 – Энтальпии образования некоторых аминонитробензолов и радикалов, образующихся при разрыве связи C-NO₂, а также D(C-NO₂) (ккал/моль)

Соединения	$\Delta_f H^0$ соединения	$\Delta_f H^0$ радикала D(C-N)
о-нитроанилин	15,05	83,84
74,5 м-нитроанилин	18,19	82,92
70,44 п-нитроанилин	15,86	84,43
74,28 1,3-диамино-6-нитробензол	13,67	86,71
78,75 1,4-диамино-6-нитробензол	19,07	87,93
74,57 1,5-диамино-6-нитробензол	14,7	86,41
77,42 1,3-диамино-5-нитробензол	19,39	84,6
70,92 1,3,5-диамино-4-нитробензол	13,44	103,13
95,4 1,3,5-диамино-4,6-динитробензол	2,76	86,33
89,28 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол	-1,35	76,08
83,14 NO ₂	-5,71	

Изменения энтальпий образования радикалов также сравнительно невелики (за исключением радикалов, образующихся при гомолитическом разрыве связи C-NO₂ в 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензоле и 1,3,5-триамино-4,6-динитробензоле) и не превышают 5 ккал/моль. Связать наблюдаемые изменения с молекулярной структурой соединений и радикалов довольно сложно. Так, например, среди изомерных нитроанилинов наибольшую величину энтальпии образования расчет предсказывает для м-нитроанилина. В этом соединении не проявляется прямое полярное сопряжение донора (аминогруппы) с акцептором (нитрогруппой). В молекулах о-нитроанилина и п-нитроанилина прямое полярное сопряжение проявляется. Более низкое значение энтальпии образования в о-нитроанилине можно объяснить влиянием внутримолекулярной водородной связи. Введение в молекулы нитроанилинов второй аминогруппы, как мы уже отмечали, слабо влияет на величину энтальпии образования. В то же время отмеченные выше различия сохраняются. Максимальное значение энтальпии образования среди изученных диаминонитроаренов расчет предсказывает для 1,3-диамино-5-нитробензола, соединения, в котором аминогруппы и нитрогруппы разделены, и невозможно по геометрическим особенностям образование внутримолекулярной водородной связи и прямого полярного сопряжения. Минимальное значение энтальпии образования, по данным расчета, наблюдается для 1,3-диамино-6-нитробензола. В этом соединении нитрогруппа находится по отношению к нитрогруппам при C1 и C3 соответственно в орто- и пара-положении. Структура молекулы

обеспечивает наиболее благоприятные возможности как для образования внутримолекулярной водородной связи с участием аминогруппы при C1, так и прямого полярного сопряжения с участием двух аминогрупп. Несколько выше (на 1 ккал/моль) величина энтальпии образования в молекуле 1,5-диамино-6-нитробензола. Этот результат можно объяснить, предположив, что в 1,5-диамино-6-нитробензоле не образуются двухсторонние внутримолекулярные водородные связи, а величина полярного сопряжения с участием аминогрупп при углеродах C1 и C3 выше, чем при углеродах положения C1 и C5. Влияние эффекта прямого полярного сопряжения нитрогруппы с двумя аминогруппами подтверждают и расчетные данные, полученные для 1,4-диамино-6-нитробензола. В этом соединении величина энтальпии образования на 5,4 ккал/моль превышает энтальпию образования 1,3-диамино-6-нитробензола. Единственное существенное отличие в структуре двух этих соединений в том, что при положении аминогруппы при C3 возможно, а при C4 – невозможно ее участие в прямом полярном сопряжении с нитрогруппой. Мы не будем анализировать различия в энтальпиях образования радикалов, а сосредоточим внимание на влиянии молекулярной структуры на изменения в ряду изученных соединений $D(C-N)$. Прежде всего, можно констатировать, что в большинстве случаев увеличение в молекулах аминонитробензолов числа аминогрупп приводит к увеличению прочности связи $C-NO_2$ и, следовательно, энергии активации радикального газофазного распада. Например, $D(C-N)$ в 1,3-диамино-6-нитробензоле и 1,4-диамино-6-нитробензоле превышает прочность связи $C-NO_2$ в о-нитроанилине (1-амино-2-нитробензоле) соответственно на 4,25 и 2,92 ккал/моль. Наиболее сильно этот эффект проявляется в молекулах 1,3,5-триамино-4-нитробензола, 1,3,5-триамино-4,6-динитробензола, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола, причем в этом ряду энергия активации уменьшается. На примере этой молекулы совершенно очевидно, что эффект влияния донорных заместителей (аминогрупп) значительно перекрывает влияние накопления в молекуле акцепторов (нитрогрупп). В этом случае следует учитывать и два важных дополнительных фактора, способствующих увеличению прочности связи $C-NO_2$. Это, прежде всего, возможность образования шести двусторонних внутримолекулярных водородных связей, а также благоприятные условия для проявления прямого полярного сопряжения донорных заместителей (аминогруппы) с акцепторами (нитрогруппы). В тоже время увеличения в триаминаонитробензоле числа нитрогрупп заметно уменьшает $D(C-N)$ (более чем на 12 ккал/моль). Оба эти фактора влияют на величину $D(C-N)$ в аминонитро- и диаминонитробензолах. Среди аминонитробензолов (нитроанилинов) наиболее прочной является связь $C-NO_2$ в орто-изомере (1-амино-2-нитробензоле). Это связано с тем, что в этой молекуле проявляется прямое полярное сопряжение и возможно образование внутримолекулярных водородных связей. В ряду изомерных диаминонитробензолов изменение $D(C-N)$ происходит под влиянием

тех же самых факторов. Интересно, что для всех изученных соединений в изменении наблюдается антибатная зависимость (коэффициент корреляции – - 0,87). Наличие подобной зависимости легко понять. Мы уже отмечали, что уменьшение энтальпии образования и увеличение $D(C-N)$ в ряду аминонитробензолов происходит под влиянием одних и тех же факторов: наличие внутримолекулярных водородных связей при расположении нитрогруппы в орто-положении к аминогруппе и проявление прямого полярного сопряжения, когда эти группы находятся в 1,2- и 1,4-положениях. В последнем случае прямое полярное сопряжение проявляется относительно сильнее. Значительный интерес представляет вопрос об изменении в ряду изученных соединений прочности связи $C-NH_2$. Энергию диссоциации этой связи для реакции (3) можно оценить из энтальпий образования реагентов и продуктов реакции на основе уравнения (4): $R-NH_2 \rightarrow R\cdot + NH_2$ (3) (4) Энтальпии образования аминонитробензолов, необходимые для оценки энергий диссоциации на основе уравнения (4) приведены в табл. 1. Энтальпии образования радикалов и расчетные значения энергий диссоциации представлены в табл. 2. Таблица 2 – Энтальпии образования некоторых аминонитробензолов и радикалов, образующихся при разрыве связи $C-NH_2$, а также $D(C-NH_2)$ (ккал/моль) Соединения $\Delta_f H^0$ радикала $D(C-N)$ о-нитроанилин 79,47 107,02 м-нитроанилин 77,66 102,07 п-нитроанилин 77,53 104,27 1,3-диамино-6-нитробензол 77,8 106,73 1,3-диамино-6-нитробензол 74,66 103,59 1,4-диамино-6-нитробензол 81,46 104,99 1,4-диамино-6-нитробензол 76,61 100,14 1,5-диамино-6-нитробензол 76,22 104,12 1,3-диамино-5-нитробензол 78,25 101,46 1,3,5-триамино- 2,4,6-тринитробензол 65,37 109,32 1,3,5-диамино-4-нитробензол 73,81 102,97 1,3,5-диамино-4-нитробензол 74,78 103,94 1,3,5-диамино-4,6-динитробензол 66,96 106,8 1,3,5-диамино-4,6-динитробензол 66,96 106,8 1,3,5-диамино-4,6-динитробензол 69,67 109,51 NH_2 42,6 - Анализ полученных результатов показывает, что прочность связи $C-NH_2$ значительно (на 20-25 ккал/моль) превышает прочность связи $C-NO_2$. Объясняется это тем, что в первом случае мы имеем связь, образованную с участием донорного заместителя (NH_2 -группы), а во втором – акцептора (NO_2 -группы). Что касается интервала изменения прочности связей $C-NO_2$ и $C-NH_2$, то он достаточно близок (13 ккал/моль). Изменение прочности связей происходит также под влиянием одних и тех же факторов. Как и $D(C-NO_2)$, величина $D(C-NH_2)$ увеличивается при возможности образования внутримолекулярной водородной связи, а также проявления прямого полярного сопряжения аминогруппы с нитрогруппой. В тех случаях, когда из-за структурных особенностей эти факторы не проявляются (м-нитроанилин, 1,3-диамино-5-нитробензол), мы имеем наименьшие среди изомеров значения прочности связей $C-NO_2$ и $C-NH_2$. Вместе с тем, имеются и определенные различия. Так, например, на основе расчетных данных можно сделать вывод, что прочность связи $C-NH_2$ практически не снижается при

увеличении в молекуле количества нитрогрупп. Наоборот, наиболее прочными являются связи в 1,3,5-диамино-2,4,6-тринитробензоле и 1,3,5-диамино-4,6-динитробензоле. В то же время в ряду 1,3,5-диамино-4-нитробензол, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол прочность связи C-NO₂ заметно (более чем на 12 ккал/моль) снижается. Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.