

LÜHIUURIMUSI * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.28+547.546

М. МЯГИ

СПЕКТРЫ ЯМР АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ
НА ЯДРАХ C^{13} , N^{14} и O^{17}

М. MÄGI. AROMAATSETE NIITROÜHENDITE C^{13} , N^{14} JA O^{17} TMR SPEKTRID
М. MÄGI. C^{13} , N^{14} AND O^{17} NMR SPECTRA OF AROMATIC NITRO COMPOUNDS

Нами сняты спектры C^{13} , N^{14} и O^{17} ряда нитробензолов, нитрофенолов и нитроанилинов. Методика эксперимента, аппаратура и результаты исследования некоторых алифатических нитросоединений описаны нами ранее в [1, 2]. Использовались внешние эталоны. Точность измерения химических сдвигов C^{13} была $\pm 0,2$ м. д., а сдвигов N^{14} — $\pm 0,5$ м. д. (кроме случаев, указанных в таблицах). Сдвиги C^{13} отнесены на основе селективного двойного резонанса и интенсивности сигналов.

Как показывают данные по сдвигам C^{13} (табл. 1 и 3), аддитивность влияния заместителей, обычно наблюдаемая в *мета*- и *пара*-производных бензола, часто не выполняется в случае двух или трех сильно электроноакцепторных заместителей (NO_2), а также в случае, когда у цикла одновременно имеются нитрогруппа и сильно электронодонорная аминогруппа. Если допустить, что удовлетворительным соблюдением аддитивности являются отклонения экспериментальных сдвигов от вычисленных менее чем на ± 1 м. д., то наблюдаемые диамагнитные отклонения свидетельствуют в случае динитробензолов и *s*-тринитробензола о насыщении ароматического цикла относительно полярных влияний, а в случае нитроанилинов о значительном косвенном взаимодействии между заместителями даже в *m*-нитроанилине. Оказывается, что присутствие электроноакцепторной группы в ароматическом ядре увеличивает донорные свойства электронодонорных заместителей. В *пара*-производных увеличиваются не только донорные свойства $-NH_2$ и $-OH$, но и акцепторные свойства $-NO_2$ (см. в табл. 1 сдвиги C^{13} *орто*-атомов обоих заместителей). Критерием взаимодействия между NO_2 - и NH_2 -группами в *n*-нитроанилине могут служить смещения сдвигов O^{17} нитрогруппы и N^{14} аминогруппы относительно соответствующих сдвигов в *m*-нитроанилине. Это смещение (на 15—20 м. д. для обоих ядер) сравнительно невелико и не предсказывает большого веса *пара*-хиноидной структуры в основном состоянии.

Образование внутримолекулярной водородной связи в *o*-нитрофеноле и *o*-нитроанилине отражается в значительных отклонениях от аддитивности сдвигов замещенных углеродных атомов, а также *орто*- и *пара*-атомов относительно электронодонорной группы (см. табл. 2). В диметилсульфоксиде эта внутримолекулярная водородная связь в *o*-нитрофеноле частично нарушается с одновременным поворотом нитрогруппы [4], но в

Таблица 1

Химические сдвиги C^{13} , N^{14} и O^{17} мета- и пара-нитрофенолов и -нитроанилинов

Соединение*	Углеродный атом***	$\delta_{C^{13}}$ (м. д. от CS_2)**			$\delta_{N^{14}}$ (м. д. от CH_3NO_2)	$\delta_{O^{17}}$ (м. д. от CH_3NO_2)
		Эксперимент	Вычисление	Эксп.-вычисл.		
m-Нитрофенол	1	35,3	34,5	+0,8	10,2 (65±5)	
	2	83,2	82,4	+0,8		
	3	44,1	43,5	+0,6		
	4	79,1	78,1	+1,0		
	5	62,9	62,1	+0,8		
	6	71,3	70,9	+0,4		
p-Нитрофенол	1	30,0	29,2	+0,8	10,5±1 (220±10)	
	2,6	77,5	76,2	+1,3		
	3,5	67,3	68,3	-1,0		
	4	52,5	53,3	-0,8		
m-Нитроанилин	1	43,7	43,9	-0,2	NO ₂ : 8,0 (97±5)	30±10
	2	85,2	82,9	+2,3		
	3	43,7	43,9	-0,2	NH ₂ : 322±4 (600±50)	
	4	82,0	80,3	+1,7		
	5	63,5	62,5	+1,0		
	6	72,9	71,4	+1,5		
p-Нитроанилин	1	37,9	38,6	-0,7	NO ₂ : 9,8±1 (115±10)	45±10
	2,6	80,3	76,7	+3,6		
	3,5	67,1	68,7	-1,6	NH ₂ : 304±4 (650±50)	
	4	55,7	55,5	+0,2		

* Сдвиги C^{13} и N^{14} измерены в 15—30% растворах (по весу) в ацетоне, сдвиги O^{17} — в диметилсульфоксиде; для N^{14} в скобках указаны ширины линий в гц.

** Вычисленные величины сдвигов получены при сложении сдвигов, вызванных заместителями (NO₂, OH, NH₂) в монозамещенных бензолах относительно бензола в соответствующих растворителях (аддитивная схема расчета).

*** Нумерация начинается с углеродного атома, замещенного OH или NO₂.

Таблица 2

Химические сдвиги C^{13} , N^{14} и O^{17} орто-нитробензола и орто-нитроанилина в разных растворителях

Соединение*	Углеродный атом	$\delta_{C^{13}}$ (м. д. от CS_2)						$\delta_{N^{14}}$ (м. д. от CH_3NO_2)	$\delta_{O^{17}}$ (м. д. от CH_3NO_2)
		в CH_3COCH_3		в ДМСО		в CCl_4			
		Эксперимент	Эксп.-вычисл.	Эксперимент	Эксп.-вычисл.	Эксперимент	Эксп.-вычисл.		
o-Нитрофенол	1	38,4	-2,3	39,9	-0,4	37,7	-5,0	8,1 (60±5)	49[³]
	2	59,2	+1,6	56,3	-1,0	59,1	+1,9		
	3	68,2	-0,1	67,6	-0,4	68,0	+0,4		
	4	72,9	+1,0	73,2	+1,6	72,9	+2,8		
	5	55,5	-1,0	57,1	+0,8	55,8	-0,7		
	6	73,2	-3,0	73,2	-2,2	72,9	-2,9		
o-Нитроанилин	1	47,2	-2,9	46,5	-2,6	47,4	-3,3	NO ₂ : 7,0 (65±5)	46[³]
	2	61,5	+3,4	61,8	+3,6	60,4	+3,0		
	3	67,5	-1,2	67,2	-1,0	66,3	-1,7	NH ₂ : 308±3 (450±20)	
	4	77,0	+2,9	76,7	+2,6	75,9	+3,0		
	5	57,6	+0,4	57,0	+0,5	57,2	+0,3		
	6	73,9	-2,8	73,5	-2,9	73,6	-2,4		

* См. примечания к табл. 1.

Таблица 3

Химические сдвиги C^{13} , N^{14} и O^{17} нитробензолов

Соединение*	Углеродный атом	$\delta_{C^{13}}$ (м. д. от CS_2)			$\delta_{N^{14}}$ (м. д. от CH_3NO_2)	$\delta_{O^{17}}$ (м. д. от CH_3NO_2)
		Эксперимент	Вычисление	Эксп. - вычисл.		
Нитробензол	1	45,0			9,3 (53±5)	35±5
	2,6	69,8				
	3,5	63,6				
	4	58,3				
o-Динитробензол	1,2	50,5	49,8	+0,7	13,7 (35±5)	-4 [3]
	3,6	67,7	68,4	-0,7		
	4,5	58,9	56,9	+2,0		
m-Динитробензол	1,3	44,9	43,6	+1,3	14,7 (50±5)	34 [3]
	2	75,0	74,6	+0,4		
	4,6	64,4	63,1	+1,3		
p-Динитробензол	1,4	41,2	38,3	+2,9	13,7 (50±5)	20±10
	2,3,5,6	67,9	68,4	-0,5		
s-Тринитробензол	1,3,5	44,2	42,2	+2,0	19,5 (75±5)	32±3
	2,4,6	69,4	67,9	+1,5		
Гексанитробензол**	1—6	54,7	44,3	+10,4	38,5 (8±1)	-15±15

* См. примечания к табл. 1.

** Снят во всех случаях в хлористом метиле.

o-нитроанилине, по-видимому, происходит только дополнительная сольватация аминогруппы.

В o-динитробензоле нитрогруппа значительно выведена из копланарности с циклом, на что указывает диамагнитное отклонение сдвига парауглеродных атомов и парамагнитный сдвиг O^{17} . Эти тенденции резко увеличены в гексанитробензоле, где стерическая препятственность сопряжению отражается также в сильном сужении линии N^{14} нитрогруппы.

Сдвиги N^{14} нитрогруппы мало чувствительны к изменениям степени сопряжения [5] и к образованию водородных связей, но возрастают почти пропорционально увеличению число нитрогрупп у ароматического ядра.

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. Мяги М., Ерашко В. И., Шевелев С. А., Файнзильберг А. А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 297 (1971).
3. Christ H. A., Diehl P., Helv. Phys. Acta, 36, 170 (1963).
4. Roark J. L., Smith W. B., J. Phys. Chem., 73, 1043 (1969).
5. Witkowski M., Stefaniak L., Webb G. A., J. Chem. Soc., B, 1065 (1967).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
9/VI 1971