

М. МЯГИ, В. ЕРАШКО, С. ШЕВЕЛЕВ, А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ

СПЕКТРЫ ЯМР АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ НА ЯДРАХ C^{13} , N^{14} И O^{17}

В продолжение изучения алифатических нитросоединений и их анионов [1, 2] методом ЯМР нами сняты спектры N^{14} , C^{13} и O^{17} ряда моно- и полинитросоединений. До сих пор применение метода ЯМР при изучении этого обширного класса органических соединений ограничивалось в основном изучением спектров H^1 [3, 4] и N^{14} [5-8], данные по химическим сдвигам O^{17} [9] и C^{13} [10] очень немногочисленны.

Измерения проводились на специальном спектрометре, характеристика которого дана в одной из наших предыдущих работ [1]. Спектры N^{14} , C^{13} и O^{17} записывались на частотах 4,32; 15,08 и 8,12 *Мгц* соответственно. Все образцы снимались при естественном содержании изотопов; для получения спектров O^{17} , а также некоторых спектров C^{13} использовалось накопление сигнала многоканальным анализатором.

Спектры C^{13} были получены методом двойного резонанса с сильным возмущающим ВЧ полем, необходимым для полной развязки протонов. При регистрации спектров в случае всех ядер применялись тонкостенные пробирки (внутренний диаметр 15 мм) со стандартным количеством жидкости 2-3 *см*³.

Химические сдвиги сигналов поглощения измеряли в миллионных долях (*м.д.*) относительно внешнего эталона: в случае N^{14} и O^{17} от CH_3NO_2 , в случае C^{13} от CS_2 . Величины сдвигов N^{14} при повторных измерениях воспроизводились с точностью $\pm 0,5$ *м.д.*, сдвиги более широких линий O^{17} определялись с точностью ± 3 *м.д.*, а сдвиги уширенных сигналов α -углеродного атома — с точностью $\pm 0,5$ *м.д.*

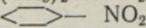
В табл. 1 приведены химические сдвиги N^{14} , C^{13} и O^{17} моно- и полинитросоединений, в том числе ряд литературных данных [5-8] по сдвигам N^{14} . Данные представлены в порядке возрастания сдвига N^{14} .

Спектры N^{14}

Спектры ЯМР на ядрах N^{14} алифатических нитросоединений отличаются двумя ясно выраженными общими тенденциями — сужением линии и увеличением диамагнитного сдвига при введении сильно электроотрицательных заместителей (см. табл. 1, 2).

Таблица 1

Химические сдвиги N¹⁴, C¹³ и O¹⁷ алифатических нитросоединений

№	Соединение *	$\delta_{N^{14}}$ (м.д. от CH ₃ NO ₂)	$\delta_{C^{13}}$ (м.д. от CS ₂)				$\delta_{O^{17}}$ (м.д. от CH ₃ NO ₂)
			C—1	C—2	C—3	C—4	
Мононитро-соединения							
1	(CH ₃) ₃ CNO ₂	-30 [5]	108,4	166,1			18
2	(CH ₃) ₂ CHNO ₂	-22 [5]	114,6	173,1			14
3	 NO ₂	-18,5 [5]	108,8	162,3	169,0	168,4	15
4	CH ₃ CH ₂ NO ₂	-11,5 [5]	123,0	182,0			8,5
5	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NO ₂	-9,5 [5]	115,8	172,5	183,0		4
6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NO ₂	-9,5 [5]	117,1	164,2	173,9	180,5	1
7	CH ₃ CHClNO ₂	-4,5	104,2	169,8			17,5
8	CH ₃ CHBrNO ₂	-3,5	118,7	169,9			12
9	CH ₃ NO ₂	0	131,5				0
10	CH ₃ CCl ₂ NO ₂	3,5	78,0	152,8			28
11	CH ₂ BrNO ₂	7	131,2				5
12	CCl ₃ NO ₂	12,5	79,7				46
Полинитро-соединения							
13	(CH ₃) ₂ C(NO ₂) ₂	0 [7]	76,5	171,0			17
14	CH ₃ CH(NO ₂) ₂	11 [7]	84,1	177,0			7
15	CH ₃ CBr(NO ₂) ₂	13 [8]	81,5	165,3			22
16	CH ₃ CCl(NO ₂) ₂	13,5 [8]	74,0	167,7			24
17	CH ₂ (NO ₂) ₂	20	93,6				-5
18	CBr ₂ (NO ₂) ₂	21,5	94,3				30
19	CCl ₂ (NO ₂) ₂	22	69,7				32
20	CH ₃ C(NO ₂) ₃	26 [8]	65,0	171,9			7
21	CH ₃ CH ₂ C(NO ₂) ₃	27	62,7	164,7	186,0		6
22	CBr(NO ₂) ₃	33 [8]	71,3				13
23	CH(NO ₂) ₃	35,5 [5]	79,5				0
24	CCl(NO ₂) ₃	34,5	66,3				18
25	CF(NO ₂) ₃	39 [8]	81,0				7,5
26	C ₂ (NO ₂) ₆	46,5 [8]	78				7
27	C(NO ₂) ₄	47	75,4				5

* Чистая жидкость, кроме (CH₃)₂C(NO₂)₂ (30% в CH₂Cl₂), CH₂(NO₂)₂ (20% в эфире), CH₃C(NO₂)₃ (30% в CH₂Cl₂), C₂(NO₂)₆ (20% в CH₂Cl₂).

Таблица 2

Ширины линий N¹⁴ некоторых жидких нитросоединений

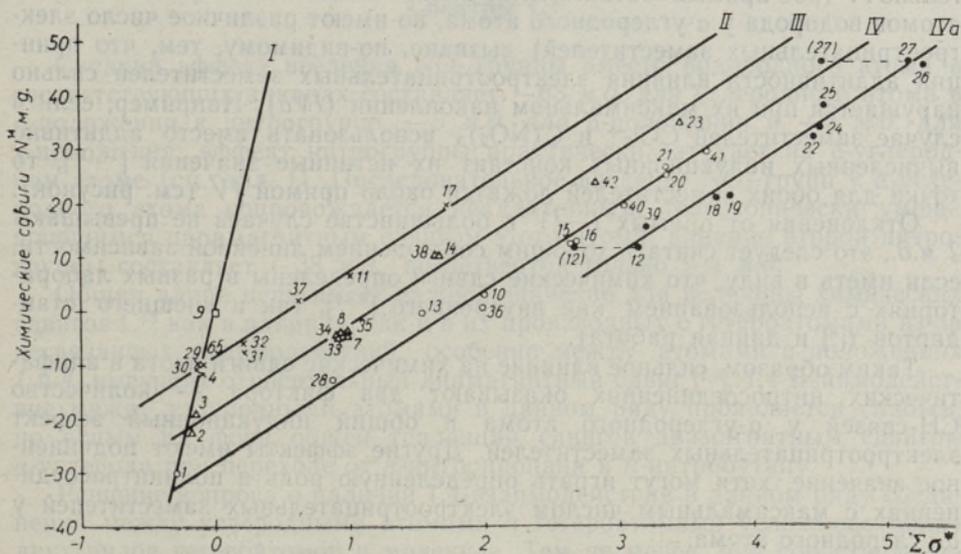
Соединение	Ширина линий* $\Delta\nu$, гц	Вяз- кость** η , слз (при 25 °C)	Плот- ность** d , г/см ³ (при 25 °C)	Моляр- ный объем V_m ($V_m =$ M/d), см ³	$\eta \cdot V_m$	$\frac{\Delta\nu}{\eta V_m}$
CH ₃ CH ₂ NO ₂	23	0,66	1,04	72	48	0,48
CH ₃ NO ₂	14	0,63	1,13	54	34	0,41
CH ₃ CHBrNO ₂	31	1,67	1,72	90	150	0,21
CH ₂ BrNO ₂	23	1,70	1,95	72	122	0,19
CH ₃ CHClNO ₂	24	1,49	1,20	91	136	0,18
CH ₃ CH(NO ₂) ₂	22	2,97	1,35	89	264	0,08
CCl ₂ (NO ₂) ₂	3	1,76	1,66	105	185	0,02
CBr(NO ₂) ₃	3	3,74	2,02	114	426	0,01
C(NO ₂) ₄	1,5	1,91	1,62	121	231	0,01

* Ширина линии на полувысоте ненасыщенной линии поглощения; введена поправка на аппаратное уширение (3 гц).

** Данные для CH₃CH₂NO₂ и CH₃NO₂ взяты из справочной литературы.

Чтобы оценить изменение градиента электрического поля около ядра азота в данном ряду соединений в зависимости от характера и количества заместителей, надо учитывать дополнительное влияние на ширину линии вязкости жидкости и объема молекулы [11]. Нами измерены вязкости (η) некоторых нитросоединений и вычислены величины ηV_m , где V_m — молярный объем. Исходя из предположения о линейной связи между временем корреляции и ηV_m [11], последовательность уменьшения величин $\Delta\nu/\eta V_m$ ($\Delta\nu$ — ширина линии в $гц$) должна соответствовать последовательности увеличения симметричности электронного окружения ядра азота. В табл. 2 соединения представлены в этой последовательности. Оказывается, что введение электроотрицательных заместителей действительно вызывает относительное увеличение симметричности распределения заряда, в том числе и в тех случаях, когда это не отражается на численных величинах измеряемой ширины линий из-за наложения влияния вязкости и изменения объема молекулы. По величине градиента электрического поля около ядра азота полинитросоединения близки к симметрично замещенным соединениям типа NR_4^+ .

Имеются попытки [7, 8, 12] количественной характеристики найденного в работах [5, 6] закономерного увеличения сдвига сигналов N^{14} алифатических нитросоединений в сторону сильного поля при введении более электроотрицательных заместителей. В [7] предлагались правила для вычисления химических сдвигов N^{14} мононитроалканов и незамещенных полинитроалканов, в [8] связывались химические сдвиги азота с Тафтовскими константами σ^* , а в [12] — с частотой валентного антисимметричного колебания нитрогруппы ν_{as} . К сожалению, количественные характеристики найдены либо только для отдельных групп алифатических



Зависимость химических сдвигов N^{14} алифатических нитросоединений от индукционных постоянных заместителей.

I — RNO_2 , где R — углеводородный радикал; *II* — XCH_2NO_2 ; *III* — X_2CHNO_2 ; *IV, IVa* — X_3CNO_2 (X — электроотрицательный заместитель или углеводородный радикал). Номера соответствуют порядковым номерам табл. 1; дополнительные данные по сдвигам (в м.д. от $CHNO_2$): 28 — $(CH_3)_2CClNO_2$ — 12,5 [6]; 29 — $CH_2(CH_2)_4NO_2$ — 9,5 [6]; 30 — $CH_2(CH_2)_3NO_2$ — 10 [6]; 31 — $C_6H_5CH_2NO_2$ — 7,5 [6]; 32 — $HOCH_2CH_2NO_2$ — 5,5 [6]; 33 — $CH_3(CH_2)_3CHClNO_2$ — 4,5 [7]; 34 — $CH_2CH_2CHBrNO_2$ — 4,0 [7]; 35 — $CH_3CH_2CHClNO_2$ — 4,5 [7]; 36 — $CH_3CH_2CCl_2NO_2$ 1,0 [7]; 37 — $O_2NCH_2CH_2NO_2$ 2,5 [7]; 38 — $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ 11 [7]; 39 — $HOOCFCINO_2$ 16 [6]; 40 — $HOCH_2CF(NO_2)_2$ 20 [6]; 41 — $HOCH_2C(NO_2)_3$ 29,9 [6]; 42 — $CHF(NO_2)_2$ 24,0 [6].

нитросоединений [7], либо основываются на ограниченном количестве экспериментальных данных [7, 8].

Мы попытались на основе более обширного экспериментального материала изучить закономерности изменения химических сдвигов азота в ряду моно- и полинитросоединений. На рисунке химические сдвиги N^{14} сопоставлены с учетом уточненного значения индукционного эффекта нитрогруппы [13] и стандартных величин для остальных заместителей [14]. При этом использовалась аддитивная схема

$$\sigma_{X_1X_2X_3C}^* = \sigma_{X_1CH_2}^* + \sigma_{X_2CH_2}^* + \sigma_{X_3CH_2}^*$$

На рисунке наблюдаются две основные закономерности:

- 1) общая тенденция к увеличению диамагнитного сдвига при введении электроотрицательных заместителей;
- 2) более строгая корреляция между δ_N^{14} и σ^* в отдельных группах нитросоединений.

Большой наклон прямой *I* (рисунок), проведенной через точки, соответствующие незамещенным мононитроалканам RNO_2 , отражает сильный эффект числа СН-связей у α -углеродного атома. Этот эффект постоянно проявляется также у остальных нитросоединений (ср. соединения 11, 8, 28; 17, 14, 13; 23, 20) и имеет аддитивный характер: каждое замещение СН-связи у α -углеродного атома связью С—С вызывает парамагнитный сдвиг примерно на 10 м.д. [7]. Качественно иной характер влияния электроотрицательных заместителей при одинаковом числе СН-связей у α -углеродного атома проявляется в одинаковом, но гораздо меньшем наклоне прямых *II*, *III* и *IV*. Смещение прямой *IVa* относительно *IV* (обе прямые соответствуют полизамещенным нитроалканам без атомов водорода у α -углеродного атома, но имеют различное число электроотрицательных заместителей) вызвано, по-видимому, тем, что принцип аддитивности влияния электроотрицательных заместителей сильно нарушается при их максимальном накоплении (*IVa*). Например, если в случае заместителей CCl_3^- и $C(NO_2)_3$ использовать вместо аддитивно вычисленных индукционных констант их истинные значения [14, 15], то точки для обоих заместителей ложатся около прямой *IV* (см. рисунок).

Отклонения от прямых *I—IV* в большинстве случаев не превышают 2 м.д., это следует считать хорошим соблюдением линейной зависимости, если иметь в виду, что химические сдвиги определены в разных лабораториях с использованием как внутреннего [5–7], так и внешнего стандартов ([8] и данная работа).

Таким образом, сильное влияние на химические сдвиги азота в алифатических нитросоединениях оказывают два фактора — количество СН-связей у α -углеродного атома и общий индукционный эффект электроотрицательных заместителей. Другие эффекты имеют подчиненное значение, хотя могут играть определенную роль в полинитросоединениях с максимальным числом электроотрицательных заместителей у α -углеродного атома.

Зависимости от таких же структурных факторов (разветвления углеводородного радикала у α -углеродного атома и электроотрицательность заместителей) найдены и для частоты антисимметричного валентного колебания N—O нитрогруппы ν_{as} [16] и, в определенных пределах, для констант диссоциации pK_a алифатических нитросоединений [17].

* Для этого ряда соединений в работе [8] найдено корреляционное уравнение $\delta_N^{14} = -0,6 + 103 \sigma^*$ ($r = 0,981$).

Спектры O^{17}

Поведение резонанса O^{17} сильно отличается от поведения N^{14} в тех же соединениях. Линии O^{17} гораздо шире (100—300 *гц*), а сдвиги находятся в более сильных полях, чем сдвиг CH_3NO_2 (см. табл. 1). При этом разветвление углеводородного радикала у α -углеродного атома вызывает диамагнитный сдвиг, также как и замещение у этого углерода водородных атомов атомами галоидов. Накопление нитрогрупп мало влияет на сдвиг O^{17} . Оказывается, что в ряду алифатических нитросоединений наблюдаются такие же закономерности изменения сдвигов кислорода, как и в случае карбонильных соединений [18]. Эти сдвиги объяснимы влиянием заряда только в случае разветвления углеводородного радикала. Было показано [19], что сдвиги O^{17} карбонильных соединений сложным образом связаны с плотностью заряда на карбонильной группе и с ее полярностью. Изменение последнего фактора может влиять на положение максимума $n \rightarrow \pi^*$ перехода, а тем самым и на величину средней энергии возбуждения (ΔE) и вызывать соответствующие сдвиги в ЯМР-спектрах. Положения максимумов $n_0 \rightarrow \pi^*$ перехода в УФ-спектрах алифатических нитросоединений около 2800 Å различаются мало [20], что согласуется с постоянством сдвига O^{17} при накоплении нитрогрупп, но не объясняет сдвиги галоидзамещенных соединений. Возможно, что в последнем случае определенное влияние оказывает несвязанное взаимодействие между α -галоидными атомами и кислородом нитрогруппы. В пользу такого предположения говорит более сильное смещение сигнала при введении Cl и Br в полизамещенные соединения, чем при введении в моонитросоединения.

Спектры C^{13}

Средний эффект введения NO_2 -группы вместо водородного атома в соответствующих алканах составляет -63 м.д. для углеродного атома в α -положении к нитрогруппе, -5 м.д. для β -положения и $+5$ м.д. для γ -положения; эффект нитрогруппы практически затухает на δ -углеродном атоме (см. табл. 1). Последовательное введение NO_2 -групп у α -углеродного атома сопровождается неаддитивным, телескопически уменьшающимся парамагнитным сдвигом этого атома; влияние второй нитрогруппы составляет -38 м.д., но четвертой только -4 м.д.

Общая длина цепи имеет важное значение для величины химических сдвигов C^{13} как в алканах, так и в их производных с гетероатомами из-за несвязанных взаимодействий, особенно между атомами в положениях 1 и 4, имеющих относительный диамагнитный сдвиг [21]. 1,4-Взаимодействие между углеродными атомами в данном ряду проявляется слабым, но ясным на фоне общей тенденции сдвигов диамагнитным сдвигом α -углерода при переходе от *n*-нитропропана к *n*-нитробутану.

Решение вопроса о наличии 1,4-взаимодействия в данном ряду соединений между углеродными атомами и гетероатомами усложнено ввиду двух видов гетероатомов в молекуле. Тем не менее, при сопоставлении сдвигов углеродных атомов, находящихся в одинаковых положениях относительно полярного заместителя в разных замещенных алканах, наблюдаются определенные тенденции. В табл. 3 представлены разности между сдвигами C^{13} нитрометана, нитроэтана, *n*-нитропропана и *n*-нитробутана и соответствующими сдвигами в соединениях типа RX, где X = COOH; CHO; NH_2 ; OH; Cl. Сдвиги α -углеродных атомов в RNO_2 всегда смещены в гораздо более слабое поле. Картина резко изменяется при сопоставлении сдвигов β -углеродных атомов: сдвиги в нитросоединениях

Разность между соответствующими сдвигами C^{13} в RNO_2 и RX ($X=COOH$; CHO ; OH ; NH_2 ; Cl)

R	$\Delta \delta (RNO_2 - RX) *$				
	X=COOH	CHO	OH	NH ₂	Cl
$\overset{*}{C}H_3$	-42,7	-32,6	-13,0	-34,0	-37,3
$CH_3\overset{*}{C}H_2$	-43,1	-34,6	-13,8	-33,8	-31,3
$CH_3CH_2\overset{*}{C}H_2$	-40,3	-31,2	-12,3		
$CH_3CH_2CH_2\overset{*}{C}H_2$	-42,0				
$\overset{*}{C}H_3CH_2$	- 2,0	- 6,5	+ 5,1	+ 7,3	+ 6,2
$CH_3\overset{*}{C}H_2CH_2$	- 2,1	- 5,5	+ 5,5		+ 6,0
$CH_3CH_2\overset{*}{C}H_2CH_2$	- 1,6		+ 6,1		+ 7,1
$\overset{*}{C}H_3CH_2CH_2$	+ 3,9	+ 2,6	+ 0,3		+ 1,7
$CH_3\overset{*}{C}H_2CH_2CH_2$	+ 3,7		+ 0,2		+ 2,2

* Подразумевается разность химических сдвигов C^{13} выделенного звездочкой углерода в RNO_2 и соответствующего углерода в RX , где R — один и тот же углеводородный радикал; сдвиги C^{13} для RX взяты из работы [21].

уже диамагнитны относительно соответствующих сдвигов в спиртах, аминах и хлоридах, но по-прежнему парамагнитны относительно карбоновых кислот и альдегидов. 1,4-Взаимодействие с β -углеродным атомом в данном случае невозможно именно в первой группе соединений (ROH , RNH_2 , RCl), но возможно в последней группе ($RCOOH$, $RCHO$ и RNO_2) между β -углеродом и кислородом. Наконец, сдвиг γ -углеродных атомов в RNO_2 и ROH находится в относительно сильном поле, тогда как соответствующие сдвиги в $RCOOH$ и $RCHO$ — в более слабом поле. В данном случае возможно 1,4-взаимодействие во всех соединениях: в RNO_2 — между γ -C и N, в ROH — между γ -C и O, а в $RCOOH$ и CHO — между γ -C и карбонильным углеродом.

Предполагая на основе такого сравнения углеводных сдвигов, что в β - и γ -положении важным механизмом взаимодействия является механизм, вызывающий диамагнитный сдвиг, можно сказать, что между атомами углерода, с одной стороны, и гетероатомами N и O, с другой стороны, существует 1,4-взаимодействие, притом более сильное, чем между углеродными атомами. Такой вывод подтверждается тем, что при переходе от *n*-нитропропана к *n*-нитробутану сдвиг метильного углерода уменьшается на 2,5 м.д. (в положении 4 вместо N находится атом C), в соответствующих спиртах [21] этот сдвиг в более слабое поле составляет 3,7 м.д. (в положении 4 вместо атома O находится атом C), в то время как в соответствующих карбоновых кислотах сдвиги метильного углерода практически не изменяются (в положении 4 в обоих случаях C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Липпмаа Э. Т., Мяги М. Я., Паст Я. О., Шевелев С. А., Ерашко В. И., Файнзильберг А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1006, 1012 (1971).
2. Ерашко В. И., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А., Мяги М. Я., Липпмаа Э. Т., Изв. АН СССР, Сер. хим., 958 (1970).
3. Hofman W., Stefaniak L., Urbanski T., Witkowski M., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 554 (1964).
4. Кессених А. В., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А., В сб.: Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, М., 1967, с. 194.
5. Witkowski M., Urbanski T., Stefaniak L., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 2569 (1964).
6. Roganski C. F., Moniz W. B., J. Phys. Chem., **71**, 1142 (1967).
7. Witkowski M., Stefaniak L., J. Chem. Soc., **B**, 1062 (1967).
8. Еременко Л. Т., Борисенко А. А., Петров С. И., Андропов В. Ф., Изв. АН СССР, Сер. хим., 428 (1968).
9. Christ H. A., Diehl P., Helv. Phys. Acta, **36**, 170 (1963).
10. Lauterbur P. C., Ann. N. Y. Acad. Sci., **70**, 841 (1958).
11. Herbison-Evans D., Richards R. E., Molec. Phys., **7**, 515 (1964).
12. Еременко Л. Т., Борисенко А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим., 675 (1968).
13. Словецкий В. И., Файнзильберг А. А., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1488 (1966).
14. Тафт Р. У. мл., В кн.: Пространственные эффекты в органической химии, М., 1960, гл. 13.
15. Hine J., Bailey W. C., J. Organ. Chem., **26**, 2098 (1961).
16. Словецкий В. И., Изв. АН СССР, Сер. хим., 2215 (1970).
17. Словецкий В. И., Файнзильберг А. А., Новиков С. С., Изв. АН СССР, ОХН, 989 (1962).
18. Christ H. A., Diehl P., Schneider H. R., Dahn H., Helv. Chim. Acta, **44**, 865 (1961).
19. de Jeu W. H., Molec. Phys., **18**, 31 (1970).
20. Mason J., van Bronswijk W., J. Chem. Soc. (A), 1763 (1970).
21. Липпмаа Э., Пехк Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 210 (1968).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20/XI 1970

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

M. MÄGI, V. ERASKO, S. SEVELEV, A. FAINZILBERG

ALIFAATSETE NITROÜHENDITE SÜSINIK-13, LÄMMASTIK-14 JA
HAPNIK-17 TMR SPEKTRID

Uuriti süsinik-13, lämmastik-14 ning hapnik-17 keemiliste nihete ja lämmastik-14 ning hapnik-17 joonte laiuste sõltuvust asendusrühmadest alifaatsete nitroühendite reas.

M. MÄGI, V. ERASHKO, S. SHEVELEV, A. FAINZILBERG

¹³C, ¹⁴N AND ¹⁷O NMR SPECTRA OF ALIPHATIC NITRO COMPOUNDS

The dependence upon substituent electronegativities of ¹³C, ¹⁴N and ¹⁷O chemical shifts as well as ¹⁴N and ¹⁷O linewidths in the nuclear magnetic resonance spectra of substituted aliphatic nitro compounds were investigated. It was found that nitrogen ¹⁴N chemical shifts exhibit a linear dependence upon the number of α-hydrogen atoms and the sum of electronegativities of all substituents at the α-carbon atom. In addition to electronegativity and other effects, the ¹³C chemical shifts are influenced by the characteristic 1,4-interaction between carbon and the heteroatoms. The ¹⁷O shifts in aliphatic nitro compounds show regularities similar to those found in aliphatic carbonyl compounds.