

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

УДК 541.6:547.341

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НЕОГРАНИЧЕННЫМ МЕТОДОМ ХАРТРИ–ФОКА

© 2000 г. В. В. Зверев, Я. А. Левин

*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань*

Квантово-химическими расчетами *ab initio* методом SCRF UHF установлено, что наведенное электростатическое поле растворителя уплощает нитроксильный фрагмент радикалов $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ и $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$, смещает в нем электронную плотность к атому кислорода, а спиновую заселенность в обратном направлении, увеличивает дипольный момент, уменьшает длину связи N–O, выравнивает спиновую заселенность атомов азота и кислорода, а в поликонформерном радикале $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ сдвигает равновесие в пользу более полярных конформеров, характеризующихся пониженными величинами a_r . Показано, что последний фактор является основным в экспериментально наблюдаемом понижении величин a_r при повышении полярности растворителя и температуры для большинства поликонформерных β -фосфонитроксидов типа $\text{ABP}(\text{O})\text{CRR}''\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{R}'''$. Предложена схема разбиения сольватационного эффекта на электронный и стереоэлектронный и орбитальная модель этого эффекта.

Стабильные нитроксиды $\text{R}^1\text{R}^2\text{NO}^\bullet$ являются одними из самых доступных и удобных для различных исследований и применений радикалов. Среди них особое место занимают β -фосфонитроксильные радикалы типа $\text{ABP}(\text{O})\text{CR}''\text{R}'''\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{R}'''$, обладающие очень высокой чувствительностью к температуре и растворителю констант сверхтонкой структуры (СТС) от ядра ^{31}P в спектрах ЭПР – на порядок и больше, чем это обычно наблюдается для азотных и протонных констант в спектрах других нитроксильных радикалов [1, 2]. Неэмпирические квантово-химические исследования фосфорсодержащих нитроксидов до сих пор не предпринимались, хотя ясно, что на этой основе, в частности, может быть решен и вопрос о причинах аномальной термо- и сольвенточувствительности их спектров ЭПР. С другой стороны, исследование строения и свойств чисто органических нитроксидов, в том числе и в растворах, неэмпирическими методами квантовой химии ведутся интенсивно. Так, строение родоначального радикала $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$ в растворе исследовано методом Монте-Карло, причем молекулярная структура радикала в вакууме оптимизировалась ограниченным методом Хартри–Фока для открытых оболочек (ROHF) с базисным набором MIDI-4*[3].

В этом сообщении мы излагаем полученные нами расчетом *ab initio* данные по влиянию растворителя на строение и свойства β -фосфонит-

роксила $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ и модельных по отношению к нему радикалов $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$ и $\text{CH}_3\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$. Последние настолько малоатомны, что допускают по отношению к себе расчеты *ab initio* в широких базисных наборах, и поэтому на них проще проследить влияние полноты базиса на результат расчета. Для ряда малоатомных радикалов положительная роль значительного расширения базисного набора на результат расчета констант СТС недавно была рассмотрена в работе [4].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все неэмпирические расчеты проводились методом UHF с использованием пакета программ GAMESS [5]. Для стационарных точек вычислялась матрица вторых производных. Средние значения оператора $\langle S^2 \rangle$, не превышающие 0.77, весьма близки к величине 0.750, которая соответствует дублетному состоянию с $S = 1/2$ и, следовательно, примесь квартетного состояния с $S = 3/2$ мала. Полуэмпирические расчеты методами MNDO, AM1 и PM3 выполнены в первоначальных параметризациях [6, 7] по программе MOPAC 6.0 [8]. Оптимизация выполнена с использованием нормы градиента 0.01. Исследование электростатических эффектов сольватации проводилось в приближении самосогласованного реактивного

Таблица 1. Некоторые геометрические параметры метилнитроксильного радикала

Параметр	Газовая фаза, $\epsilon = 1$				Раствор, $\epsilon = 80$		
	6-31 G*	6-31 G**	6-311**	6-311 + G**	6-31 G*	6-311 G**	6-311+ G**
C-N	1.445	1.444	1.447	1.447	1.448	1.449	1.449
N-O	1.267	1.266	1.260	1.259	1.262	1.256	1.255
N-H	1.001	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.001
C-N-O	118.3	118.5	118.8	119.3	119.6	120.0	120.6
ϕ	118.2	118.5	118.1	118.6	118.4	118.3	118.9
γ	146.2	150.9	148.0	150.6	151.1	152.8	156.8

Таблица 2. Электронное строение метилнитроксильного радикала в газовой фазе

Атом	Заряды на атомах				Спиновые заселенности			
	6-31 G*	6-31 G**	6-311 G**	6-311 + G**	6-31 G*	6-31 G**	6-311 G**	6-311 + G**
H ¹	0.201	0.153	0.115	0.147	0.009	0.009	0.009	0.010
C	-0.300	-0.148	-0.081	-0.230	-0.042	-0.043	-0.042	-0.048
N	-0.279	-0.207	-0.161	-0.297	0.298	0.300	0.295	0.321
H ⁴	0.175	0.128	0.100	0.131	0.029	0.028	0.029	0.031
H ⁵	0.170	0.122	0.090	0.114	-0.001	-0.001	-0.000	0.005
O	-0.335	-0.343	-0.277	-0.122	0.728	0.725	0.729	0.705
H ⁷	0.365	0.294	0.214	0.257	-0.020	-0.019	-0.019	-0.024

поля (SCRF) [9–12], базирующемся на континуальной модели Кирквуда–Онзагера со сферической полостью фиксированного радиуса r , в которую помещен исследуемый радикал. Влияние эффектов специфической сольватации, таких как водородная связь или донорно-акцепторные взаимодействия [13], не рассматривалось.

В таблицах используется следующая нумерация атомов метилнитроксильного радикала:

H¹H⁴H⁵C²N³(O⁶)H⁷. Для описания конформаций радикалов используются торсионные углы – угол γ , задающий степень пирамидальности нитроксильного центра (HNOH для H₂NO[•], HNOC для CH₃N(O[•])H и H₂P(O)CH₂N(O[•])H), угол ϕ , задающий поворот по часовой стрелке вокруг связи C–N метильной или фосфонметильной группы от заслонения атома H¹ или атома фосфора нитроксильным кислородом (H¹CNO⁶ или PCNO⁶), угол ψ в фосфоннитроксильном радикале, задающий поворот по часовой стрелке вокруг связи C–P от заслонения атома азота фосфорильным кислородом (OPCN). Величины углов везде приводятся в градусах, длины связей и радиусы полостей (r) – в ангстремах, дипольные моменты (μ) – в Дебаях, заряды на атомах (q) – в долях электрона, константы СТС – в Гауссах.

НИТРОКСИЛ И МЕТИЛНИТРОКСИЛ

Газовая фаза. При последовательном расширении базисного набора электронные и пространственные характеристики радикалов изменяются гладко. Вместе с понижением полной энергии наблюдается уплощение пирамидальной структуры, уменьшение величины барьера инверсии, существенное укорочение длины связи N–O, уменьшается эффективный заряд на атомах азота и водорода при азоте, увеличивается заряд на атоме кислорода, спиновая заселенность кислорода уменьшается, а атомов азота и водорода возрастает (табл. 1–3)¹. Во всех базисных наборах уплощение радикалов приводит к значительному увеличению спиновых заселенностей азота, водорода при нем и незначительному уменьшению заселенности кислорода. В отличие от спиновой заселенности, спиновая плотность на ядре азота при этом уменьшается, а на ядре кислорода незначительно возрастает. Все указанные тенденции для незамещенного нитроксила [14] выражены ярче, чем для метилнитроксила.

При рассмотрении результатов, полученных для метилнитроксила, следует иметь в виду, что

¹ Для незамещенного нитроксила табличные данные содержатся в нашей статье [14], вышедшей из печати одновременно с проведением конференции, посвященной 100-летию В.А. Фока, доклад на которой публикуется в виде данной статьи, в настоящем изложении не дублируются.

Таблица 3. Полная энергия (E , а. е.), барьеры внутреннего вращения и инверсии (ΔE , кДж/моль) и торсионные углы (φ , γ) стационарных точек метилнитроксильного радикала в газовой фазе и растворе (ПС – переходное состояние)

Базис	Стационарная точка	E	ΔE	φ	γ
газовая фаза, $\epsilon = 1$					
6-31 G*	Минимум	-169.424986	0.00	50.0	146
	ПС, инверсия	-169.423834	3.01	60.3	180
	ПС, вращение	-169.423168	4.77	0	164
6-311 G**	Минимум	-169.475540	0.00	49.7	148
	ПС, инверсия	-169.474519	2.68	60.3	180
	ПС, вращение	-169.473799	4.56	0.0	173
6-311 + G**	Минимум	-169.480454	0.00	50.1	151
	ПС, инверсия	-169.479754	1.84	60.4	180
	ПС, вращение	-169.478911	4.06	0.0	179
раствор, $\epsilon = 80$					
6-31 G*	Минимум	-169.429852	0.00	50.3	151
	ПС, инверсия	-169.429217	1.67	60.3	180
	ПС, вращение	-169.428854	2.64	0.0	178
6-311 G**	Минимум	-169.480521	0.00	48.9	153
	ПС, инверсия	-169.479907	1.63	60.3	180
	ПС, вращение	-169.479602	2.43	0.0	180
6-311 + G**	Минимум	-169.486221	0.00	50.2	157
	ПС, инверсия	-169.485564	0.88	60.4	180
	ПС, вращение	-169.485564	1.72	0.0	179

атом азота в нем хирален, и поэтому радикал существует в двух энантиомерных формах. Вращение метильной группы переводит три ее атома водорода последовательно в три конформационно неэквивалентные положения шахматного типа. Согласно результатам расчета, барьер инверсии значительно (примерно в два раза) меньше барьера внутреннего вращения метильной группы (табл. 3). Расширение базиса приводит к уменьшению обоих барьеров, но в большей мере инверсионного.

Независимо от использованного базиса введение метильного заместителя уплощает нитроксильный фрагмент, поляризует связь N–O, смещает электронную заселенность с азота на кислород, а спиновую заселенность в обратном направлении. Отмеченные сдвиги обнаруживаются и при фиксированной на уровне H_2NO пирамидальности нитроксильного фрагмента, но уплощение радикала под влиянием метильного заместителя дает дополнительные эффекты, которые наиболее значимы для водорода при азоте.

Электростатические эффекты растворителя. Мы проследили влияние на результат расчета этих эффектов, в первую очередь, двух факто-

ров – величины радиуса полости r и использования либо “замороженных” геометрических параметров, определенных для газовой фазы, либо оптимизированных для раствора. Оказалось, что выбор величины r наиболее важен для оценки барьера инверсии в растворе, а оптимизация геометрических параметров в растворе приводит к уплощению радикала и, следовательно, к возрастанию величины r .

Наиболее существенным эффектом растворителя оказалось то, что реактивное электростатическое поле при всех значениях радиуса полости уплощает радикал, смещает электронную плотность к атому кислорода, а спиновые заселенности в обратном направлении, увеличивает дипольный момент радикала, уменьшает длину связи N–O, увеличивает ее порядок, выравнивает величины свободной валентности и спиновой заселенностей орбиталей азота и кислорода. Повышение дипольного момента при уплощении является одной из причин уплощения нитроксильных в растворе. Большое число разнообразных характеристик радикалов в растворе изменяются согласовано. Многие из них линейно связаны с величиной $1/r^3$, определяющей масштаб воздействия реактивно-

го поля и электростатическую составляющую энергии сольватации.

Для метилнитроксильного радикала эффекты растворителя, проявляются в меньшей степени, чем для незамещенного нитроксила [14], так как радиус полости для него больше. Реактивное поле растворителя понижает барьеры инверсии и вращения примерно в два раза во всех использованных базисах (табл. 3).

Уплотнение радикалов и противоположное по направлению перераспределение электронной и спиновой заселенностей в них – четко проявляющийся и устойчивый к методу расчета эффект реактивного поля растворителя. Он воспроизводится расчетами *ab initio* с разными базисами ограниченным и неограниченным методами Хартри–Фока, а также и полуэмпирическими методами. Более того, эти эффекты воспроизводятся при моделировании растворителя пробными зарядами.

Орбитальная модель. Это рассмотрение можно наглядно проиллюстрировать, используя метод RОНF, на примере плоской конфигурации нитроксильного фрагмента. Обратное направление смещения в электростатическом поле спиновой плотности по сравнению с электронной плотностью – это фундаментальное свойство двухорбитальной трех- π -электронной системы. В реактивном поле растворителя атом кислорода становится более электроотрицательным, так что электронная плотность на связывающей π -орбитали, занятой двумя электронами, смещается на него. При этом, как следствие нормировки атомных коэффициентов орбиталей, разрыхляющая полузанятая π -орбиталь в равной степени деформируется в противоположном направлении в сторону азота. В итоге при суммарном смещении электронного заряда к кислороду спиновая заселенность смещается к азоту (рис. 1).

Этот весьма упрощенный способ рассмотрения делает более понятным механизм электростатического влияния растворителя на распределение заряда и спиновых заселенностей в нитроксильной группе и объясняет наблюдаемое экспериментально увеличение констант СТС азота и водорода с увеличением полярности растворителя (см. ниже).

Электронный и стереоэлектронный эффекты растворителя. Общий сольватационный эффект (В) складывается из электронного (А) эффекта (посредством поляризации радикала реактивным полем растворителя) и стереоэлектронного (В–А) эффекта (через уплотнение радикала). Ниже для незамещенного нитроксила сопоставлены эти изменения электронных (в каждой паре слева) и спиновых заселенностей (справа) атомов радикала, вызванные реактив-

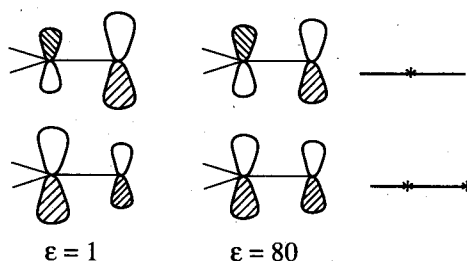
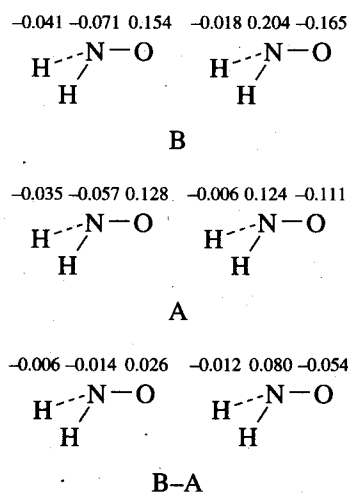


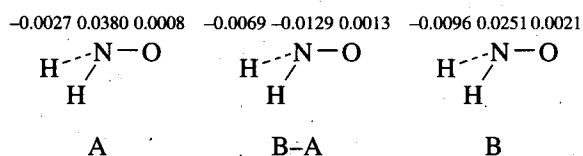
Рис. 1.

ным полем растворителя ($\epsilon = 80$, метод SCRF UHF/6-311+G**):



Видно, что электронная плотность смещается с атомов водорода и азота на кислород, а спиновые заселенности смещаются в обратном направлении, и что стереоэлектронный эффект в 3–4 раза слабее электронного. Аналогичные сдвиги характерны и для метилнитроксильного радикала (табл. 4, 5).

Изменения спиновой плотности на ядрах не следуют однозначно этой простой схеме: изменение на протоне преимущественно стереоэлектронное, а на ядре азота только электронное.



Заметим, что если суммы сдвигов электронной и спиновой заселенностей по всем атомам, естественно, равны нулю, то сдвиги спиновых плотностей на ядрах, как и пропорциональные им константы СТС, априорно не ограничены. Полученные результаты свидетельствуют об определенной симпатности изменения спиновых заселенностей атомов и спиновых плотностей на соответствующих ядрах.

Таблица 4. Барьеры инверсии ($\Delta E_{\text{инв}}$, кДж/моль), дипольные моменты и параметры электронной и пространственной структуры нитроксильного и метилнитроксильного радикалов, расчет 6-311+G**

Параметр	Газовая фаза, $\epsilon = 1$			Раствор, $\epsilon = 80$		
	H ₂ NO [•]	CH ₃ NHO [•]		H ₂ NO [•]	CH ₃ NHO [•]	
$\Delta E_{\text{инв}}$	1.30	*	1.84	0.75	**	0.88
μ	2.83	3.10	3.12	3.72	3.93	4.03
N-O	1.266	1.261	1.259	1.256	1.259	1.255
γ	147.8	147.8	150.6	167.2	150.6	156.8
Заряд на атоме						
N	-0.421	-0.295	-0.297	-0.350	-0.273	-0.274
O	-0.094	-0.121	-0.122	-0.248	-0.191	-0.202
H(N)	0.258	0.256	0.257	0.299	0.270	0.272
Спиновая заселенность атомов						
N	0.276	0.313	0.321	0.480	0.390	0.419
O	0.761	0.713	0.708	0.596	0.645	0.625
H	-0.019	-0.022	-0.024	-0.038	-0.028	-0.033
СТС						
a_N	11.88	15.43	15.19	14.35	17.44	17.40
a_H	-10.36	-11.50	-13.36	-25.30	-15.60	-20.21
$a_{H(C)}$	-	6.71	7.15	-	8.39	9.33

* При фиксированной величине γ и оптимизации остальных параметров, ** при фиксированной газовой геометрии.

Таблица 5. Электронный и стереоэлектронный эффекты электростатической сольватации метилнитроксильного радикала: эффективные заряды (q) и спиновые заселенности (s) на атомах, вычисленные без оптимизации (А) и с оптимизацией геометрии в растворе (В). Расчет методом 6-311 + G**

Атом	Газовая фаза, $\epsilon = 1$		Раствор, $\epsilon = 80$			
	q	s	$q(A)$	$q(B)$	$s(A)$	$s(B)$
H ¹	0.147	0.010	0.133	0.134	0.012	0.014
C	-0.230	-0.048	-0.233	-0.227	-0.055	-0.062
N	-0.297	0.321	-0.273	-0.274	0.390	0.419
H ⁴	0.131	0.031	0.143	0.144	0.034	0.035
H ⁵	0.114	0.005	0.152	0.152	0.001	0.002
O	-0.122	0.705	-0.191	-0.202	0.645	0.625
H ⁷	0.257	-0.024	0.270	0.272	-0.028	-0.033

Таблица 6. Пирамидальность нитроксильного центра (γ), теоретические и экспериментальные величины констант СТС

Базис	Условия	H ₂ NO [•]			CH ₃ N(O [•])H			
		γ	a_N	$-a_H$	γ	a_N	$-a_{H(N)}$	$-a_{HO}$
6-31 G*	газ, $\epsilon = 1$	139.7	13.2	5.3	146.2	15.8	10.6	6.7
	раствор, $\epsilon = 80$	149.3	16.0	15.5	151.1	17.9	16.2	8.5
6-311 G**	газ, $\epsilon = 1$	145.0	12.0	8.2	148.0	14.9	11.4	6.4
	раствор, $\epsilon = 80$	158.8	14.4	20.0	152.8	16.0	16.8	8.1
6-311 + G**	газ, $\epsilon = 1$	150.6	11.9	10.4	150.6	15.2	13.3	7.2
	раствор, $\epsilon = 80$	167.2	14.8	25.3	156.8	17.4	-20.2	9.3
Эксперимент в метаноле		-	11.8	11.8	-	13.8	13.8	13.8

Таким образом, воздействие реактивного поля на распределение электронной и спиновой заселенностей в радикале в большей степени электронное, тогда как спиновая плотность на ядрах подвержена действию обоих факторов.

Сопоставление с экспериментом. Согласно эксперименту [15–18], при переносе радикала H₂NO[•] в раствор и с увеличением полярности растворителя имеет место возрастание всех изотропных констант СТС. Замена водорода на метил приводит к увеличению этих констант (сопоставление возможно для метанольного раствора [19]). Приведенные выше результаты воспроизводят эти закономерности (табл. 6, 7). Наилучшее согласие расчета с экспериментом для газовой фазы дает базис 6-311 + G**. Расчет методом SCRF констант СТС в воде и метаноле во всех базисах воспроизводят наблюдаемое экспериментально увеличение константы a_H и сближение абсолютных величин a_N и a_H , однако сами эти изменения весьма чувствительны к ширине базиса.

При оценке радиуса полости r как полусуммы максимального межатомного расстояния в растворенной частице и ван-дер-ваальсовских радиусов соответствующих атомов [9], расчетные изменения констант СТС при переносе радикала из газовой фазы в растворитель заметно превосходят экспериментально измеренные изменения, в том числе и при сохранении геометрии радикала замороженной. Последнее исключает использование уплощения как фактора, ответственного за несовпадение результатов расчета и эксперимента. Однако в рамках использованного варианта метода самосогласованного реактивного поля [9] хорошее совпадение рассчитанных величин констант СТС с экспериментальными величинами для радикала H₂NO[•] можно получить за счет увеличения радиуса сферической полости r (достаточно условной величины) до значений больше, чем стандартная оценка. Например, расчет с базисом 6-311+G**, который для вакуума дает вполне хорошее совпадение с экспериментом,

при $r = 3.25$ позволяет получить для метанольных и водных растворов величины констант почти столь же близкие к экспериментальным, как и для газовой фазы (табл. 7) даже без учета специфической сольватации. Возможно, что аналогичный результат может дать применение двухполостных моделей [20, 21], поскольку использованную нами здесь модель с $r = 3.25$ можно рассматривать как двухполостную с $\epsilon = 1$ для внутренней полости и макроскопической величиной ϵ для внешней.

Для метилнитроксильного радикала имеются экспериментально определенные величины констант СТС в метанольном растворе ($a_N = a_{H(N)} = a_{H(C)} = 13.8$) [19]. Рассчитанные с базисом 6-311+G** теоретические величины констант СТС в газовой фазе $a_N = 15.2$ и $a_{H(N)} = 13.3$ близки к ним (для $a_{H(C)}$ – среднее по конформационно различным положениям протона в метильной группе). Расчет же в стандартной полости приводят к завышенным значениям этих величин, в частности, величины $a_{H(C)}$ оказывается равной 7.15, т.е. почти вдвое меньше экспериментального. Этот результат должен был бы стимулировать повторный эксперимент.

β-ФОСФОННИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Как уже было отмечено, β-фосфоннитроксильные радикалы обладают аномально высокой чувствительностью к температуре и растворителю констант СТС от ядра ^{31}P . В связи с этим в рамках модели SCRF на уровне UHF/6-31G* в вариантах с сохранением газовой геометрии и с оптимизацией ее для раствора исследовано электростатическое влияние растворителя на электронную и пространственную структуру простейшего β-фосфоннитроксила $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ (рис. 2).

Для этого радикала как в газовой фазе, так и в растворе обнаружены пять конформеров, некоторые параметры которых приведены в табл. 8, 9. Замена водорода в метилнитроксиле на фрагмент $\text{H}_2\text{P}(\text{O})$ приводит к изменениям в геометрических и электронных параметрах нитроксильного центра. Эти эффекты различны для разных конформаций и фиксируются и в газовой фазе, и в растворах. Для конформеров $-g, -g, g, t$ и $-g, g$ пирамидальность азота незначительно увеличивается, а константы $a_{H(N)}$ соответственно уменьшаются. В конформерах t, g и $t, -g$ нитроксильный фрагмент становится более плоским, а величины $a_{H(N)}$ значительно возрастают. Электростатическая сольватация, как и для рассмотренных выше простейших нитроксилов, приводит к уменьшению величины барьера инверсии нитроксильной группы. Значения констант СТС от фосфора (a_P) определяются в первую очередь величиной угла ϕ ,

Таблица 7. Радикал $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$: радиус полости (r), энергия сольватации (E_s , кДж/моль) и константы СТС – без оптимизации (А) и с оптимизацией (В) геометрии. Базис 6-311 + G**

Метод	r	γ	$-E_s$	a_N , Гс	$-a_H$, Гс
в отсутствие растворителя, $\epsilon = 1$					
Расчет		147.8	–	11.9	10.4
Эксперимент	–	–	–	9.7	10.5
метанол, $\epsilon = 20$					
Расчет А	2.268	147.8	25.3	15.8	14.3
Расчет В	2.268	164.1	26.4	14.5	23.8
Расчет А	3.25	147.8	7.1	12.8	11.3
Расчет В	3.25	150.5	7.1	12.6	13.1
Эксперимент	–	–	–	11.9	11.9
вода, $\epsilon = 80$					
Расчет А	2.268	147.8	27.4	16.1	14.6
Расчет В	2.268	167.2	28.7	14.8	25.3
Расчет А	3.250	147.8	10.0	12.9	11.3
Расчет В	3.250	150.7	7.5	12.7	13.2
Эксперимент	–	–	–	12.8	12.8

они максимальны в конформерах $-g, -g$ и $t, -g$ (табл. 8, 9), в которых угол ϕ около 70° , а орбиталь n_N и связь С–Р находятся в *транс*-положении друг к другу и максимально взаимодействуют. Для описания зависимостей спиновой заселенности на фосфоре и спиновой плотности на его ядре $\rho(r_P)$ от торсионного угла ϕ проведены расчеты электронной структуры радикала при варьировании угла ϕ . Спиновая плотность на ядре фосфора и соответственно константы СТС максимальны в диапазоне ϕ от 70 до 100° и минимальны около 0 или 180° .

ϕ , град	79	100	140	180
$\rho(r_P)$	0.0558	0.0582	0.0248	0.0000
a_P	35.19	36.6	15.6	0.0

Отметим, что экспериментальные значения констант СТС от фосфора в фосфоннитроксильных радикалах в зависимости от химического

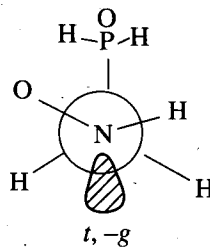


Рис. 2.

Таблица 8. Торсионные углы (ψ , ϕ , γ), относительные энергии ΔE и ΔE^* (с поправкой MP2) в кДж/моль, спиновые плотности на ядрах фосфора ($\rho(r_p) \times 10^4$) и дипольные моменты (μ) конформеров радикала $H_2P(O)CH_2N(O^{\cdot})H$. Базис 6-31 G*

Конформер	Газовая фаза, $\epsilon = 1$							Раствор, $\epsilon = 80$					
	ψ	ϕ	γ	ΔE	ΔE^*	$\rho(r_p)$	μ	ψ	ϕ	γ	ΔE	$\rho(r_p)$	μ
-g, -g	-58	-76	145	0.22	0.08	271	3.65	-47	-63	148	0.83	311	5.26
g, t	52	162	146	0.63	1.53	105	3.51	41	170	147	2.24	1	4.62
-g, g	-96	42	145	2.86	3.38	53	5.99	-78	65	150	0.00	207	7.75
t, g	168	51	148	0.00	0.00	85	3.82	168	46	149	1.24	68	4.68
t, -g	-174	-66	155	0.45	0.08	273	3.50	172	69	149	1.14	153	5.04

Таблица 9. Изотропные константы СТС конформеров радикала $H_2P(O)CH_2N(O^{\cdot})H$, вычисленные без оптимизации (А) и с оптимизацией (В) геометрии. Базис 6-31 G*

Конформер	Газовая фаза, $\epsilon = 1$			Раствор, $\epsilon = 80$					
	a_p	a_N	$-a_H$	А			В		
				a_p	a_N	$-a_H$	a_p	a_N	$-a_H$
-g, -g	17.0	16.0	8.9	17.7	16.6	9.3	19.6	20.9	11.8
g, t	6.6	14.4	9.2	0.8	21.3	9.5	0.0	21.2	10.6
-g, g	3.3	15.3	9.7	3.8	21.6	11.2	13.0	21.2	13.8
t, g	5.4	15.8	12.3	5.7	15.6	12.3	4.3	21.4	13.1
t, -g	17.2	15.2	16.5	18.1	15.1	16.5	9.6	21.3	11.7

строения радикала изменяются в том же интервале – от 100 до 10 [1, 2].

С увеличением диэлектрической постоянной для всех конформеров имеет место незначительное изменение торсионных углов, увеличение дипольного момента, изменяются также и величины констант СТС от фосфора. При этом имеет место изменение относительной заселенности конформеров в пользу более полярных, характеризующихся пониженными величинами a_p . Именно последний фактор, видимо, и является основным в экспериментально наблюдаемом понижении величин a_p при повышении полярности растворителя и температуры для большинства поликонформерных β -фосфонитроксидов типа $ABP(O)CR'R''N(O^{\cdot})R'''$.

Поликонформерность β -фосфонитроксидов $H_2P(O)CH_2N(O^{\cdot})H$ приводит к тому, что изменения величин СТС при переносе его в раствор уже не следуют простой схеме, установленной нами выше для радикалов H_2NO^{\cdot} и $CH_3N(O^{\cdot})H$ (увеличение констант СТС при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя). Значение константы СТС протона при азоте во всех конформерах, вычисленные без оптимизации геометрии, не отличаются существенно от газофазных. Оптимизация же геометрии приводит к значи-

тельным изменениям, причем оказывается, что для конформации -g, -g величина этой константы возрастает, а для конформера t, -g резко уменьшается. В целом сольватационные эффекты для фосфорсодержащего радикала, имеющего две полярные группы, более сложны по сравнению с моноконформерными нитроксидами.

Радикалы $(MeO)_2P(O)CMe_2N(O^{\cdot})C(CH_3)_3$ и $Et_2P(O)CMe_2N(O^{\cdot})C(CH_3)_3$, для которых имеются экспериментально определенные величины констант СТС, исследованы нами методом MNDO. Полученные результаты в целом не отличаются от результатов ab initio расчета модельного фосфонитроксидов $H_2P(O)CH_2N(O^{\cdot})H$ и объясняют обнаруженную ранее очень высокую чувствительность к температуре и растворителю констант СТС от ядра ^{31}P в спектрах ЭПР радикалов такого типа. Особый случай представляет нитроксил с β -фосфиноксидным заместителем $Et_2P(O)$, который в эксперименте демонстрирует обратную зависимость величины a_p от растворителя (увеличение a_p при повышении полярности). Расчет объясняет эту аномалию тем, что наиболее стабильный в газовой фазе конформер этого радикала имеет меньшие величины a_p и дипольного момента по сравнению с находящимся с ним в равновесии близкими по энергии конформерами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33404).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Я.А., Воркунова Е.И. Гомолитическая химия фосфора. М: Наука, 1978. 320 с.
2. Ильясов А.В., Морозова И.Д., Вафина А.А., Зуев М.Б. Спектры ЭПР и стереохимия фосфорсодержащих свободных радикалов. М.: Наука, 1985. 176 с.
3. Taka H., Osamu K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 19. P. 5160.
4. Gauld J.W., Erisson L.A., Radom L. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 7. P. 1352.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 7. P. 1347.
6. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
7. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
8. Stewart J.J.P. // J. Comput.-Aided Mol. Des. 1990. V. 4. № 1. P. 1.
9. Wong M.W., Frisch M.J., Wiberg K.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 13. P. 4776.
10. Wong M.W., Wiberg K.B., Frisch M.J. // Ibid. 1992. V. 114. № 2. P. 523.
11. Wiberg K.B., Rablen P.R., Rush D.L., Keith T.A. // Ibid. 1995. V. 117. № 15. P. 4261.
12. Foresman J.B., Wong M.W., Keeneth B. et al. // Ibid. 1993. V. 115. № 6. P. 2220.
13. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984. 157 с.
14. Зверев В.В., Левин Я.А. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 11. С. 1888.
15. Mikami H., Saito S., Yamamoto S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 3415.
16. Jinguji M., Imamura, T., Murai, H., Obi K. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 84. № 2. P. 335.
17. Mishra S.P., Symons M.C.R. // J. Chem. Res. 1977. № 7. P. 2078.
18. Chawla O.P., Fessenden R.W. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 24. P. 2693.
19. Adams J.Q., Nicksic S.W., Thomas J.R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 2. P. 654.
20. Karelson M., Tamm T., Zerner M.C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 46. P. 11901.
21. Базилевский М.В., Ростов И.В., Ньютон М.Д. // Тез. докл. Всеросс. конф. по теоретической химии. Казань, 1997. С. 6.