

УДК 544.144:547.412

Сравнительная оценка электроноакцепторного влияния полифторированных заместителей на поляризацию связи O-NO₂ в нитроэфирах перфторкарбоновых кислот

Виктор П. Зеленов¹, Александр Н. Субботин¹, Иван А. Троян²

¹ Институт органической химии им Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский пр., 47, e-mail: zelenov@ioc.ac.ru

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Российская Федерация, 119333, Москва, Ленинский пр., 59

Аннотация: Спектральными (КР и ¹⁴N ЯМР) и квантово-химическими методами выполнена сравнительная оценка электроноакцепторного влияния фторсодержащего заместителя на поляризацию нитроэфирной связи в нитроэфирах перфторкарбоновых кислот. Показано, что в сравнении с атомом фтора трифторметильная группа обладает несколько большим электроноакцепторным действием.

Ключевые слова: нитроэфиры перфторкарбоновых кислот, электроноакцепторная группа, поляризация связи

Известно, что катион нитрония NO₂⁺ является наиболее эффективной нитрующей частицей¹. Ковалентные нитроэфиры карбоновых кислот также обладают нитрующим действием^{2,3}. Очевидно, что поляризация O₂N-O-связи нитроэфира электроноакцепторными заместителями (EWG), находящимися у β-атома углерода, приводит к перераспределению зарядов на атомах кислорода и азота (схема 1) и должна способствовать электрофильному замещению протона нитрогруппой. Увеличение количества EWG-групп в молекуле нитроэфира удлиняет O₂N-O-связь. Предельным случаем такой поляризации можно считать разделение зарядов, приводящее к образованию катиона нитрония, т.е. ионизацию. В рамках последовательного изучения закономерности «структура—свойство» в ряду O-нитросоединений нами ранее был получен трифторацетилнитрат (TFAN) и исследовано его поведение в растворах кислот^{3,4,5,6}. В данной работе спектральными и квантово-химическими методами изучены структура и свойства нитроэфира 2,2,3,3,3-пентафторпропионовой кислоты (пентафторпропионилнитрат, PFPN).

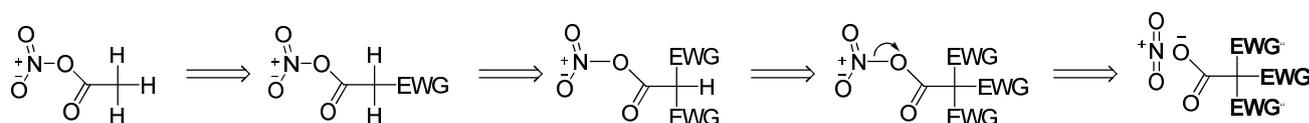


Схема 1

Одной из основных целей исследования являлось желание выяснить, каким образом замена атома фтора в молекуле трифторацетилнитрата на трифторметильный фрагмент (TFAN \rightarrow PFPN) будет влиять на изменение свойств нитроэфира перфторкарбоновой кислоты. Данное сравнение удобно выполнять квантово-химическими расчётами, а также физико-химическими методами, например, оценивая изменение частот симметричных колебаний нитрогруппы $\nu^s_{\text{NO}_2}$ в спектрах комбинационного рассеивания и изменение сдвига δ сигнала азота в спектрах ^{14}N ЯМР (см. лит.³).

Следует отметить, что исследования электроноакцепторного эффекта CF_3 - и C_2F_5 -групп с помощью эффекта Мёссбауэра в ряду соединений олова $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}_F^7$, а также методами колебательной спектроскопии соответствующих перфторокислот⁸, ранее проводились, однако привели к диаметрально противоположным выводам.

Катион NO_2^+ , в том числе монодентатно связанный с атомом кислорода аниона, представляет собой практически линейную структуру, и частота $\nu^s_{\text{NO}_2}$ в КР спектрах солей нитрония является характеристической⁹. Однако, симметричное колебание нитрофрагмента ковалентных нитроэфиров не является характеристичным, поскольку в нём участвует вся молекула, причём в большей степени на него оказывает влияние сопряжение с карбонильной группой. Ранее нами было показано, что экспериментальный КР спектр TFAN хорошо согласуется с расчётным спектром *syn*-конформера нитроэфира, нитрогруппа которого развёрнута на 90° относительно плоскости $\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}^3$. В данной работе мы исходили из предположения, что при сохранении *syn*-конформации молекулы замена атома фтора в трифторметильной группе TFAN более тяжёлым CF_3 -заместителем будет оказывать через 3 связи на симметричное NO_2 -колебание меньшее влияние, чем аддитивное электроноакцепторное действие C_2F_5 -заместителя. Таким образом, частота симметричного колебания нитрогруппы $\nu^s_{\text{NO}_2}$ в КР спектрах соединений могла бы служить одним из ориентиров для оценки электроноакцепторного действия заместителя.

Эффект электроноакцепторного влияния заместителей на смещение сдвига ($\Delta\delta_{\text{N}}$) ONO_2 -фрагмента в ^{14}N ЯМР спектрах нитроэфиров кислот (в одном и том же растворителе) был обнаружен нами ранее³ и в данной работе использован в качестве второго исследуемого параметра сравнения.

Согласно полученным расчётным данным *syn*-конформация PFPN (рис. 1) на 6.17 ккал/моль выгоднее его *anti*-конформации. Важно отметить, что связь $\text{O}-\text{NO}_2$ *syn*-конформера PFPN (1.61 Å) оказалась значительно длиннее аналогичной связи *syn*-конформера TFAN (1.56 Å³).

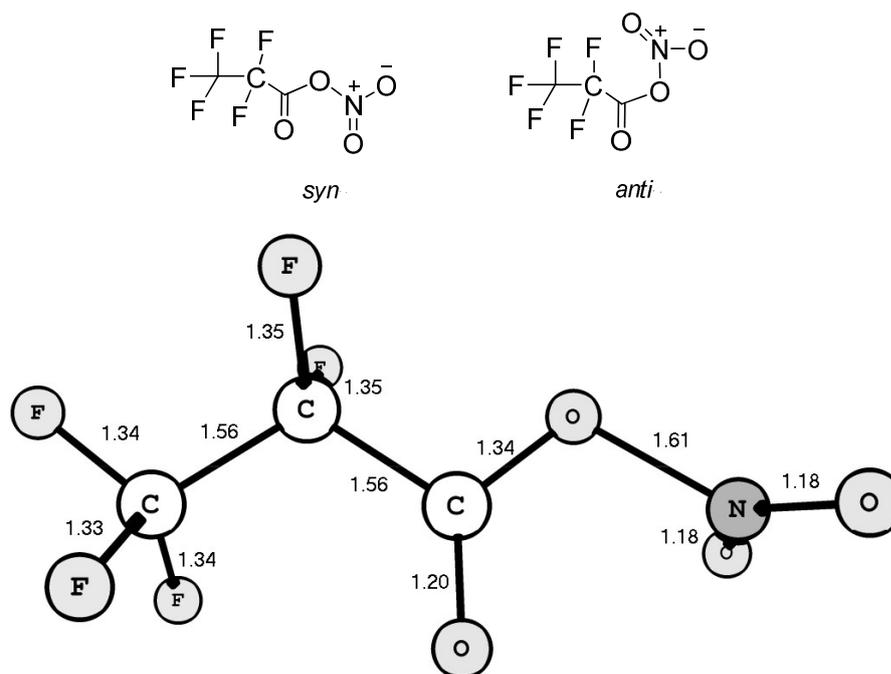


Рис. 1 Структура *syn*-конформера нитроэфира 2,2,3,3,3-пентафторпропионовой кислоты. Длины связей указаны в Å.

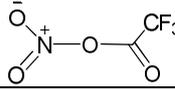
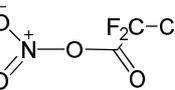
При экспериментальном получении пентафторпропионилнитрата было необходимо учитывать особенности синтеза нитроэфиров, содержащих электроноакцепторный заместитель. Так, реакция N_2O_5 с трифторуксусным ангидридом протекает длительное время (до 7 сут), в отличие от его реакции с уксусным ангидридом (0.5 ч)³. Реакция синтеза TFAN – равновесная, но смещена вправо: из эквимольной смеси трифторуксусного и азотного ангидридов получили TFAN, содержащий менее 10 мольных % исходного трифторуксусного ангидрида. В газовой фазе TFAN склонен к гомолитическому распаду на ангидриды, их содержание может достигать 15 мольных %³ (схема 2). Видимо, по этой причине концентрированный TFAN при механическом воздействии легко взрывается даже в охлаждённом льдом виде. Однако, в реакциях HNO_3 как с уксусным ангидридом, так и с трифторуксусным, время синтеза нитроэфиров практически не отличается (~10 мин при 10 °C)³.



Схема 2

Таблица 1. Спектральные характеристики нитроэфиров кислот

| R-C(O)ONO ₂ | ¹⁴ N NMR, δ _N (Δv _{1/2} , Hz), ppm, [CDCl ₃] | Raman, ν ^s _{NO₂} , cm ⁻¹ | |
|------------------------|---|--|---------------------------------------|
| | | Расч. | Эксп. [растворитель] |
| | -70 (30) ³ | — | 1308 ³ [CCl ₄] |

| | | | |
|---|-----------------------|-------------------|---|
|  | -79 (35) ³ | 1371 ³ | 1339–1340 ³ [CCl ₄], [CF ₃ COOH] |
|  | -80 (50) ^a | 1374 | 1338 [CCl ₄] ^a , 1339 [C ₂ F ₅ COOH] ^b |

^a PFPN получен из эквимольной смеси ангидрида пентафторпропионовой кислоты и N₂O₅ (5 °С, 5 сут.).

^b PFPN получен из эквимольной смеси ангидрида пентафторпропионовой кислоты и HNO₃ (0–5 °С, 2 ч).

PFPN был получен двумя альтернативными способами: реакциями ангидрида 2,2,3,3,3-пентафторпропионовой кислоты как с N₂O₅, так и с HNO₃ (схема 3). Спектральные характеристики полученных растворов приведены в Таблице 1 и на рис. 2,3. КР спектры 2,2,3,3,3-пентафторпропионовой кислоты и её ангидрида представлены на рис. 4,5.

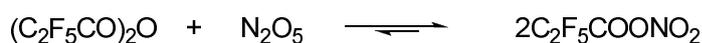


Схема 3

Полученные экспериментальные значения КР частот $\nu_{NO_2}^s$ TFAN и PFPN близки, их различия находятся в пределах погрешности прибора. Тем не менее, квантово-химические расчётные данные КР спектра PFPN для газовой фазы дают чуть большее значение частот $\nu_{NO_2}^s$ (на ~ 3 см⁻¹), в сравнении с расчётным спектром TFAN, а в ¹⁴N ЯМР спектрах сравниваемых соединений сигнал азота PFPN сдвинут на ~ 1 м.д. в область сильного поля, относительно TFAN (табл. 1). Указанные факты, а также увеличенная длина нитроэфирной связи PFPN (1.61 Å), позволяют считать электроноакцепторное действие трифторметильного заместителя, в сравнении с атомом фтора, чуть более сильным. Следует отметить, что электроноакцепторное влияние CF₃-заместителя на нитроэфирную связь PFPN ослаблено его действием через 3 связи.

Электроноакцепторное действие F- и CF₃-заместителей можно также сравнить сопоставлением характеристических частот $\nu_{NO_2}^s$ соответствующих сульфатов нитрония и сравнением сдвигов сигнала ¹⁴N катиона нитрония этих солей. В солях нитрония NO₂⁺[FSO₃]⁻ и NO₂⁺[CF₃SO₃]⁻ эти заместители влияют на катион нитрония через две связи, поэтому электроноакцепторный эффект CF₃-заместителя, в сравнении с атомом фтора, выражен отчётливее, чем в нитроэфирах перфторкарбоновых кислот. Линия $\nu_{NO_2}^s$ 1410 см⁻¹ NO₂⁺[CF₃SO₃]⁻ ощутимо сдвинута относительно аналогичной частоты NO₂⁺[FSO₃]⁻ (1404 см⁻¹) в коротковолновую область⁹. В ¹⁴N ЯМР спектрах этих солей (в сульфолане) различие в сдвигах $\Delta\delta_N$ достигает 2 м.д.: δ_N -131 м.д. (NO₂⁺[FSO₃]⁻), -133 м.д. (NO₂⁺[CF₃SO₃]⁻).⁹

Таким образом, выполнена сравнительная оценка влияния полифторированных заместителей на степень поляризации нитроэфирных связей в нитроэфирах перфторкарбоновых кислот. Показано, что нитроэфир 2,2,3,3,3-пентафторпропионовой

кислоты существует в *gauche*-конформации, а электроноакцепторное влияние через 3 связи трифторметильного заместителя на нитроэфирный фрагмент близко к электроноакцепторному действию атома фтора и слегка превышает его.

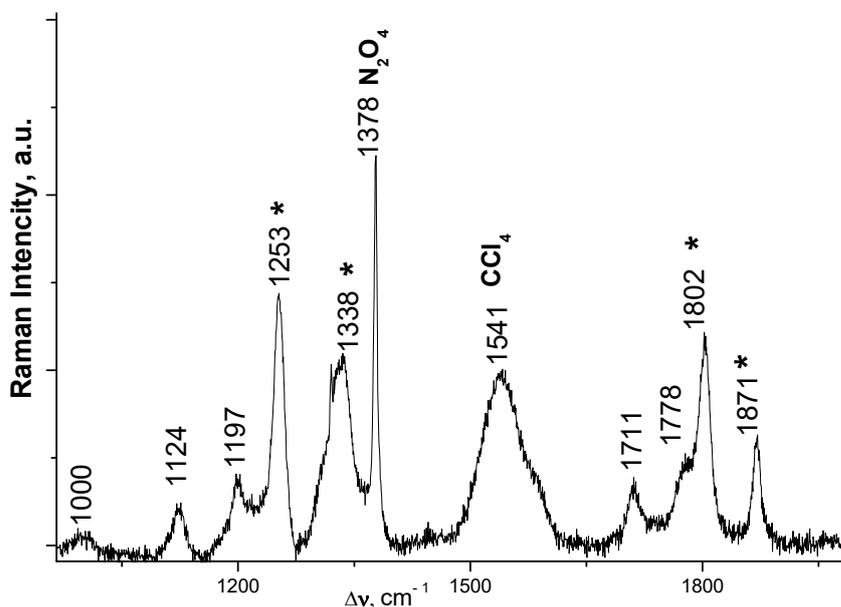


Рис. 2 КР спектр раствора в CCl_4 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COONO}_2$, полученного из эквимольной смеси $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CO})_2\text{O}$ и N_2O_5 , 5 °С, 5 сут. (диапазон 900–1900 cm^{-1}). Звёздочками отмечены частоты $\text{C}_2\text{F}_5\text{COONO}_2$. N_2O_4 образовался вследствие самопроизвольного распада N_2O_5 .

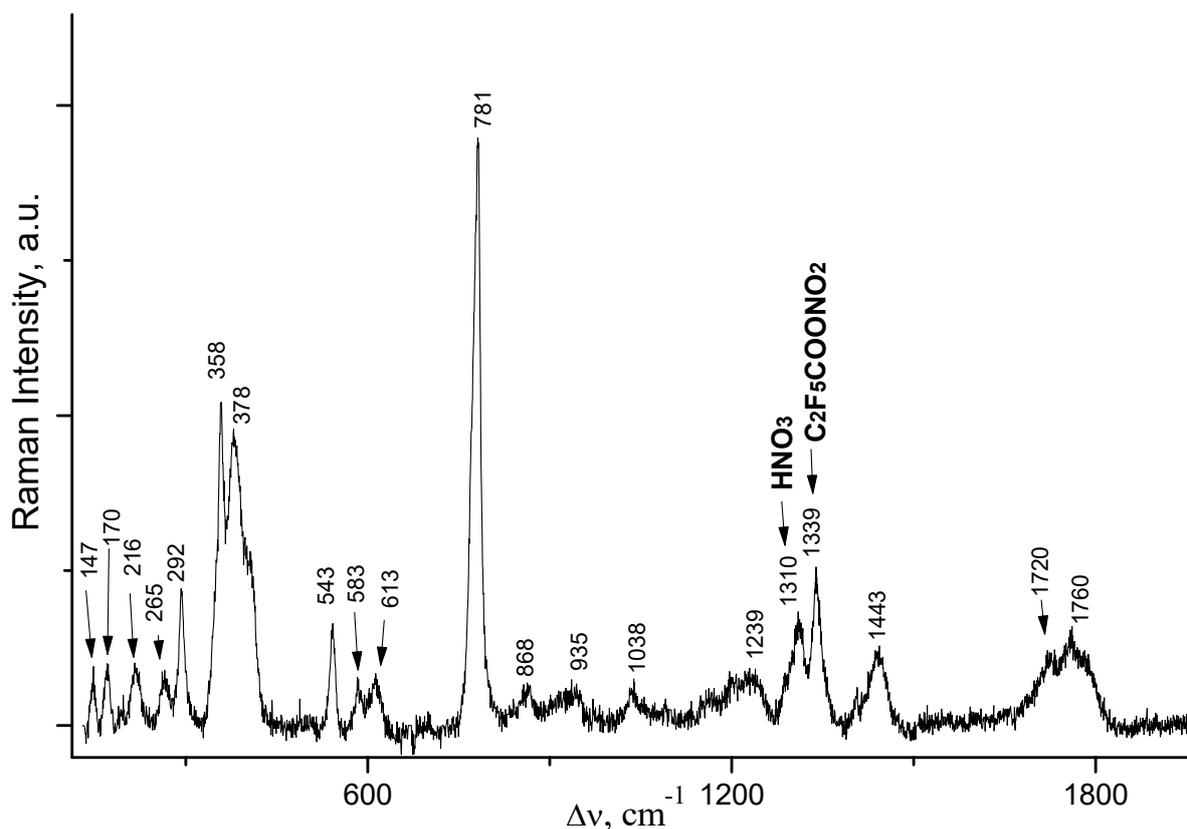


Рис. 3 КР спектр смеси $C_2F_5COONO_2$ и C_2F_5COOH ($\approx 1 : 1$), полученной из эквимольной смеси $(C_2F_5CO)_2O$ и HNO_3 ($0-5\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч).

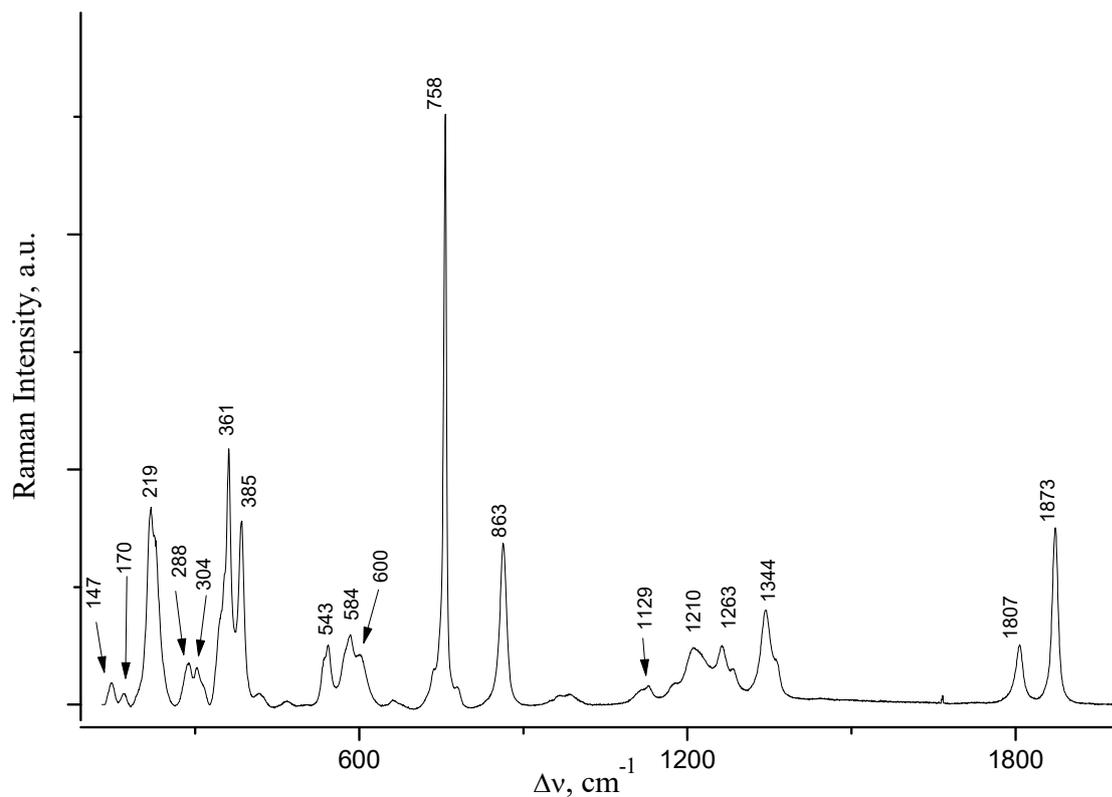


Рис. 4 КР спектр $(C_2F_5CO)_2O$.

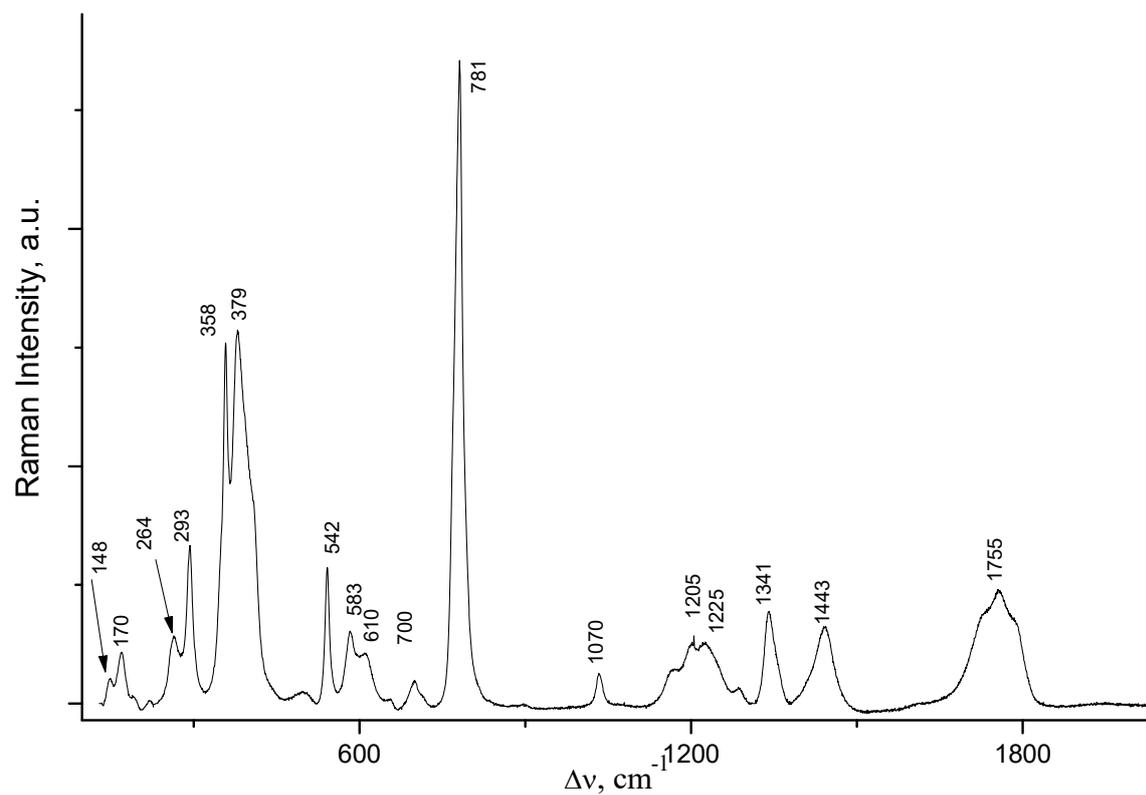


Рис. 5 КР спектр C_2F_5COOH .

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, проект № 16-03-00713_а. Авторы выражают благодарность ЗАО «ПиМ-Инвест» за предоставленный образец ангидрида 2,2,3,3,3-пентафторпропионовой кислоты и к.х.н. М. И. Стручковой – за выполнение ^{14}N ЯМР спектроскопии.

Экспериментальная часть

Азотную кислоту предварительно очищали перегонкой в вакууме кислоты плотностью $d^{20} = 1.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в синтезах использовали бесцветную фракцию. Азотный ангидрид получали известным методом из HNO_3 и P_2O_5 ³.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались с помощью спектрометра Acton Research с фокусным расстоянием 500 мм на решётке 1200 шт/мм. В качестве фотоприёмника оптического сигнала использовалась CCD Princeton Instruments с охлаждением жидким азотом. Спектры измерялись на линии криптонового лазера 641.7 нм с мощностью до 100 мВт в конфигурации 180° комбинационного рассеяния света (рассеяние назад). Спектральное разрешение составляло 1.5 см^{-1} . Оптический тракт установки выполнен по схеме конфокального микроскопа с пространственным разрешением 2 микрона. Для записи спектров индивидуальные соединения помещали в стеклянные ампулы и плотно закупоривали, реакционные смеси готовили смешиванием компонентов непосредственно в ампулах. Ампулы с растворами, содержащими $C_2F_5COONO_2$, до выполнения КР спектроскопии хранили во льду, при записи их спектров мощность излучения не превышала 10 мВт. Спектр ^{14}N ЯМР (21.69 MHz) зарегистрирован на приборе Bruker AM300 с использованием CH_3NO_2 (10 мг) в качестве внутреннего стандарта, сильнополюсные сдвиги отрицательны. Квантово-химические расчёты проведены комплексом программ Gaussian 09 Revision D.01 DFT B3LYP/6-311++g(d,p)^[10].

Литература

-
- ¹ G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, Á. Molnár and J. Sommer, *Heterocations in Superacid Systems, in Superacid Chemistry*, Second Ed., John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA, **2009**, ch. 4.
- ² J. Hoare, R. Duddu, R. Damavarapu, *Org. Process Res. Dev.*, **2016**, 20 (3), 683–686. DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00010

³ V. P. Zelenov, S. S. Bukalov, L. A. Leites, R. R. Aysin, A. N. Subbotin, M. I. Struchkova, I. V. Fedyanin, *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27, 31–34; doi: 10.1016/j.mencom.2017.01.009.

⁴ В. П. Зеленов, С. С. Букалов, М. И. Стручкова, А. Н. Субботин, *Fluorine Notes*, **2016**, 4 (107), 179 (P-88).

http://notes.fluorine1.ru/public/2016/4_2016/conference/Program_Thesis_RUS_opt.pdf

⁵ В. П. Зеленов, С. С. Букалов, А. О. Дмитриенко, И. В. Федянин, *Fluorine Notes*, **2016**, 4 (107), 90 (O-46).

http://notes.fluorine1.ru/public/2016/4_2016/conference/Program_Thesis_RUS_opt.pdf

⁶ V. P. Zelenov, S. S. Bukalov, A. N. Subbotin, *Mendeleev Commun.*, **2017**, 27, 355–356; doi: 10.1016/j.mencom.2017.07.011.

⁷ W. R. Cullen, J. R. Sams M. C. Waldman, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1682–1686.

⁸ G. A. Crowder, *J. Fluorine Chem.*, **1971/72**, 1, 385–389.

⁹ V. P. Zelenov, S.S. Bukalov, I. S. Bushmarinov, L.A. Leites, M. I. Struchkova, A. O. Dmitrienko, V. A. Tartakovsky, Syntheses of nitronium salts. 1. A new strategy towards solid nitronium monosulfates, *ChemistrySelect*, **2017** (*в печати*).

[¹⁰] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.