

УДК 539.192:543.422.27:547.546

**ПИРАМИДАЛЬНОЕ ИСКАЖЕНИЕ ГРУППЫ NO₂ В АНИОН-РАДИКАЛЕ
2,4,6-ТРИМЕТОКСИНИТРОБЕНЗОЛА****Л.А. Шундрин***Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН*

E-mail: shundrin@nioch.nsc.ru

Статья поступила 4 апреля 2013 г.

Электрохимическим восстановлением в ДМФА получен анион-радикал 2,4,6-триметоксинитробензола, в спектре ЭПР которого наблюдались сверхтонкие расщепления от ядер ¹⁵N нитрогруппы и ¹³C бензольного кольца при природном содержании изотопов. Согласно квантово-химическим расчетам методом UB3LYP/6-31+G* с учетом сольватации по модели РСМ, в равновесной конформации AP 2,4,6-триметоксинитробензола нитрогруппа развернута относительно плоскости бензольного кольца на угол, близкий к 90°, и имеет пирамидальное строение, а значения рассчитанных констант изотропного сверхтонкого взаимодействия для этой конформации наиболее близки к экспериментальным величинам.

Ключевые слова: анион-радикалы, сверхтонкое взаимодействие, структурные искажения, нитробензол, нитрогруппа.

Возможность пирамидального искажения группы NO₂ у анион-радикалов (AP) ряда нитробензола с *орто*-расположенными по отношению к нитрогруппе заместителями неоднократно рассматривалась в литературе [1–3]. Физическая модель пирамидального искажения была предложена в нашей работе [4], где было показано, что величина пирамидального искажения, имеющего псевдо-Ян-Теллеровскую природу, связана с поворотом нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца. Угол поворота определяется взаимодействием атомов нитрогруппы с атомами ближайшего окружения, а угол пирамидального искажения — углом поворота. Используя этот подход, удалось описать наблюдаемую экспериментально картину констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) и их сольватационных зависимостей для AP ряда хлор- [5], фторзамещенных нитробензолов [6] и AP с *орто*-расположенными алкильными заместителями [7]. Для AP без заместителей в *орто*-положениях группа NO₂ и бензольное кольцо компланарны, и пирамидальное искажение отсутствует. Для AP с *орто*-расположенными заместителями группа NO₂ и бензольное кольцо теряют компланарность, спиновая плотность смещается в сторону нитрогруппы, а пирамидальное искажение последней дает дополнительный спин-делокализационный вклад в константу ИСТВ с ядром азота. Оба взаимосвязанных эффекта приводят к значительному увеличению константы a_{14N} .

По данным квантово-химических расчетов [4], константы ИСТВ с ядрами ¹⁴N и ¹³C(1) (*ortho*-положение к нитрогруппе) наиболее чувствительны к пирамидальному искажению группы NO₂, а величины констант с ядрами ¹³C в других положениях кольца зависят и от природы заместителя в данном положении. Для большинства AP ряда нитробензола экспериментальное наблюдение ИСТВ с ядрами ¹³C кольца с природным содержанием изотопа затруднено из-за достаточно сложной сверхтонкой структуры, были описаны лишь константы для AP с замести-

Экспериментальные константы ИСТВ (Гц) с ядрами ^{14}N , ^{13}C в АР нитробензола и в некоторых АР замещенных нитробензолов

АР	Растворитель/метод получения/температура, К	$a_{^{14}\text{N}}$	$a_{^{13}\text{C}(1)}$	$a_{^{13}\text{C}(4)}$	$a_{^{13}\text{C}(2,6)}$	Ссылка
1	ДМФА/ЭХВ/300	9,71	7,62	5,95		[8]
	ГМФТА/ЭХВ/300	8,96	7,05	6,14	4,70	[8, 9]
2	АЦ/восстановление щелочным металлом/300	19,00	5,20	—	9,42	[10]
3	АЦ/ЭХВ/300	16,60	5,50	—	7,40	[11]

Примечание. ЭХВ — электрохимическое восстановление, АЦ — ацетонитрил, ГМФТА — гексаметилфосфортриамид.

телями большого эффективного объема (табл. 1)*, для которых ИСТВ с протонами в составе заместителей не проявляется. В данной работе рассмотрены сверхтонкие взаимодействия в АР 2,4,6-триметоксинитробензола (4), содержащем заместители OCH_3 в обоих орто-положениях к нитрогруппе. Спектр ЭПР АР 4 должен характеризоваться сверхтонкой структурой (СТС) сходной с СТС АР 2 и 3 (см. табл. 1), поскольку ИСТВ с ядрами ^1H групп CH_3 не должно проявляться из-за достаточной их удаленности от системы π -электронов нитробензольного фрагмента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

2,4,6-Триметоксинитробензол был получен по методике, описанной в [12]. АР 4 был получен электрохимическим восстановлением предшественника в ДМФА по классической электрохимической методике, в анаэробных условиях (кислород удаляли методом "замораживание—откачивание—размораживание") в электрохимической ячейке со стационарным платиновым катодом, помещенным в резонатор ЭПР спектрометра. Поддерживающим электролитом служил перхлорат тетра-*n*-бутиламмония (0,1 М раствор). Восстановление проводили на потенциале первой обратимой одноэлектронной волны (–1,1 В относительно насыщенного каломельного электрода). Спектры ЭПР измеряли при $T = 298$ К на радиоспектрометре Bruker ESP-300 (X диапазон), оборудованном двойным резонатором. g -Фактор АР 4 измеряли с использованием двойного резонатора относительно эталона — ионов Mn^{2+} в сфалерите (третья линия, $g = 2,02983$) без перенастройки СВЧ моста.

Численную реконструкцию спектров ЭПР выполняли по программе SIMFONIA (Bruker, Германия) с учетом уширений в азотном триплете, вызванных вращательной диффузией АР в приближении быстрого вращения сферической молекулы.

Расчеты геометрических параметров и Ферми-контактной плотности на ядрах АР 4 выполняли методом UBZLYP/6-31+G* по программе GAMESS [13] с полной оптимизацией всех геометрических параметров. Для модельных конформаций с плоской нитрогруппой задавали соответствующие ограничения по геометрии. Для моделирования влияния растворителя использовали модель РСМ с параметрами для ДМФА: $\epsilon = 36,64$, $R_{\text{solv}} = 3,72$ Å, где ϵ — диэлектрическая константа, R_{solv} — эффективный радиус растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР АР 4** и их численные реконструкции представлены на рис. 1, *a-g*. Характер основной наблюдаемой СТС спектра соответствует ожидаемому и описывается схемой:

* 1 — АР нитробензола, 2 — АР 2,4,6-трис(трет-бутил)нитробензола, 3 — АР 2,6-дифенил-4-трет-бутилнитробензола.

** Спектр ЭПР АР 4, по нашим данным, в литературе не описан.

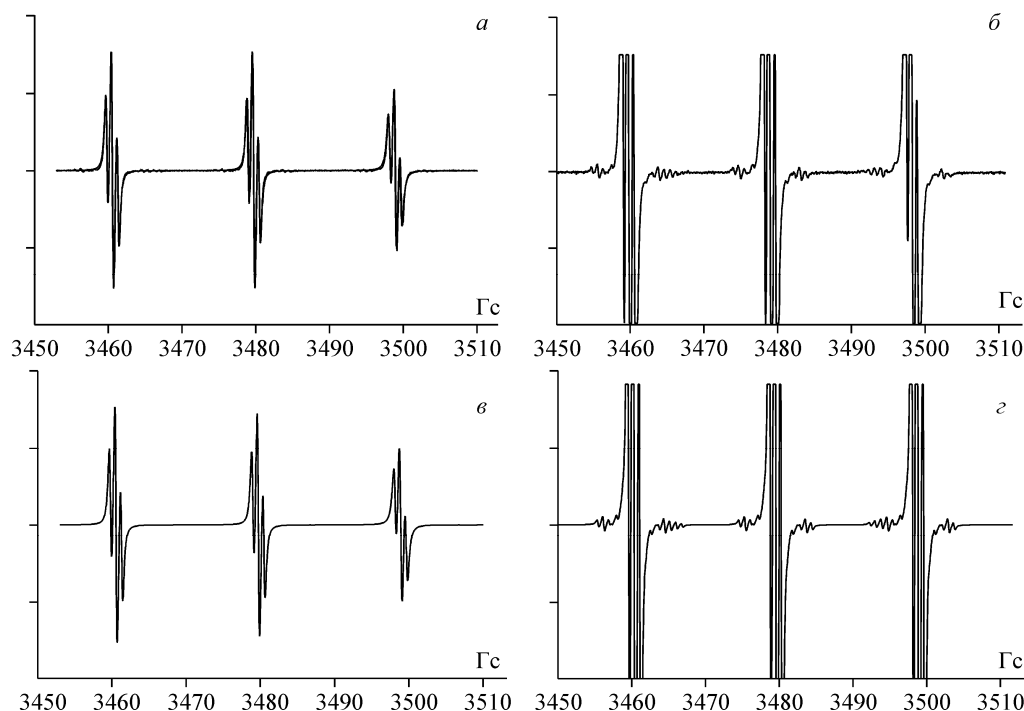


Рис. 1. Спектры ЭПР АР 2,4,6-триметоксинитробензола в ДМФА и их численные реконструкции: вид полного спектра (а), вид спектра при большом усилении (б), соответствующие численные реконструкции (в, г)

Т а б л и ц а 2

Константы ИСТВ (Гц) АР 2,4,6-триметоксинитробензола в ДМФА по данным численной реконструкции спектра ЭПР и соответствующие константы в конформациях A^a , B , C , рассчитанные методом UB3LYP/6-31+G*/PCM, а также углы поворота (φ) и пирамидализации нитрогруппы (θ) (град.)

Конформация	φ	θ	a_{14N}	a_{15N}^b	$a_{13C(1)}$	$a_{13C(2,6)}$	$a_{13C(3,5)}$	$a_{13C(4)}$	$a_{1H(3,5)}$
Эксперимент r	—	—	19,16	26,89	4,55	8,22	~1,3	—	0,760
A^b	88,9	20,7	19,818	-27,946	-1,635	7,60	0,905	-0,057	0,630
B	0	0	9,896	-13,967	-10,907	6,823	-4,998	6,922	1,452
C	90	0	14,013	-19,778	-8,287	9,564	0,917	-0,022	0,742

Примечания:

^a Для констант ИСТВ конформации A с ядрами в положениях 2,6 и 3,5 приведены значения, усредненные по схеме двухпозиционного обмена, связанного с инверсионными движениями группы NO_2 вдоль пирамидальной координаты.

^b Атомная константа для изотопа ^{15}N $A_{15N} = -161,6$ Гц.

^b Конформация A получена без ограничений на оптимизацию всех геометрических параметров.

^r Константы ИСТВ с протонами метильных групп малы и в спектрах ЭПР не проявляются.

$3N \times 3H_{(3,5)}$. Сверхтонкое взаимодействие с протонами метильных групп не наблюдается. g -Фактор АР 4 равен 2,0024 и характерен для АР ряда нитробензола. При большом усилении удается наблюдать сверхтонкие расщепления от ядер ^{13}C бензольного кольца и ^{15}N нитрогруппы (см. рис. 1, б, г). Экспериментальные константы ИСТВ, полученные из численной реконструкции спектра, приведены в табл. 2. Величины констант азотного ИСТВ a_{14N} , a_{15N} характерны для АР "стерически затрудненных" нитробензолов ([14], см. АР 2 и 3 в табл. 1) и связаны с внеплоскостными искажениями нитрогруппы. Значение константы $a_{13C(1)}$ у АР 4 заметно ниже,

Рис. 2. Равновесная конформация *A* AP 2,4,6-триметоксинитробензола по данным расчетов UB3LYP/6-31+G*/PCM

чем у AP незамещенного нитробензола **1**. Такой же эффект наблюдается и у AP **2** и **3** (см. табл. 1). Это указывает на наличие пирамидального искажения группы NO₂, поскольку именно в этом случае, согласно квантово-химическим расчетам [4], абсолютная величина константы ИСТВ с ядром ¹³C в *inco*-положении к нитрогруппе заметно понижается.

Рассмотрим результаты UB3LYP/6-31+G*/PCM расчетов возможных конформаций AP **4**, а именно конформации, полученной с полной оптимизацией всех геометрических параметров (*A*) и двух модельных конформаций: с компланарным расположением нитрогруппы и бензольного кольца (*B*), и с ортогональным расположением группы NO₂ при ее плоском строении (*C*).

Геометрия конформации *A* показана на рис. 2. Атомы кислорода всех групп OCH₃ находятся в плоскости бензольного кольца, а нитрогруппа развернута относительно плоскости практически ортогонально и имеет значительный угол пирамидального искажения (θ , см. табл. 2, рис. 2), как и в модельном случае ортогонального конформера AP **1** [15]. Из всех рассмотренных конформаций AP **4** равновесная конформация *A* обладает наименьшим значением полной энергии в растворе, а разности энергий конформаций *B* и *C* относительно *A* составляют +38,9 и +1,99 кДж/моль.

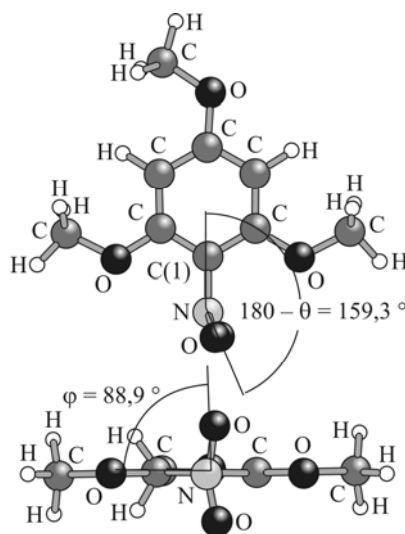
Результаты расчетов констант ИСТВ для конформаций *A*, *B*, *C* представлены в табл. 2. Рассчитанные константы для конформации *A* наиболее близки к экспериментальным значениям, а совпадение величин $a_{14\text{N}}$ и $a_{15\text{N}}$ практически количественное. Близки к экспериментальным значениям и константы с протонами в *meta*-положениях к нитрогруппе ($a_{1\text{H}(3,5)}$). Рассчитанная абсолютная величина константы $a_{13\text{C}(1)}$ для конформации *A* в 2,78 раза ниже, чем соответствующее экспериментальное значение, а для конформаций *B*, *C* значения $|a_{13\text{C}(1)}|$ заметно больше экспериментального. Это означает, что метод смешанного функционала плотности на качественном уровне верно передает тенденцию изменения Ферми-контактной плотности на ядре ¹³C в *inco*-положении к нитрогруппе при ее пирамидализации.

Константы ИСТВ с ядрами углерода в других положениях кольца менее чувствительны к пирамидальному искажению нитрогруппы, в том числе и из-за усреднения, связанного с быстрым двухпозиционным инверсионным движением группы NO₂ вдоль пирамидальной координаты [4].

Таким образом, впервые получен и интерпретирован спектр ЭПР AP 2,4,6-триметоксинитробензола, в котором наблюдались сверхтонкие расщепления от ядер ¹⁵N и ¹³C при их природном содержании. Согласно квантово-химическим расчетам методом UB3LYP с моделированием жидкой среды по модели PCM, в равновесной конформации AP 2,4,6-триметоксинитробензола нитрогруппа ортогональна плоскости бензольного кольца и имеет пирамидальное строение. Результаты расчетов констант ИСТВ с ядрами ¹⁴N, ¹⁵N, ¹³C, ¹H для равновесной конформации хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми величинами. Интерпретация сверхтонких взаимодействий в AP 2,4,6-триметоксинитробензола подтверждает сделанный ранее вывод о пирамидальном строении группы NO₂ на больших углах ее поворота в AP ряда нитробензола с заместителями в *ortho*-положениях к нитрогруппе [4–7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller C., Gulick jr. W.M. // Mol. Phys. – 1974. – 27. – P. 1185 – 1196.
2. Шарп Г., Саймонс М. Исследование ионных пар методом электронного парамагнитного резонанса // Ионы и ионные пары в органических реакциях. – М.: Мир, 1975.



3. *Gilbert B.C., Trenwith M.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1973. – P. 2010 – 2015.
4. *Стариченко В.Ф., Шундрин Л.А., Щеголева Л. Н., Штейнгарц В.Д.* // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 3. – С. 457 – 467.
5. *Стариченко В.Ф., Шундрин Л.А., Щеголева Л.Н., Штейнгарц В.Д.* // Журн. структур. химии. – 2000. – **41**, № 5. – С. 949 – 963.
6. *Стариченко В.Ф., Шундрин Л.А., Щеголева Л.Н., Штейнгарц В.Д.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 2. – С. 226 – 238.
7. *Шундрин Л.А., Стариченко В.Ф., Щеголева Л.Н., Штейнгарц В.Д.* // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 4. – С. 647 – 660.
8. *Swartz G.L., Gullick jr, W.M.* // Mol. Phys. – 1975. – **30**. – P.869 – 879.
9. *Schreiner K., Lotz A., Aurich H.G., Berndt A.* // Tetrahedron. – 1975. – **31**. – P. 2117 – 2121.
10. *McKinney T.M., Geske D.H.* // J. Chem. Phys. – 1966. – **44**. – P.2277 – 2284.
11. *Berndt A., Volland R., Dimroth K.* // Tetrahedron. – 1969. – **25**. – P.4379 – 4390.
12. *Hodgson H.H., Batty W.E.* // J. Chem. Soc. – 1934. – P. 1433 – 1435.
13. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
14. *Geske D.H., Ragle J.L., Bambenek M.A., Balch A.L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – **86**. – P.987 – 1002.
15. *Ramondo F.* // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 314 – 326.