Изучение молекулярной структуры и физико-химических свойств нитрофенолов представляет значительный интерес для понимания общих закономерностей реакционной способности С-нитросоединений. Нитрофенолы способны к самопроизвольному разложению при сравнительно невысоких температурах, поэтому значительный интерес представляет изучение кинетики и механизма термического разложения этих соединений [1, 2]. В настоящее время имеются надежные экспериментальные данные по кинетике термического разложения в газообразном состоянии для изомерных нитрофенолов и 2,4,6-тринитрофенола [2, 3]. Однако даже среди этих 4 молекул значение энергии активации радикального газофазного распада и энергию диссоциации связи С-NO₂ (D(C-N)) можно оценить только для м-нитрофенола и п-нитрофенола. Для о-нитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола основным каналом термического разложения является нерадикальный механизм, связанный с внутримолекулярным переносом водорода гидроксильной группы к нитрогруппе и дальнейшим многостадийным распадом образующихся аци-нитросоединений [2, 3]. Надежные оценки энергии активации радикального газофазного распада и D(C-N) для нитрофенолов можно получить с использованием современных квантово-химических методов [4-12]. При реализации радикального механизма первичного акта реакции энергия активации практически совпадает с D(C-N) (1): $E = D(C-N) + RT$ (1) В свою очередь D(C-N) можно надежно оценить из энтальпий образования продуктов реакции и исходных соединений реакции (2): (2) В данном сообщении приводятся и анализируются энтальпии образования изомерных нитро-, динитро- и тринитрофенолов. Кроме того, для 15 молекул мы приводим значения абсолютных энтропий. Полученные результаты в дальнейшем будут использованы для расчета энтропий реакции и D(C-N). Расчеты проводились с использованием пакета прикладных квантово-химических программ Gaussian 09 [4], методом B3LYP/6-31G(d,p). Ранее было установлено, что этот метод позволяет для различных классов нитросоединений получить оценки, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [13-22]. Получение надежных расчетных оценок энтальпий образования для большого числа нитрофенолов позволяет оценить влияние внутримолекулярной водородной связи на изменение в ряду значений энтальпий и абсолютных энтропий нитрофенолов. Результаты расчета позволяют получить ориентировочную оценку величины водородной связи. Для этого геометрия молекул задавалась в двух различных вариантах. В первом из них водород ОН-группы располагался в наиболее благоприятном положении к образованию внутримолекулярной водородной связи; во втором случае ОН-группа была повернута относительно NO₂-группы (рис. 1, 2). Рис. 1 - ОН-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи Рис. 2 - ОН-группа повернута относительно NO₂-группы Полученные результаты представлены соответственно в табл. 1. Таблица 1 - Энтальпии образования и абсолютные

энтропии изомерных нитрофенолов (ОН-группа в положении, благоприятном к образованию внутримолекулярной водородной связи) Соединения $\Delta_f H_0$ (ккал/моль) S_0 (кал/(моль·К)) о-нитрофенол -27,45 86,24 м-нитрофенол -21,59 88,67 п-нитрофенол -22,92 88,39 2,3-динитрофенол -16,9 100,44 2,4-динитрофенол -29,74 100,28 2,5-динитрофенол -27,67 100,91 2,6-динитрофенол -22,35 100,83 3,4-динитрофенол -12,95 102,67 3,5-динитрофенол -22,17 102,85 2,3,4-тринитрофенол -10,26 115,53 2,3,5-тринитрофенол -14,58 114,97 2,3,6-тринитрофенол -9,34 115,54 2,4,5-тринитрофенол -17,2 115,00 2,4,6-тринитрофенол -21,63 114,89 3,4,5-тринитрофенол -3,59 116,38

Анализируя результаты расчета, основное внимание мы уделим данным об энтальпиях образования, представленным в табл. 1. Среди изомерных нитрофенолов наименьшее значение энтальпии образования расчета предсказывает для о-нитрофенола, наибольшее – для м-нитрофенола; величина энтальпии образования п-нитрофенола находится между ними. Объяснить полученные результаты можно, учитывая два основных фактора: наличие в о-нитрофеноле сильной внутримолекулярной водородной связи и проявление прямого полярного сопряжения донорного (ОН-группа) и акцепторного (NO₂-группа) заместителей. Ориентировочную оценку эффекта, связанного с проявлением прямого полярного сопряжения можно получить как разность энтальпий образования м-нитрофенола и п-нитрофенола; в мета-изомерах, как известно [23], этот эффект не проявляется. В качестве грубой оценки величины внутримолекулярной водородной связи можно использовать различие энтальпий образования о-нитрофенола и п-нитрофенола. Отметим также, что для изомерных нитрофенолов увеличение энтальпии образования сопровождается ростом абсолютных энтропий молекул. Закономерности изменения энтальпий образования в ряду динитрофенолов относительно сложнее. По данным расчета, наименьшие значения энтальпии образования наблюдаются для 2,4-изомера; наибольшие - для 3,4-динитрофенола. Наиболее значительное увеличение энтальпии образования среди изомерных динитрофенолов наблюдается при 1,2-расположении соседних нитрогрупп (2,3-динитрофенол, 3,4-динитрофенол). Различие энтальпий образования двух этих изомеров позволяет оценить стабилизирующее влияние внутримолекулярной водородной связи в 2,3-динитрофеноле (~4 ккал/моль). Это несколько меньше, чем различие в значениях энтальпий образования о-нитрофенола и п-нитрофенола. Однако при этом следует учитывать, что в 2,3-динитрофеноле расположенные рядом нитрогруппы повернуты относительно плоскости кольца, что приводит к нарушению сопряжения в молекуле. Сравнение расчетных значений нитрофенолов и динитрофенолов показывает, что накопление нитрогрупп слабо влияет на величину энтальпии образования. Так, например, энтальпии образования м-нитрофенола и 3,5-динитрофенола различаются менее чем на 0,6 ккал/моль. Еще меньше отличаются расчетные значения о-нитрофенола и 2,5-

динитрофенола (на 0,22 ккал/моль). Различие значений энтальпии образования 2,4-динитрофенола и 2,5-динитрофенола позволяет ориентировочно оценить влияние прямого полярного сопряжения в 2,4-динитрофеноле. Полученная оценка (2,07 ккал/моль) превышает различие в значениях энтальпий образования о-нитрофенола и п-нитрофенола (1,53 ккал/моль). Отметим, что если мы в 2,4-динитрофеноле и 2,5-динитрофеноле повернем ОН-группы в положения, в которых образование внутримолекулярной водородной связи становится невозможным, то различие в энтальпиях образования 2,4-динитрофенола и 2,5-динитрофенола равно 1,2 ккал/моль. Таким образом, наблюдаемые изменения энтальпий образования изомерных динитрофенолов можно объяснить с учетом 3 основных структурных факторов: прежде всего, существенный рост энтальпии образования наблюдаются вследствие стерических взаимодействий соседних нитрогрупп при их 1,2-расположении (2,3-динитрофенол, 3,4-динитрофенол); значительная стабилизация молекул происходит вследствие образования внутримолекулярной водородной связи (2,4-динитрофенол, 2,5-динитрофенол); кроме того, следует учитывать возможность снижения энтальпии образования за счет прямого полярного сопряжения (взаимодействия ОН- и NO₂-групп). Как уже отмечалось выше, с этим эффектом связано различие энтальпий образования 2,4-динитрофенола и 2,5-динитрофенола. Из ряда расчетных значений энтальпий образования динитрофенолов выпадает результат, полученный для 2,6-изомера. Возможно, что энтальпии образования 2,6-динитрофенола занижены и отвечает не абсолютному, а одному из локальных минимумов. Для того чтобы ответить на этот вопрос необходимо подробно изучить особенности вращения функциональных групп в этой молекуле, что мы и предполагаем сделать в дальнейшем. Отметим также, что в отличие от нитрофенолов, в изменении энтальпий образования и абсолютных энтропий динитрофенолов отсутствует какая-либо монотонная зависимость. В большинстве изомерных тринитрофенолов (5 из 6) имеются нитрогруппы в 1,2-положениях, что очевидно и вызывает существенное увеличение энтальпии образования по сравнению 2,4,6-тринитрофенолом, в котором нитрогруппы разделены. На примере этого соединения можно сделать вывод, что в ряду тринитрофенолов накопление в молекуле нитрогрупп (акцепторных заместителей) вызывает снижение величины энтальпии образования по сравнению с близкими по структуре динитрофенолами. При анализе данных по абсолютным энтропиям нитрофенолов обращает внимание тот факт, что изменение S_0 в ряду для них меньше, чем для динитрофенолов и тринитрофенолов. Следует также отметить, что для них не наблюдается монотонная зависимость в изменении $\Delta_f H^0$ и S_0 , хотя наибольшему в ряду значению энтальпии образования для 3,4,5-тринитрофенола отвечает максимальное значение абсолютной энтропии. Соответственно для 2,4,6-тринитрофенола расчет предсказывает наименьшие

значения энтальпии образования и абсолютной энтропии. При этом из расчетных данных следует, что энтальпия образования более чувствительна к изменению молекулярной структуры, чем абсолютная энтропия. Полученные в данной работе данные в дальнейшем будут использованы для оценки энтальпий и энтропий реакций радикального распада и анализа их изменения в зависимости от строения молекул, как это было сделано ранее для изомерных нитротолуолов [24, 25] и нитроанилинов [26-28].