

Современные квантово-химические методы широко используются для изучения молекулярной структуры и механизмов реакций различных классов C-, O-, N-нитросоединений, в том числе и процессов газофазного мономолекулярного распада [1-11]. В настоящее время достаточно подробно изучены основные закономерности влияния молекулярной структуры на изменение барьеров реакций газофазного распада ароматических нитросоединений, в основном моонитроаренов [12-21]. В работах [22-27] нами были изучены основные закономерности изменения энтальпий образования и энергий диссоциации связи C-NO₂ (D(C-N)) в ряду полинитротолуолов, пролинитроанилинов, прилинитрофенолов. В данном сообщении мы рассматриваем влияние молекулярной структуры на изменение прочности связи C-OH в нитрофенолах и полигидроксинитробензолах. Все приводимые ниже данные были получены с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian 09 [28] методом B3LYP/6-31G(d,p). Ранее для большого числа нитроаренов было установлено, что эта комбинация метода и базиса дает хорошо согласующиеся с экспериментом значения энтальпий образования и энергий диссоциации различных связей в ряду нитроаренов. Основные результаты расчета представлены в табл. 1. Все приведенные в таблице энтальпии образования рассчитывались для оптимальных конформаций стандартными методами из полных электронных энергий. 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 таблице использовался символ 1; при совпадающем направлении - символ 2. Энергии диссоциации связи C-OH оценивались для реакции (1) с использованием уравнения (2): $R-NO_2 \rightarrow R\cdot + OH$ (1) (2) Основное внимание при анализе полученных результатов мы уделяли изменению в ряду значений D(C-OH). Тенденции изменения энтальпий образования соединений и радикалов обсуждаются только в тех случаях, когда это необходимо для понимания закономерностей изменения D(C-OH). Обсуждение полученных результатов естественно начать с изомерных нитрофенолов - простейших в ряду соединений, имеющих одну нитрогруппу и одну гидроксильную группу. По данным расчета, наиболее прочной является связь C-OH в о-нитрофеноле. Существенное увеличение прочности связи в этом случае определяется значительным снижением энтальпии образования о-нитрофенола по сравнению с мета- и пара-изомерами. Если говорить о структурных факторах, влияющих на величину D(C-OH), то, прежде всего, следует отметить влияние внутримолекулярной водородной связи в о-нитрофеноле. Различие в расчетных значениях D(C-OH) п-нитрофенола и м-нитрофенола не столь высоко; оно не превышает 2,6 ккал/моль. Увеличение прочности связи C-OH в п-нитрофеноле по сравнению с м-нитрофенолом связано

уменьшение энтальпии образования п-нитрофенола и, во-вторых, небольшое увеличение энтальпии образования радикала при разрыве связи C-NO₂ по сравнению с энтальпией образования радикала, образующегося при аналогичном разрыве в молекуле мета-нитрофенола. Если говорить о влиянии структурных факторов, то различие величины D(C-OH) в п-нитрофеноле и м-нитрофеноле можно связать с проявлением полярного сопряжения донорного заместителя (гидроксильной группы) с акцептором (нитрогруппой). Этот эффект, как известно, проявляется при орто и пара-расположении доноров

Таблица 1 - Энтальпии образования гидроксинитробензолов, радикалов, образующихся при разрыве связи C-OH, и энергии диссоциации этой связи (ккал/моль) Соединения $\Delta_f H^0$ соединения Положение разрыва связи C-OH $\Delta_f H^0$ радикала D(C-OH)

о-нитрофенол	-27,45	1	79,47	117,81
м-нитрофенол	-21,59	1	77,66	110,14
п-нитрофенол	-22,92	1	77,53	111,34
1,3-дигидрокси-6-нитробензол (1)	-68,15	1	39,31	118,35
1,3-дигидрокси-6-нитробензол (1)	-68,15	3	32,37	111,41
1,3-дигидрокси-6-нитробензол (2)	-68,61	1	39,26	118,76
1,3-дигидрокси-6-нитробензол (2)	-68,61	3	32,37	111,87
1,4-дигидрокси-6-нитробензол (1)	-64,53	1	41,67	117,09
1,4-дигидрокси-6-нитробензол (1)	-64,53	4	34,07	109,49
1,4-дигидрокси-6-нитробензол (2)	-63,75	1	42,21	116,85
1,4-дигидрокси-6-нитробензол (2)	-63,75	4	34,07	108,71
1,5-дигидрокси-6-нитробензол	-70,74	1	(5)	34,26
1,3-дигидрокси-5-нитробензол	-60,4	1	(3)	38,82
1,3,5-тригидрокси-4-нитробензол	-112,49	1	-11,27	112,11
1,3,5-тригидрокси-4-нитробензол	-112,49	3	-6,31	117,07
1,3,5-тригидрокси-4-нитробензол	-112,49	5	-6,69	116,69
1,3,5-тригидрокси-4,6-динитробензол	-114,94	1	(3)	-8,14
1,3,5-тригидрокси-4,6-динитробензол	-114,94	5	-11,76	114,07
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (1)	-103,47	1	3,64	118
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (1)	-103,47	3	0,17	114,53
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (1)	-103,47	5	1,16	115,52
1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензол (2)	-104,21	любое	1,16	116,26

ОН - - 10,89 - и акцепторов и полностью отсутствует при 1,3-расположении этих групп [29]. Различия в значениях D(C-OH) п-нитрофенола и м-нитрофенола (1,2 ккал/моль) можно принять за ориентировочную оценку полярного сопряжения в нитрофенолах; различия в D(C-OH) о-нитрофенола и п-нитрофенола (6,67 ккал/моль) может служить ориентировочной оценкой внутримолекулярной водородной связи в о-нитрофеноле. Интересно, что приведенные выше оценки заметно отличаются от аналогичных оценок, которые можно сделать на основе данных по расчетным значениям D(C-N). Так, например, различия в прочности связи C-NO₂ в о-нитрофеноле и п-нитрофеноле составляет 3,95 ккал/моль, что существенно меньше, чем различие D(C-OH) в этих изомерах. В то же время, различия в значениях D(C-N) в п-нитрофеноле и м-нитрофеноле более чем в 2 раза превышает различия в значениях D(C-OH) для этих изомеров. В целом, прочность связей C-OH значительно (на 30-40 ккал/моль) превышает прочность связей C-NO₂ (D(C-N)) в этих соединениях. Связано это в основном с тем, что

энтальпии образования радикалов, возникающих при разрыве С-ОН значительно превышают энтальпии образования радикалов, появляющихся при разрыве связи С-NO₂. Кроме того, энтальпия образования радикала ОН более чем на 5 ккал/моль (по данным расчета) превышает энтальпию образования NO₂. Следовательно, оба этих фактора увеличивают величину D(С-ОН) по сравнению с D(С-N). Увеличение в молекулах оксинитробензолов количества гидроксильных групп не приводит к сколько-нибудь значительному изменению прочности связи С-ОН. Наблюдаемые различия не превышают 1-2 ккал/моль. Так, например, прочность связи С-ОН, в которой гидроксил участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи с нитрогруппой в молекуле 1,3-дигидрокси-6-нитробензоле, только на 0,54 ккал/моль превышает расчетное значение D(С-ОН) в о-нитробензоле. D(С-ОН) при С3 в этой молекуле (гидроксильная группа находится в пара-положении к нитрогруппе) практически не отличается от D(С-ОН) в п-нитрофеноле. Подобная тенденция вполне понятна, поскольку увеличение электронной плотности за счет полярного сопряжения происходит в основном по связи С-NO₂, образованной с участием акцептора. Введение в молекулы полигидроксиинитробензолов дополнительных нитрогрупп также слабо влияет на прочность связей С-ОН. Это можно видеть при сравнении расчетных значений D(С-ОН) о-нитрофенола, 1,3-дигидрокси-6-нитробензола, 1,3,5-тригидрокси-4,6-динитробензола и 1,3,5-тригидрокси-2,4,6-тринитробензола. Во всех случаях речь идет о разрыве связей С-ОН при С1, участвующих в образовании внутримолекулярных водородных связей. Таким образом, основным фактором, влияющим на прочность связей С-ОН в оксинитробензолах, является их участие (или неучастие) в образовании внутримолекулярных водородных связей. Все другие структурные факторы влияют на величину D(С-ОН) значительно меньше. Этим они отличаются от связи С-NO₂, на прочность которой существенно влияет полярное сопряжение [1, 12-21]. По этой причине для изученных соединений не наблюдается корреляция в изменении D(С-NO₂) и D(С-ОН). Исключение составляет только узкая группа соединений, образующих достаточно сильные внутримолекулярные водородные связи (рис. 1). Рис. 1 - Корреляционная зависимость между D(С-NO₂) и D(С-ОН) для некоторых гидроксиинитробензолов (коэффициент корреляции 0,99) D(С-ОН) для некоторых гидроксиинитробензолов, образующих достаточно сильные внутримолекулярные водородные связи. си-4,6-д)