

УДК 541.515

ВЫСОКОСПИНОВЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОЛИЗА 1,3,5-ТРИАЗИДО-2,4,6-ТРИХЛОРБЕНЗОЛА В ЗАМОРОЖЕННОМ РАСТВОРЕ 2-МЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНА

© 2023 г. С. В. Чапышев^а, *, Д. В. Корчагин^а^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: chap@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

С помощью спектроскопии ЭПР в сочетании с квантовохимическими расчетами исследованы высокоспиновые продукты фотолиза 1,3,5-триазидо-2,4,6-трихлорбензола в замороженном при 6 К растворе 2-метилтетрагидрофурана. Установлено, что фотолиз данного триазида приводит к образованию смеси триплетного 1,3-дiazидо-2,4,6-трихлорфенил-5-нитрена, квинтетного 1-азидо-2,4,6-трихлорфенил-3,5-динитрена и септетного 2,4,6-трихлорфенил-1,3,5-тринитрена. Изучено влияние растворителя на спектры ЭПР и магнитные характеристики нитренов.

Ключевые слова: азиды, нитрены, фотолиз, спектроскопия ЭПР, матричная изоляция, параметры расщепления в нулевом поле

DOI: 10.31857/S002311932304006X, EDN: QNEWZZ

Среди всех органических С-, N- и O-центрированных полирадикалов, высокоспиновые нитрены обладают самой сильной магнитной анизотропией и представляют большой интерес в качестве многоспиновых систем для изучения органического молекулярного магнетизма, спинтроники и квантовой информатики [1, 2]. Одним из наиболее перспективных представителей высокоспиновых нитренов является септетный тринитрен **4** (схема 1), параметры расщепления в нулевом поле (ПРНП) которого в аргоновых матрицах составляют $D_S = -0.0957 \text{ см}^{-1}$ и $E_S = 0$ [3]. Данный тринитрен проявляет удивительно высокую термическую стабильность при изолировании в ледяных матрицах, где не изменяет свои спектральные свойства вплоть до разрушения матрицы при 160 К [4]. Кроме того,

тринитрен **4** не окислялся в твердом кислороде при 20 К и кислородсодержащих ксеноновых матрицах при 60 К, а также не восстанавливался в твердом водороде при 3 К [4]. Довольно необычным оказался и метод получения тринитрена **4**. УФ облучение ($\lambda = 297 \text{ нм}$) изолированного в твердом аргоне триазида **1** уже на первых минутах фотолиза приводит к образованию тринитрена **4** практически с количественным выходом [3]. При этом отсутствие промежуточных азидонитренов на ранних этапах фотолиза триазида **1** является беспрецедентным случаем для фотохимии ароматических полиазидов [1, 2]. Во всех опубликованных исследованиях именно промежуточные диазидонитрены и азидодинитрены являлись главными продуктами фотолиза ароматических триазидов [5–10].

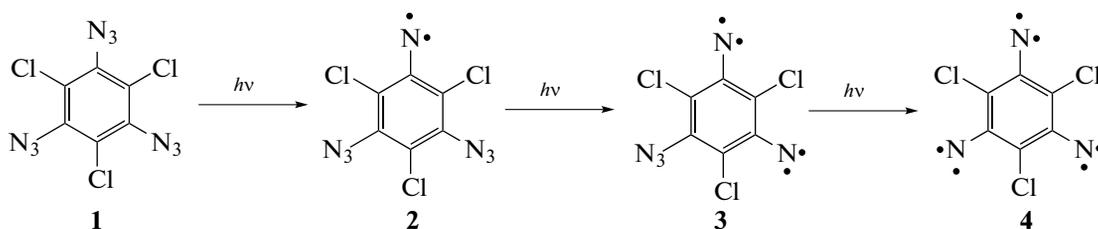


Схема 1.

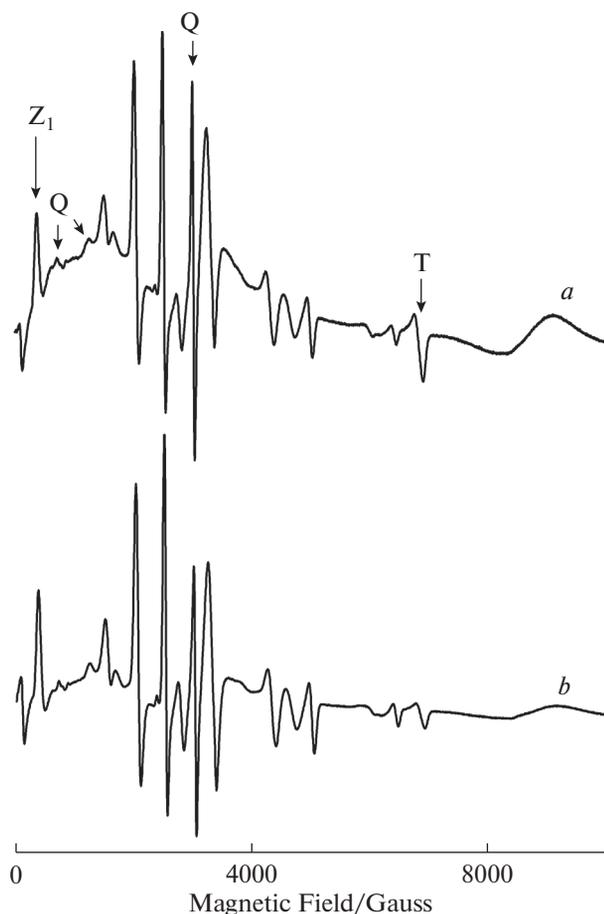


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов фотолиза 1,3,5-триазидо-2,4,6-трихлорбензола (**1**) в растворе 2-метилтетрагидрофурана при 6 К: (а) – после 5 мин фотолиза, *T* – сигнал триплетного мононитрена, *Q* – сигналы квинтетного динитрена, все остальные сигналы относятся к септетному тринитрену, включая сигнал Z_1 -перехода; (б) – после 21 мин фотолиза.

Учитывая потенциально высокую практическую значимость термически и химически стабильного тринитрена **4**, в настоящей работе с помощью спектроскопии ЭПР исследованы продукты фотолиза триазиды **1** в замороженном при 6 К растворе 2-метилтетрагидрофурана (МТГФ). Именно эта среда чаще всего используется для матричной изоляции и спектральных исследований разнообразных высокоспиновых полирадикалов [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триазид **1** синтезировали по описанному в литературе методу [11]. Спектры ЭПР X-диапазона регистрировали на спектрометре Bruker-Elexsys E500 при рабочей частоте 9.565 ГГц и магнитном поле от 0 до 10000 Гс. Сильно разбавленный (10^{-4} М) раствор триазиды **1** в МТГФ помещали в стан-

дартную 4 мм ампулу и продували аргоном в течение 3 мин, затем ампулу закрывали крышкой и помещали в охлажденную до 6 К спектроскопическую ячейку. Источником света служила ртутная лампа низкого давления мощностью 1000 Вт. Образец размещали на расстоянии 40 см от источника света и облучали светом с $\lambda = 254$ нм, регистрируя спектры ЭПР через 5 и 21 мин.

Компьютерное моделирование спектров ЭПР проводили с помощью программы EasySpin, основанной на точном численном решении магнитного спин-гамильтониана для хаотически ориентированных высокоспиновых молекул [12]. В расчетах использовалась ширина линий $\Delta H = 90$ Гс для триплетных молекул и $\Delta H = 60$ Гс для квинтетных и септетных молекул. Для моделирования спектров ЭПР квинтетных и септетных молекул дополнительно использовались параметры уширения линий $\Gamma = 60$ и 110 МГц, соответственно, для параметров *D* и *E*. Все квантовохимические расчеты проводились с помощью программы ORCA (версия 4.2.1) [13]. Оптимизация геометрии молекул и расчет спиновых плотностей на нитреновых центрах для газовой фазы выполнены в приближении B3LYP/TZVP в рамках метода DFT. Параметры *D* и *E* нитренов в газовой фазе рассчитывались в приближении PBE/Ahlrichs-DZ, позволяющим наиболее точно оценивать эффекты поляризации в рассматриваемых системах [14]. Влияние растворителя на геометрию исследуемых молекул и их магнитные характеристики было учтено в рамках CPCM сольватационной модели (the conductor-like polarizable continuum model, проводниковая модель поляризуемого континуума) [15]. В расчетах использовалась диэлектрическая константа $\epsilon = 7.0$ для растворов МТГФ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры ЭПР, зарегистрированные после 5 и 21 мин. УФ облучения триазиды **1**. В обоих спектрах наблюдаются характеристические сигналы септетного тринитрена **4** при 381, 1518, 1683, 2035, 2511, 2798, 3130, 4330, 3753, 5052, 6064 и 6436 Гс, ранее детально охарактеризованные при исследовании данного тринитрена в аргоновых матрицах [3]. Принципиально новым результатом настоящего исследования является регистрация интенсивных сигналов триплетного нитрена **2** при 6923 Гс (линия X_2Y_2 -перехода) и квинтетного динитрена **3** при 3006 Гс (линия Y_2 -перехода).

Основанное на точном численном решении магнитного спин-гамильтониана (уравнение (1)) компьютерное моделирование экспериментальных спектров ЭПР для рабочей частоты прибора $\nu_0 = 9.565$ ГГц, $g = 2.0023$ и спиновых состояний

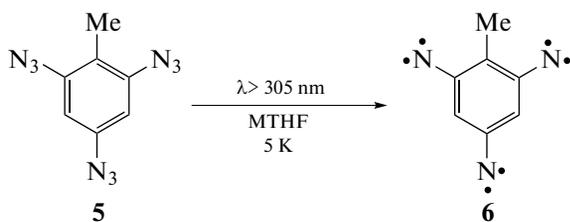
Таблица 1. ПРНП и процентное соотношение нитренов **2–4** на разных стадиях фотолиза триазида **1**

Нитрен	ПРНП, см ⁻¹	Содержание нитренов, %	
		5 мин	21 мин
2	$D_t = 0.98$ $E_t = 0$	40	32
3	$D_q = 0.196$ $E_q = 0.039$	45	46
4	$D_s = -0.0938$ $E_s = 0$	15	22

$S = 1$, $S = 2$ и $S = 3$ позволило определить экспериментальные ПРНП и процентное соотношение нитренов **2–4** на разных стадиях фотолиза триазида **1** (табл. 1, рис. 2).

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{HS} + S\hat{D}S. \quad (1)$$

Имеющий аксиальную D_{3h} симметрию и ортогональную главную магнитную ось z септетный тринитрен **4** имеет $E = 0$ и отрицательный параметр $D_s = -0.0938$ см⁻¹, который на 2% меньше по величине параметра D_s этого же тринитрена в аргоновых матрицах [3]. Чуть меньший по величине параметр $D_s = -0.0934$ см⁻¹ в замороженных растворах МТГФ ранее сообщался для септетного тринитрена **6**, получаемого фотолизом 2,4,6-триазидотолуола **5** (схема 2) [16]. При этом фотохимический выход тринитрена **6** достигал ~90% уже через 23 мин от начала фотолиза. Намного более низкий выход тринитрена **4** при фотолизе триазида **1**, по-видимому, обусловлен относительно высокой концентрацией исходного триазида в приготовленном образце. Так, в первые 5 мин реакции образуется ~15% тринитрена **4**, а далее реакция замедляется почти в 6 раз, и за последующие 16 мин прирост тринитрена **4** составляет всего 7% (табл. 1). Такое же замедление наблюдается и для генерирования триплетного моонитрена **2**, хотя используемый в работе фотовозбуждающий свет с $\lambda = 254$ нм соответствует наиболее сильной полосе поглощения исходного триазида и интенсивным полосам поглощения нитренов **2** и **3** [4, 11]. Все эти данные указывают на снижение светопрозрачности замороженного раствора из-за высокой концентрации образующегося тринитрена **4** в ближних к источнику возбуждающего света слоях.

**Схема 2.**

Регистрация сигналов ЭПР триплетного нитрена **2** при 6923 Гс и квинтетного динитрена **3** при 733, 1215 и 3006 Гс доказывает, что фотолиз триазида **1** протекает постадийно и включает последовательное образование моонитрена **2**, динитрена **3** и тринитрена **4**. Экспериментально измеренные ПРНП нитренов **2** и **3** приведены в табл. 1. Дан-

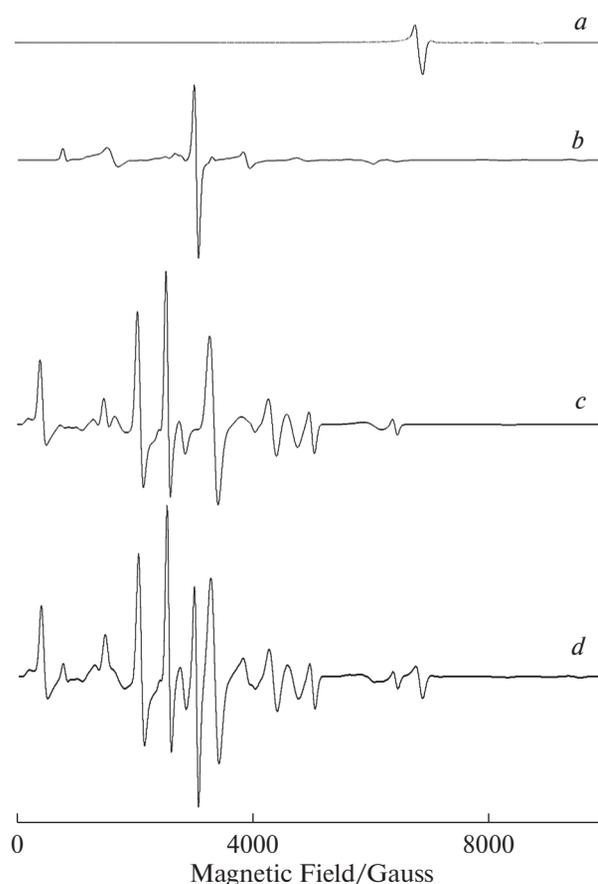


Рис. 2. Спектры ЭПР: (a) – рассчитанный спектр для триплетного моонитрена **2**; (b) – рассчитанный спектр для квинтетного динитрена **3**; (c) – рассчитанный спектр для септетного тринитрена **4**; (d) – рассчитанный спектр для смеси нитренов **2, 3** и **4**, соответственно, в соотношении 40 : 45 : 15.

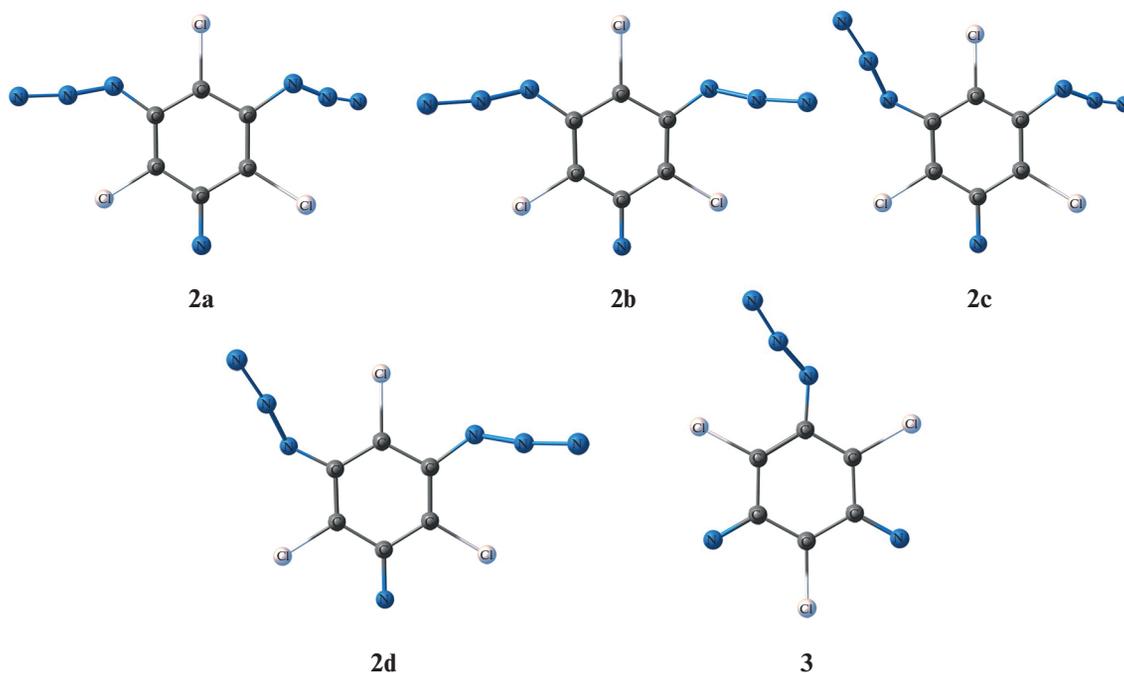


Рис. 3. Оптимизированные геометрии различных конформеров триплетного нитрена **2** и квинтетного динитрена **3**.

ные параметры хорошо согласуются с результатами квантовохимических расчетов (рис. 3, табл. 2) и литературными данными по ПРНП для структурных аналогов нитренов **2** и **3** [16, 17]. Так, например, ПРНП квинтетного 2,6-динитрентолуола в замороженных растворах МТГФ [17] составляют $D_q = 0.198 \text{ см}^{-1}$ и $E_q = 0.034 \text{ см}^{-1}$ и близки к таковым для квинтетного динитрена **3**. Отличительной особенностью нитренов **2** и **3** от всех ранее изученных в растворах МТГФ триплетных и квинтетных нитренов является некопланарное расположение азидогрупп в их молекулах и, как следствие того, существование множества кон-

формационных изомеров со слегка отличающимися двугранными углами C–C–N–N. Так, в случае с триплетным нитреном **2**, расчеты указывают на существование четырех стабильных конформеров **2a–d** (рис. 3) со слегка различающимися ПРНП. Из этих конформеров наиболее стабильным является конформер **2a**, теоретически рассчитанный D_t параметр которого превышает экспериментально измеренную величину всего на 1.3% (табл. 1 и 2). Как было показано ранее, DFT расчеты не позволяют точно определять E_t параметры триплетных нитренов, существенно переоценивая их [14]. Примером тому являются теоретически рассчи-

Таблица 2. Полные ($E_{\text{полн}}$) и относительные ($E_{\text{отн}}$) энергии и ПРНП для газовой фазы и с учетом растворителя МТГФ для нитренов **2** и **3**

Нитрен	$E_{\text{полн}}$, а.е.	$E_{\text{отн}}$, кал/моль	ПРНП (газовая фаза), см^{-1}	ПРНП (с учетом растворителя), см^{-1}
2a	-1991.98692731	0	$D_t = 1.024$ $E_t = 0.01$	$D_t = 0.993$ $E_t = 0.01$
2b	-1991.98692498	2	$D_t = 1.025$ $E_t = 0.01$	$D_t = 0.995$ $E_t = 0.01$
2c	-1991.98655364	235	$D_t = 1.041$ $E_t = 0.01$	$D_t = 1.007$ $E_t = 0.01$
2d	-1991.98639790	332	$D_t = 1.042$ $E_t = 0.01$	$D_t = 1.006$ $E_t = 0.01$
3	-1882.48070808	–	$D_q = 0.204$ $E_q = 0.039$	$D_q = 0.197$ $E_q = 0.038$

таные в данной работе E_i параметры триплетных нитренов **2a–d** в табл. 2. Данные табл. 2 также показывают, что параметры D нитренов **2a–d** и квинтетного динитрена **3** меньше на 2–3% в растворах МТГФ по сравнению с этими же параметрами для газовой фазы. Интересно также отметить очень высокую точность (99.5%) современных расчетов D_q и E_q параметров для динитрена **2** (табл. 1 и 2), несмотря на некопланарное расположение азидогруппы в его молекуле (рис. 3). Данные квантовохимических расчетов позволяют также понять причину существенного уширения линий в спектрах ЭПР нитренов **2–4** (рис. 1 и 2). Согласно теории, линии ЭПР высокоспиновых молекул уширяются вследствие образования множества конформационных изомеров со слегка различающимися параметрами D и E [18–20]. Такими конформерами могут быть нитрены **2** и **3** со слегка отличающимися двугранными углами C–C–N–N и молекулы тринитрена **4** со слегка отличающимися углами C–N…N₂ после фотодиссоциации связей N–N₂ [18]. Используемые в настоящей работе параметры уширения линий $\Gamma = 60$ и 110 МГц, соответственно, для D и E параметров указывают, что образующиеся продукты фотолиза представляют собой смесь конформационных изомеров разных нитренов с меняющимися в пределах $D \pm 0.001$ см⁻¹ и $E \pm 0.002$ см⁻¹ ПРНП.

До проведения настоящего исследования в литературе была описана единственная реакция фотолиза D_{3h} симметричных 1,3,5-триазидобензолов в замороженных растворах МТГФ [21]. Сообщалось, что фотолиз триазида **7** в МТГФ при 77 К приводит к образованию только двух высокоспиновых продуктов, а именно, триплетного нитрена **8** (X_2Y_2 -переход при 6792 Гс, $D_i = 0.9735$ см⁻¹, $E_i = 0$) и септетного тринитрена **9** (Z_1 -переход при 420 Гс, при $D_s = 0.0548$ см⁻¹, $E_q = 0$) (схема 3). При этом экспериментальный спектр ЭПР опубликован не был, а все выводы о продуктах фотохимической реакции и их ПРНП основывались исключительно на догадках. Тем не менее, сообщенный для тринитрена **9** параметр D_s долгие годы оставался главным ориентиром для оценки магнитных характеристик септетных тринитренов [22]. Только

недавние исследования тринитрена **4** в аргоновых матрицах показали, что ПРНП тринитренов **4** и **9** можно точно определить по положению их Z_1 -сигналов в спектрах ЭПР, используя уравнение,

$$h\nu_0 = |3D_s| + g\beta H_{z_1}, \quad (2)$$

где $h\nu_0$ – рабочая частота прибора, а $g\beta H_{z_1}$ – положение Z_1 -перехода [3]. Так, решение уравнения (2) с использованием сообщенных $\nu_0 = 9.396$ ГГц и $H_{z_1} = 420$ Гс [21] дает $D_s = 0.092$ см⁻¹ для тринитрена **9** в замороженных растворах МТГФ. Аналогично, изолированный в аргоновых матрицах тринитрен **4** имеет $D_s = 0.096$ см⁻¹ для $\nu_0 = 9.107$ ГГц и $H_{z_1} = 180$ Гс, что практически совпадает с $D_s = 0.0957$ см⁻¹, полученного в результате компьютерного моделирования спектра ЭПР [3]. Зарегистрированные при $\nu_0 = 9.565$ ГГц спектры ЭПР тринитрена **4** в замороженных растворах МТГФ содержат сигнал Z_1 -перехода при 381 Гс (рис. 1 и 2), что соответствует $D_s = 0.094$ см⁻¹ и хорошо согласуется с результатами компьютерного моделирования спектров (табл. 1). Полное отнесение всех сигналов в представленных на рис. 1 и 2 спектрах ЭПР тринитрена **4** и динитрена **3** полностью совпадает с ранее опубликованными данными для тринитрена **4** в аргоновых матрицах [3] и квинтетных 1,3-динитренобензолов в замороженных растворах МТГФ [17]. Сравнение параметров D_s для тринитренов **4** и **9** в растворах МТГФ показывает, что содержащий более электрооакцепторные заместители в ароматическом кольце тринитрен **9** имеет более низкую спиновую плотность на нитреновых центрах и, как следствие того, меньший параметр D_s . Из данных D_s для тринитрена **4** в твердом аргоне и твердом растворе МТГФ следует, что расщепление в нулевом поле высокоспиновых молекул в растворах МТГФ меньше, примерно, на 2% по сравнению с аналогичным расщеплением в твердых инертных газах. Зарегистрированные в настоящей работе спектры ЭПР продуктов фотолиза триазида **1** являются первой демонстрацией спектров ЭПР продуктов фотолиза D_{3h} симметричных 1,3,5-триазидобензолов в твердых растворах МТГФ (рис. 1).

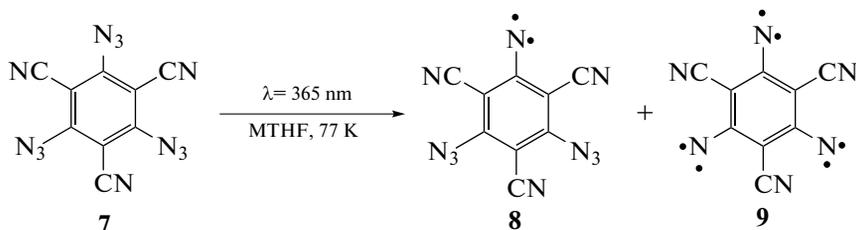


Схема 3.

Проведенное исследование показывает, что фотолиз триазида **1** в замороженных растворах МТГФ протекает постадийно и включает последовательное образование триплетного нитрена **2**, квинтетного динитрена **3** и септетного тринитрена **4**. При этом эффективность фотолиза промежуточных нитренов **2** и **3** быстро снижается, по-видимому, из-за уменьшения светопропускаемости твердого раствора. Магнитный параметр D_s септетного тринитрена **4** в твердом растворе МТГФ меньше на 2% аналогичного параметра в твердых инертных газах. Такая же разница в параметрах D для данных двух сред сохраняется для триплетных и квинтетных нитренов. Квантовохимические расчеты параметров D и E в приближении РВЕ/Ahlfichs-DZ//V3LYP/TZVP (СРСМ) позволяют оценивать ПРНП высокоспиновых нитренов в твердых растворах МТГФ с высокой точностью (98–99%). Для компьютерного моделирования спектров ЭПР гексазамещенных фенолнитренов, хорошо соответствующих экспериментальным регистрируемым, требуется дополнительно использовать параметры уширения линий $\Gamma(D)$ и $\Gamma(E)$ от 60 до 110 МГц. Точные значения параметров D_s для D_{3h} симметричных септетных тринитренов в разных средах можно точно определять по положению характеристических сигналов Z_1 -переходов в слабых магнитных полях.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания АААА-А19-119070790003-7 и АААА-А19-119092390079-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чанышев С.В., Корчагин Д.В., Мисочко Е.Я. // Усп. Химии. 2021. Т. 90. С.39.
2. Chapyshev S.V., Mendez-Vega E., Sander W. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. P. 1258.
3. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Masitov A.A. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 204317.
4. Mendez-Vega E., Mieres-Perez J., Chapyshev S.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 12994.
5. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Costa P. et al. // Magn. Reson. Chem. 2022. V. 60. P. 829.
6. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Grote D. et al. // Magn. Reson. Chem. 2019. V. 57. P. 472.
7. Akimov A.V., Masitov A.A., Korchagin D.V. et al. // J. Chem. Phys. 2015. V. 143. № 084313.
8. Chapyshev S.V., Grote D., Finke C. et al. // J. Org. Chem. 2008. V. 73. P. 7045.
9. Misochko E.Ya., Akimov A.V., Chapyshev S.V. // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. № 174510.
10. Chapyshev S.V., Walton R., Sanborn J.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 1580.
11. Chapyshev S.V., Chernyak A.V. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 156. P. 303.
12. Stoll S., Schweiger A. // J. Magn. Reson. 2006. V. 178. P. 42.
13. Neese F. // Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73.
14. Misochko E.Ya., Korchagin D.V., Bozhenko K.V. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. № 064101.
15. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. B. 2009. V. 113. P. 6378.
16. Chapyshev S.V., Misochko E.Ya., Akimov A.V. et al. // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 7238.
17. Чанышев С.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. С. 1085.
18. Koto T., Sugisaki K., Shiomi D. et al. // Appl. Magn. Reson. 2010. V. 37. P. 703.
19. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Budyka M.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 8419.
20. Chapyshev S.V., Korchagin D.V., Budyka M.F. et al. // ChemPhysChem. 2012. V. 13. P. 2721.
21. Wasserman E., Schueller K., Yager W.A. // Chem. Phys. Lett. 1968. V. 2. P. 259.
22. Weltner W.Jr. Magnetic Atoms and Molecules, New York, Dover Publications, 1989.