

АНИОН-РАДИКАЛЫ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРО- И ДИНИТРОБЕНЗОЛОВ

В.М. Казакова, Н.Е. Минина

В настоящей статье представлены результаты, полученные авторами при исследовании полярографического поведения и спектров ЭПР серии замещенных нитро- и мета-динитробензолов в апротонных растворителях. Обсуждены теоретические данные, полученные с использованием квантово-химических расчетов методами MOX с поправкой Мак Лачлана и INDO.

1. Введение

Успехи современной физической органической химии в большой степени обязаны радиоспектроскопии, широко применяемой в последние десятилетия. Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) стали незаменимыми инструментами для химиков при изучении строения, свойств и реакционной способности различных соединений.

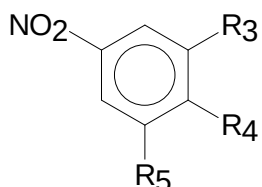
Метод ЭПР занимает особое положение среди других резонансных методов в силу того, что с его помощью можно избирательно детектировать и изучать в образце парамагнитные частицы в очень малых концентрациях. Именно на основании результатов, полученных с помощью ЭПР-спектроскопии, в органической и биоорганической химии было показано, что многие реакции протекают через стадию одно-электронного переноса с образованием ион-радикальных промежуточных продуктов.

Применение методики электрохимического восстановления в ячейке, расположенной непосредственно в резонаторе радиоспектрометра, позволило получить и изучить свойства, строение и реакционную способность анион-радикалов большого числа органических соединений. Среди них особое внимание исследователей было обращено на ароматические нитросоединения, которые обладают большим сродством к электрону

и имеют довольно низкие потенциалы восстановления. Эти исследования позволили выяснить механизм восстановления ряда нитроароматических соединений, установить зависимость между параметрами спектров ЭПР, потенциалами полуволн восстановления и σ -константами Гаммета, характеризующими полярное влияние заместителей.

В настоящем обзоре представлены и обсуждены результаты исследований, которые проводятся на кафедре физической химии МИТХТ им. М. В. Ломоносова с середины 70-х годов прошлого столетия, связанные с изучением окислительно-восстановительных свойств, электронного строения и реакционной способности ряда нитро-ароматических соединений, в том числе и замещенных *мета*-динитробензолов (*м*-ДНБ). Эти соединения представляют существенный интерес в связи с тем, что обладают рядом аномальных свойств при сравнении с другими изомерами динитробензола и с точки зрения строения, и с точки зрения химического поведения, а некоторые являются биологически активными и даже лекарственными препаратами, используемыми в ветеринарии (кокцидин и некоторые его производные).

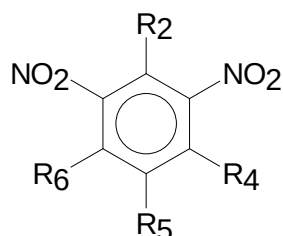
Авторами настоящего обзора было исследовано полярографическое поведение и спектры ЭПР анион-радикалов (АР) нескольких десятков нитро- и динитрозамещенных соединений:



R3 = H, CN, Cl, Br, I, CONH2

R4 = H, CH3, OCH3

R5 = H, CN, CONH2



R2 = H, CH3, NH2, CONH2, COOCH3

R4 = H, CH3, N(CH3)2, N(C2H5)2, OCH3, OC2H5, NH2,

R5 = H, CONH2, CON(C2H5)2, CONHCH3, CON(C4H4)

CON(C5H5O), CN, COOCH3, SO2NH2

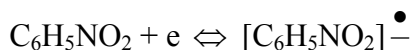
R6 = H, CN, CONH2, CH3, COOCH3, CONH2

2. Анион-радикалы замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов

2.1. Полярографическое восстановление нитробензола и его замещенных

К середине 70-х годов полярографическое поведение нитробензола и некоторых его замещенных было уже исследовано.

Результаты показали, что в апротонных растворителях восстановление нитробензола проходит по одноэлектронному механизму. Это дало основание считать, что на первой стадии восстановления нитробензола образуются анион-радикалы:

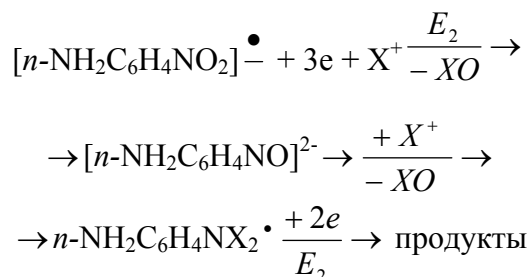


Вторая стадия восстановления отвечает 3-х-электронной волне и приводит к образованию дианиона нитрозобензола.

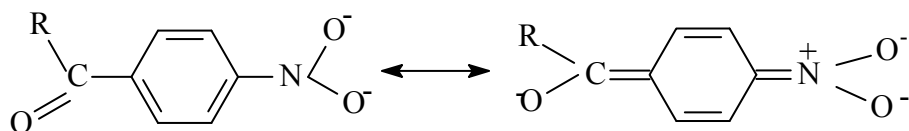
Введение заместителей в ароматическое кольцо нитробензола в основном не влияет на природу первой стадии восстановления, но сказывается, согласно правилу Шиката–Тачи, на значении потенциала 1-й полуволны восстановления и, в конечном итоге, может привести к изменению механизма дальнейшего восстановления анион-радикала.

В работе [1] показано, что природа первой стадии восстановления нитро-

бензола сохраняется и для его производных, но высота второй волны изменяется в зависимости от характера заместителя и его положения в бензольном кольце. Для таких групп, как *n*-OCH₃, *n*-OPh, *n*-CH₃, *n*-Cl, *m*-OCH₃, *m*-NH₂, т.е. для тех заместителей, которые являются «средними» по электронному влиянию, вторая волна близка к 3-х-электронному уровню и отвечает образованию дианиона производного нитрозобензола. При введении в *пара*-положение к NO₂-группе сильных донорных заместителей, типа NR₂, высота второй волны восстановления достигает примерно 5-ти-электронного уровня, и процесс завершается образованием соединения, в котором нитрогруппа восстановлена до амина:



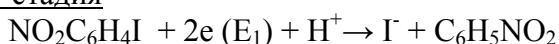
Сильные *пара*-π-акцепторы (типа C(O)R) могут стабилизировать продукт двухэлектронного восстановления за счет образования устойчивой хиноидной структуры:



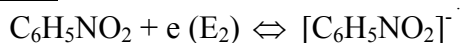
В этом случае вторая волна восстановления является обратимой и одноэлектронной.

Электрохимическому восстановлению галогеннитробензолов посвящено достаточное количество работ. Адамс с сотр. [2], используя метод вольт-амперометрии, показали, что хлор- и бромнитробензолы в ДМФА имеют две волны восстановления, а иоднитробензолы дают три волны. При исследовании продуктов электролиза галогеннитробензолов методом ЭПР было установлено, что первая волна восстановления иоднитробензола соответствует отщеплению атома иода, а на второй стадии образуются анион-радикалы нитробензола:

1 стадия

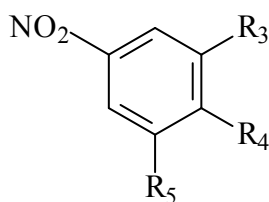


2 стадия



Третья стадия не исследовалась.

Результаты полярографического исследования большого ряда замещенных *пара*- и *мета*-нитробензолов приведены в табл. 1.



$\text{R}_3 = \text{H}, \text{CN}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{CONH}_2, \text{NHCOCH}_3, \text{COOCH}_3$

$\text{R}_4 = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OC}_3\text{H}_7, \text{NH}_2$

$\text{R}_5 = \text{H}, \text{CN}, \text{CONH}_2, \text{COOH}$

Комплексом электрохимических методов было установлено, что первая стадия восстановления соответствует обратимому переносу одного электрона на молекулу деполаризатора с образованием стабильных анион-радикалов. Влияние заместителей на первой стадии восстановления сказывается лишь на

Таблица 1. Полярографические данные для *пара*- и *мета*-замещенных нитробензолов (ацетонитрил (АН), $t=25^\circ\text{C}$) [19].

<i>n</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$	<i>n</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$
CH ₃	1.209	COOCH ₃	0.947
H	1.147	COCH ₃	0.925
F	1.128	CN	0.875
C ₆ H ₅	1.103	CHO	0.863
Cl	1.063	SO ₃ CH ₃	0.847
Br	1.050	NO ₂	0.690
<i>m</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$	<i>m</i> -R	$-E_{1/2}^1, \text{В}$
NH ₂	1.208	COOCH ₃	1.044
CH ₃	1.108	CHO	1.016
OCH ₃	1.147	NO ₂	0.898

Накопленный к этому времени опыт позволил авторам настоящего обзора приступить к исследованию электрохимического восстановления ряда сложных замещенных нитробензолов, имеющих по два и даже три заместителя в бензольном кольце.

В работах [3–7] нами изучено аддитивное влияние различных по электронным свойствам заместителей на потенциалы первых волн восстановления замещенных нитробензолов:

изменении $E_{1/2}^1$, не затрагивая механизма восстановления.

Сравнение значений $E_{1/2}^1$ для цианнитробензолов с их карбамоильными аналогами позволило сделать заключение о том, что CN-группа является более сильным акцептором, чем CONH₂-группа. Также было установлено, что чем сильнее

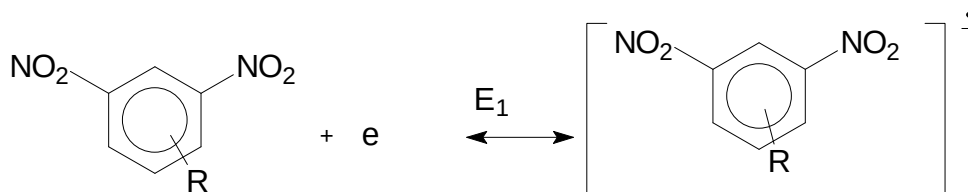
электроакцепторный эффект заместителя, тем более положителен потенциал первой волны восстановления [5, 7].

Результаты полярографического исследования большого ряда *пара*- и *мета*-нитробензолов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Полярографические данные для 3,4,5-замещенных нитробензолов (ДМФА, $t=25^{\circ}\text{C}$, отн. Ag/AgClO_4).

R_3	R_4	R_5	$-E_{1/2}^1, \text{В}$
CN	H	CN	1.19
Br	H	CN	1.22
Cl	H	CN	1.25
I	H	CN	1.28
CN	Cl	H	1.29
CN	H	H	1.38
H	CH_3	CN	1.43
H	OC_3H_7	CN	1.51
CN	H	CONH_2	1.30
Br	H	CONH_2	1.34
Cl	H	CONH_2	1.35
I	H	CONH_2	1.40
CONH_2	H	H	1.48
H	CH_3	CONH_2	1.58
H	OC_3H_7	CONH_2	1.62
H	H	H	1.60

Для этих замещенных, как и для самого нитробензола, характерен одноэлектронный обратимый процесс, за которым следует необратимое восстановление при более отрицательных потенциалах. Значения потенциалов первых полувольт восстановления, как следует из табл. 2, изменяются в зависимости от электронных свойств заместителей.



Сравнение значений потенциалов первой волны восстановления $E_{1/2}^1$ соединения с CONH_2 -заместителем с *мета*-динитробензолом дало возможность подтвердить довольно слабые акцепторные свойства CONH_2 -группы. Также было показано, что изменение природы заместителя при аминном атоме

С точки зрения индуктивного эффекта такая зависимость понятна – электроакцепторные группы, оттягивая на себя неспаренный электрон, облегчают восстановление, а электронодонорные, наоборот, затрудняют.

2.2. Полярографический анализ замещенных *мета*-динитробензолов

Полярографический анализ исследованных нами замещенных *мета*-динитробензолов показал, что первая стадия восстановления является одноэлектронной и обратимой и приводит к образованию устойчивых анион-радикалов, вторая стадия соответствует образованию дианионов исходных соединений (табл. 3).

Таблица 3. Полярографические данные для замещенных *м*-ДНБ (ДМФА, $t=25^{\circ}\text{C}$, отн. Ag/AgClO_4).

R_2	R_4	R_5	$-E_{1/2}^1, \text{В}$
H	H	H	1.32
H	H	CONH_2	1.25
H	CH_3	H	1.40
H	CH_3	CONH_2	1.32
H	NMe_2	CONH_2	1.36
H	OCH_3	CONH_2	1.37
H	NH_2	CONH_2	1.29
NH_2	H	CONH_2	1.21

Взаимное влияние заместителей сказывается лишь, как и в случае замещенных нитробензолов, на изменении потенциала первой полувольты восстановления, не затрагивая первой стадии восстановления:

азота в карбамоильной группе практически не сказывается на величине $E_{1/2}^1$. В работах [5-7] было отмечено, что наличие таких электронодонорных заместителей в положении «4» бензольного кольца, как CH_3 , OCH_3 и NH_2 , приводит к сдвигу потенциала в катодную область. Эти данные вполне укладываются

в рамки представлений о влиянии заместителей на величину энергии нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) и на значения $E^1_{1/2}$ в зависимости от их донорных свойств.

Исследование полярографического поведения 5-замещенных *мета*-динитробензолов показало, что значения $E^1_{1/2}$ для этих соединений существенно зависят от электронных свойств заместителей в положении «5», находящегося в узловой плоскости бензольного кольца (табл. 4). То же самое было отмечено и для 2-замещенных *мета*-динитробензолов [6].

Таблица 4. Полярографические данные для 5-замещенных *м*-ДНБ (ДМФА, $t=25^0\text{C}$, отн. Ag/AgClO₄).

R ₅	$-E^1_{1/2}$, В
H	1.32
CONH ₂	1.25
CN	1.08
COOCH ₃	1.23
SO ₂ NH ₂	1.11
CONEt ₂	1.23

Анодный сдвиг $E^1_{1/2}$ для соединений, содержащих нитрильный заместитель в положении «4» или «5» бензольного кольца, хорошо согласуется с достаточно сильными электроноакцепторными свойствами CN-группы [6]. При исследовании полярографического поведения симметрично 4,6-замещенных *м*-ДНБ было установлено, что значения потенциалов первых полуволн восстановления закономерно изменяются по сравнению с $E^1_{1/2}$ *м*-ДНБ в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей в достаточно широких пределах, а именно, от $E^1_{1/2} = -0.66$ В для 1,3-динитро-4,6-дицианбензола до $E^1_{1/2} = -1.45$ В для 1,3-динитро-4,6-диметилбензола [3–7].

Таким образом, изучение полярографического восстановления большого ряда замещенных *мета*-динитробензолов позволило выявить внутримолекулярные электронные эффекты заместителей и оценить взаимное влияние их электронных свойств на значения потенциалов первых полуволн

восстановления.

2.3. Взаимосвязь первых полуволн восстановления с константами Гаммета

Для количественной оценки влияния заместителей на реакционную способность органических соединений в определенных, достаточно узких реакционных сериях, используется принцип линейности свободной энергии (ЛСЭ) [8–12]. Конкретным выражением принципа ЛСЭ является уравнение Гаммета [9, 10]. Как известно, это уравнение заключается в том, что разности потенциалов первых полуволн восстановления в определенных родственных реакционных сериях, измеренных как в протогенных, так и в апротонных средах, могут быть представлены в виде произведения двух величин – ρ и σ -констант:

$$\Delta E_{1/2} = E^R_{1/2} - E^H_{1/2} = \rho_{\pi} \sigma_R \quad (1)$$

Это соотношение справедливо как для обратимых, так и для необратимых процессов. В первом случае оно характеризует возмущение, вносимое электронным эффектом заместителя R в изменение свободной энергии при переходе от окисленной к восстановленной форме молекулы, а во втором – возмущение, вносимое заместителем в изменение свободной энергии активации при переходе от окисленной формы к переходному комплексу. Уравнение Гаммета оказалось пригодным и достаточно универсальным для самых разных классов соединений в самых разнообразных средах, как для гомогенных, так и для гетерогенных процессов [10].

Уравнение Гаммета для соединений ароматического ряда также может быть записано в виде уравнения (1). В этом уравнении $E^R_{1/2}$ – потенциал полуволны замещенного производного бензола; σ – константа заместителя по шкале Гаммета; ρ_{π} – константа, отражающая полярный эффект заместителя и зависящая от характера реакции (природы реакционного центра, температуры, растворителя).

Исследования проблемы влияния строения молекул на реакционную

способность представлены в работах [11, 12], в которых изучен процесс одноэлектронного восстановления большого числа *пара*-, *мета*- и *орто*-замещенных нитробензолов в ДМФА. На основании установленной линейной корреляции были рассчитаны суммарные константы *орто*-заместителей (табл. 5).

Таблица 5. Рассчитанные σ -*орто*-константы замещенных нитробензолов.

<i>орто</i> -заместитель	σ - <i>орто</i> -константы
OCH ₃	-0.40
OCH ₂ CH=CH ₂	-0.35
NH ₂	-0.36
CH ₃	-0.26
SCH ₃	-0.06
SCH ₂ CH=CH ₂	-0.01
SeCH ₃	+0.09
Cl	+0.10
SeCH ₂ CH=CH ₂	+0.16

Анализ полученных σ -констант *орто*-замещенных нитробензолов показал, что реакционная способность этих соединений обусловлена и электронными, и стерическими эффектами *орто*-заместителей, и определяется поворотом нитрогруппы вокруг связи с бензольным кольцом, что приводит к нарушению копланарности системы. Угол поворота нитрогруппы, изменяющий её вклад в энергию НВМО, зависит от размера заместителя, степени его сольватации и от характера диполь-дипольного взаимодействия нитрогруппы [11].

Авторами настоящего обзора проведены обширные исследования влияния строения молекул на реакционную способность [3–7, 13], они изучили реакцию одноэлектронного восстановления более пятидесяти замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов. Было обнаружено, что влияние заместителей на электрохимическую активность исследованных соединений характеризуется линейной зависимостью потенциалов $E_{1/2}^1$ от суммы гамметовских σ -констант. Линейное регрессионное уравнение для замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов имеет вид:

$$E_{1/2} = 0.40 \Sigma \sigma - 1.60 \quad (r = 0.7960);$$

$$\rho_\pi = 0.40 \text{ В/ед. } \Sigma \sigma; S = \pm 0.04).$$

Применение корреляционного анализа с использованием экспериментально полученных значений потенциалов первых полувольт восстановления для серии замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов позволило рассчитать ряд отсутствующих в литературе σ -констант заместителей, значения которых приведены в табл. 6.

Таблица 6. Константы заместителей, рассчитанные для реакционной серии замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов.

R	Вид σ -константы	σ_R ± 0.04
OC ₃ H ₇	<i>пара</i>	-0.24
CON(C ₃ H ₅) ₂	<i>мета</i>	+0.24
CONC ₄ H ₄	<i>мета</i>	+0.22
CONC ₄ (O)H ₄	<i>мета</i>	+0.22
CONCH ₃	<i>мета</i>	+0.20
CONH ₂	<i>орто</i>	-0.10
CNHCH ₃ NC ₄ H ₄	<i>пара</i>	+0.375
COOH	<i>мета</i>	-0.20
C ₄ H ₄ (O)CN	<i>мета</i>	+0.475
NHCOCH ₃	<i>мета</i>	+0.90

В работах [6, 13] было отмечено, что с помощью корреляционного анализа появляется возможность оценки наиболее вероятного реакционного центра, ответственного за первичную стадию одноэлектронного переноса. На примере 4-метилзамещенного 1,3-динитробензола было показано, что в качестве реакционного центра процесса одноэлектронного переноса выступает стерически менее затрудненный 1-нитробензольный фрагмент. А стерические затруднения между заместителями 3-NO₂ и 4-CH₃, приводящие к некоторому повороту нитрогруппы относительно плоскости бензольного кольца, не сказываются на величине индуктивного эффекта (σ_m) нитрогруппы, передаваемого по σ -связям.

Таким образом, вышеперечисленные работы по исследованию реакционной способности большой серии замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов наглядно продемонстрировали большие возможности корреляционного анализа и его широкое применение в современных

электрохимических исследованиях органических соединений.

3. Спектры ЭПР анион-радикалов нитроароматических соединений

3.1. Спектры ЭПР анион-радикалов замещенных нитробензолов

Анион-радикалы (АР) нитробензола и его замещенных исследовались достаточно широко. Обычно АР получали с помощью щелочных металлов в диметоксиэтаноле (ДМЭ) и тетрагидрофуране (ТГФ), или методом электрохимической генерации (ЭХГ) на ртутной капле в апротонных растворителях: в диметилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМСО) или ацетонитриле (АН) и др.

В работах [14, 15] было показано, что

при получении АР с помощью щелочных металлов происходит образование ионной пары «анион–катион» и спектр ЭПР осложняется СТС от ядра щелочного металла. Поэтому анион-радикалы получали при электрохимической генерации (ЭХГ) в апротонном растворителе ДМФА, используя методику электрохимического восстановления [3, 7, 13, 25]. Нами были изучены спектры ЭПР АР замещенных нитробензолов с различными по электронным свойствам заместителями в разных положениях бензольного кольца, полученных при ЭХГ в ДМФА [3–7, 13, 25, 27]. Такие исследования позволили проследить взаимное влияние заместителей на параметры спектров ЭПР (табл. 7) АР ди- и тризамещенных нитробензолов и получить сведения о распределении плотности неспаренного электрона.

Таблица 7. Константы СТС АР замещенных нитробензолов.

NO ₂ C ₆ HR ₃ R ₄ R ₅			Константы СТС, Э					
R ₃	R ₄	R ₅	a ₁ ^N	a ₂	a ₃ ^N	a ₄	a ₅	a ₆
CN	H	CN	6.7	3.4	-	5.7	-	3.4
Br	H	CN	6.9	3.1	-	4.7	-	-
Cl	H	CN	7.5	3.0	-	5.2	-	-
I	H	CN	7.3	3.0	-	4.7	-	-
CN	Cl	H	12.2	1.9	-	-	0.9	-
CN	H	HC	7.9	3.1	-	4.4	1.0	-
H	CH ₃	CN	8.6	4.0	1.1	5.1	-	-
H	OC ₃ H ₇	CN	9.8	3.3	1.1	-	-	-
CN	H	CONH ₂	7.5	3.5	-	4.5	-	-
Br	H	CONH ₂	8.0	3.0	-	4.5	-	-
Cl	H	CONH ₂	8.0	3.0	-	4.5	-	-
I	H	CONH ₂	8.2	3.1	-1.0	4.6	-	-
			9.5	3.6		4.6		
H	H	CONH ₂	9.6	3.5	1.0	4.6	-	-
H	CH ₃	CONH ₂	10.0	3.5	1.3	4.3	-	-
H	OC ₃ H ₇	CONH ₂	10.0	3.2	1.0	-	-	-
H	CNHCH ₃ - (C ₅ H ₅)	H	9.0	3.6	1.4	-	-	-
NHCOOCH ₃	H	COOH	11.0	3.6	-	3.6	-	-
I	H	COOH	10.0	3.5	1.2	4.1	-	-
CN	H	H	7.8	2.95	-	3.6	0.9	-
H	NH ₂	CONH ₂	11.9	3.2	1.2	1.2	1.2	-
COOCH ₃	H	CONH ₂	8.6	3.4	-	4.6	-	-

Характерной особенностью спектров ЭПР ди- и тризамещенных нитробензолов, также как и для монозамещенных,

является наличие основного триплетного расщепления от ядра ¹⁴N нитрогруппы. Причем величина a_N изменяется в

довольно широком интервале (от 6.7 до 12.2 Э) в зависимости от донорно-акцепторных свойств заместителей и их положения в бензольном кольце. Влияние заместителей на протонные константы СТС не столь значительно, что хорошо согласуется с предыдущими данными [16-18].

Анализ азотных констант СТС и характера расщепления АР нитроароматических соединений дал возможность сравнить влияние разных по силе и одноименных по электронным свойствам заместителей, проследить их взаимное влияние на a_N , а также провести корреляционный анализ зависимости между a_N и $\Sigma\sigma$ и между a_N и $E^{1/2}$. Было показано, что чем более положителен $E^{1/2}$, тем меньше значения a_N . Эта зависимость показала, что введение в молекулу электроноакцепторного заместителя приводит к понижению энергии НВМО и, вместе с тем, этот заместитель конкурирует за плотность неспаренного электрона с нитрогруппой. Кроме того, подобная зависимость, как было показано [6], является качественным критерием первичности исследованных АР.

3.2. Спектры ЭПР анион-радикалов замещенных *мета*-динитробензолов

Впервые анион-радикалы *м*-ДНБ были получены и исследованы методом ЭПР Уордом [18]. Генерация проводилась с помощью металлического калия в ДМЭ. В спектре ЭПР было обнаружено основное триплетное расщепление, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{14}N и константой $a_N = 9.0$ Э, и протонные расщепления, определенные изотопным замещением бензольного кольца, $a_2 = a_4 = a_6 = 2.4$ Э, и $a_5 = 1.2$ Э. Аналогичная картина наблюдалась и при восстановлении *м*-ДНБ другими щелочными металлами (Li, Na, Rb и Cs).

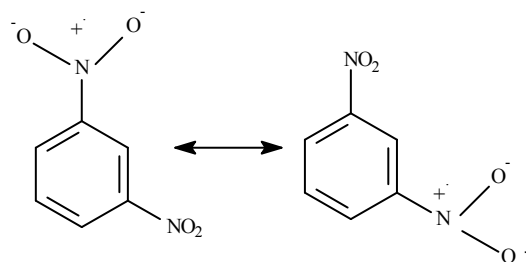
Маки и Геске [19] применили методику ЭХГ для получения анион-радикалов изомеров (*орто*-, *мета*- и *пара*-) динитробензола в АН. Для всех изомеров

были записаны спектры ЭПР, в которых наблюдалось основное квинтетное расщепление от двух эквивалентных ядер ^{14}N с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1 и последующие расщепления от всех протонов бензольного кольца. Параметры спектров ЭПР изомеров динитробензола приведены в табл. 8.

Таблица 8. Константы СТС (в Э) изомеров динитробензола в АН.

АР	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
<i>о</i> -ДНБ	3.22	3.22	0.42	1.63	1.63	0.42
<i>м</i> -ДНБ	4.68	3.11	4.68	4.19	1.00	4.19
<i>п</i> -ДНБ	1.74	1.12	1.74	1.72	1.12	1.12

В результатах Уорда [18] и Маки и Геске [19] наблюдалось явное противоречие. Для выяснения этого противоречия Уорд исследовал спектры ЭПР АР изомеров динитробензола и некоторых их замещенных, получая АР с помощью щелочных металлов К и Na в ДМЭ. Наличие в спектрах ЭПР только одного триплетного расщепления в АР *мета*- и *пара*-динитробензолов Уорд объяснил взаимодействием иона $\text{K}^+(\text{Na}^+)$, которое и определяет распределение спиновой плотности в анион-радикале. При ЭХГ АР *мета*-динитробензола, как предполагал Уорд, существуют две структуры:



которые быстро переходят друг в друга, что и определяет в спектрах ЭПР наличие квинтетного расщепления от двух эквивалентных нитрогрупп.

Изменения значения a_N при стерическом экранировании нитрогрупп алкильными заместителями (табл. 9) и влияние растворителей для АР самого *м*-ДНБ и его симметрично замещенных соединений имеют такой же характер, как и для АР нитробензола.

Таблица 9. Константы СТС (в Э) алкилзамещенных АР динитробензолов в АН [17].

Анион-радикалы	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆
<i>m</i> -ДНБ	4.68	3.11	4.68	4.19	1.00	4.19
2,4,6-триметил-1,3-динитробензол	8.19	-	8.19	-	-	-
<i>o</i> -ДНБ	3.22	3.22	0.42	1.63	1.63	0.42
тетраметил-1,2-динитробензол	5.8	5.8	0.56	1.12	1.12	0.56
<i>p</i> -ДНБ	1.74	1.12	1.12	1.74	1.12	1.12
тетраметил-1,4-динитробензол	8.7	-	-	8.7	-	-
2,6-диметил-1,4-динитробензол	0.14	0.17	2.49	5.66	2.49	0.17
2,6-ди-третбутил-1,4-динитробензол	0.72	-	3.14	8.77	3.14	-
2,3-диметил-1,4-динитробензол	2.14	1.18	1.18	2.14	0.91	0.91

В наших работах [6, 7, 13] при исследовании АР 4-метилзамещенных *m*-ДНБ также было обнаружено

стерическое влияние метильной группы, которое приводило, как правило, к неравноценности нитрогрупп (табл. 10).

Таблица 10. Константы СТС АР 4,5-замещенных *m*-ДНБ в ДМФА.

Заместители	Константы СТС, Э	a ₁ ^N	a ₂	a ₃ ^N	a ₄	a ₅	a ₆
R ₄	R ₅						
H	H	4.0	2.8	4.0	4.5	1.1	4.5
H	CONH ₂	3.7	2.8	3.7	4.5	-	4.5
CH ₃	H	5.2	2.8	3.6	4.2	1.5	5.2
CH ₃	CONH ₂	5.2	2.9	4.0	4.7	-	5.2
CH ₃	CONMe ₂	5.5	2.7	4.0	4.7	-	5.5
CH ₃	CONHMe	5.5	2.5	4.0	4.7	-	5.5
CH ₃	CON(C ₄ H ₉)	5.2	2.6	4.0	4.8	-	5.2
CH ₃	CON(OC ₄ H ₉)	5.2	2.6	4.0	4.8	-	5.2
CH ₃	SO ₂ NH ₂	6.0	2.8	4.2	5.1	-	6.0
CH ₃	CN	4.0	1.1	2.6	5.3	-	4.0
OCH ₃	CONH ₂	5.2	3.2	2.0	-	-	3.8

Как уже отмечалось, CH₃-группа вследствие своих донорных свойств и некоторого стерического экранирования нитрогруппы в положении «3» в значительной степени нарушает равноценность NO₂-групп. При этом большая азотная константа СТС была отнесена к ядру ¹⁴N нитрогруппы в положении «1». При отнесении a_{N1} учитывалось, что индуктивный эффект метильной группы должен привести к увеличению константы расщепления для нитрогруппы в *para*-положении к этому заместителю, т.е. в положении «1». Это также согласуется с выводами о том, что стерически менее затрудненный 1-нитробензольный фрагмент выступает в качестве реакционного центра одно-электронного переноса [13], и именно на нем сосредоточена наибольшая величина

плотности неспаренного электрона. Для соединений, представленных в табл. 10, наблюдается гораздо большее увеличение (на 0.44–0.5 Э) a_N в положении «1», чем для АР *para*-нитротолуола. Авторы [8] объясняют это тем, что влияние метильного заместителя не только снимает равноценность нитрогрупп, но и из-за стерического экранирования соседней нитрогруппы нарушается копланарность молекулы. Вследствие этого нитрогруппа несколько «выворачивается» из плоскости бензольного кольца, и условия сопряжения для нее становятся менее благоприятными. Экспериментальные данные были нами подтверждены теоретическими расчетами методом MOX с учетом π-π-поляризации по Мак Лачлану.

Интересной особенностью АР *м*-ДНБ и некоторых его производных, а также *п*-нитробензола является эффект альтернирования ширины линий в спектрах ЭПР. Это явление впервые было обнаружено Айскауфом и Сарджентом [20] для некоторых замещенных нитробензолов и Фридом и Френкелем [21] для АР 1,4-динитротетраметилбензола и нитродурола. В спектрах ЭПР АР 1,4-динитротетраметилбензола наблюдалось квинтетное расщепление от двух ядер ^{14}N , но соотношение интенсивностей отличалось от 1:2:3:2:1. Линии с $M_N = 0; \pm 1$ были гораздо шире и менее интенсивные, чем с $M_N = \pm 2$, где M_N – *Z*-компонента ядерного спинового углового момента ядра азота.

2- и 5-замещенные *мета*-динитробензолы привлекли внимание авторов тем, что в этих положениях, в которых волновая функция имеет узловые точки, теоретически рассчитанные константы СТС отличались от экспериментально полученных [3]. Интересно было выяснить, оказывают ли влияние заместители в этих положениях на распределение спиновой плотности в АР 2,5-замещенных *м*-ДНБ.

Анализ спектров ЭПР АР 5-замещенных *м*-динитробензолов (табл. 11) показал, что природа заместителей в положении «5» оказывает существенное влияние на азотные константы СТС. Причем a_N изменяются в такой же последовательности, как и σ_m -константы, т.е. уменьшаются с увеличением электроноакцепторных свойств замести-

телей в положении «5» для всех групп, кроме SO_2NH_2 -заместителя.

Установлено, что SO_2NH_2 -группа, являясь, в общем, σ -акцепторным заместителем, проявляет себя и как слабый π -донор, что, естественно, сказывается и на перераспределении плотности неспаренного электрона и на значениях азотной константы СТС в анион-радикалах этого соединения. Для этого ряда соединений была также установлена корреляционная зависимость между a_N и $\Sigma\sigma$, а также между a_N и $E^{1/2}$. Причем последняя зависимость указывает на первичность исследованных анион-радикалов.

Таблица 11. Константы СТС (в Э) для АР 5-замещенных *м*-ДНБ.

R_5	a_1^N	a_2	a_3^N	a_4	a_5	a_6
H	0.77	4.0	2.8	4.0	1.1	4.5
CONH_2	0.99	3.7	2.8	3.7	-	4.5
CN	1.27	3.0	2.0	3.0	-	5.0
COOCH_3	1.03	3.2	3.2	3.2	-	4.5
SO_2NH_2	1.26	4.2	2.9	4.2	-	4.2
CONMe_2	0.95	3.8	3.7	3.8	-	4.6
COOH	0.51	4.1	3.1	4.1	-	5.4

При исследовании 2,5-замещенных *м*-ДНБ (табл. 12) в спектрах АР этих соединений имеется основное квинтетное расщепление, соответствующее взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{14}N нитрогрупп. Т.е. стерический эффект метильной группы в положении «2» практически одинаков для обеих нитрогрупп.

Таблица 12. Константы СТС анион-радикалов 2,5-замещенных *мета*-динитробензолов.

R_2	R_5	Константы СТС, Э					
		a_1^N	a_2	a_3^N	a_4	a_5	a_6
CH_3	CONHMe_2	4.1	3.1	4.1	4.1	-	4.1
CH_3	CONH_2	3.8	2.8	3.8	3.8	-	3.8
CH_3	CN	3.1	3.1	3.1	4.8	-	4.8
NH_2	CONH_2	3.5	0.4	3.5	7.0	-	7.0

Аминный заместитель в положении «2» также не нарушает симметрии, и нитрогруппы в этом случае остаются равноценными. Влияние заместителей в положении «5», как и следовало ожидать,

сказывается на значениях a_N в зависимости от их электронных свойств.

Исследование симметрично 4,6-замещенных *м*-ДНБ [5-7] позволило нам проследить влияние одноименных, а

также разных по строению и свойствам заместителей на распределение плотности неспаренного электрона в их анион-радикалах (табл. 13).

Анализ спектров ЭПР АР 4,6-дициан-1,3-динитробензола показал, что на первой стадии восстановления образуются неустойчивые АР, зафиксировать которые не удалось даже при $t = -50^\circ\text{C}$. При более высоких катодных потенциалах ($E = -2\text{ В}$) происходит отщепление одной из нитрогрупп и записывается спектр АР 4,6-дицианнитробензола, отнесение констант которого сделано в соответствии с данными [22]. Неэквивалентность нитрогрупп в АР 4,6-дикарбамоилбензола связана, по-видимому, с неодинаковой ориентацией каждой из карбамоильных групп относительно близлежащей нитрогруппы. Это, как следствие, вызывает неодинаковое сопряжение NO_2 -групп из-за их неравноценного отклонения от плоскости бензольного кольца.

Наличие одинаковых метильных групп в 4,6-диметил-1,3-динитробензоле не нарушает исходную симметрию молекулы. Но из-за стерических препятствий, создаваемых CH_3 -заместителями, происхо-

дит выталкивание нитрогруппы из плоскости бензольного кольца, что, в свою очередь, уменьшает степень сопряжения нитрогрупп с π -системой бензольного кольца и приводит к большей локализации неспаренного электрона на NO_2 -группах. Таким образом, увеличение азотных констант СТС связано со стерическими эффектами метильных заместителей.

Наличие различных по электронным свойствам заместителей в положениях «4» и «6» *м*-ДНБ настолько изменяет исходную симметрию молекул, что, как показывает спектр ЭПР анион-радикалов этих соединений, их можно рассматривать как замещенные нитробензола с постоянным NO_2 -заместителем в положении «3». В пользу такого предположения свидетельствуют и азотные константы СТС и характер расщепления в спектрах ЭПР (табл. 13). Причем в анион-радикалах 4-амино-замещенного *м*-ДНБ существенный вклад имеет хиноидная структура. Поэтому нитрогруппа в положении «3» сопряжена с кольцом гораздо хуже, что и приводит к такой существенной разнице (в 5 раз) в величинах азотных констант СТС.

Таблица 13. Константы СТС анион-радикалов 4,6-замещенных *мета*-динитробензолов.

R_4	R_6	Константы СТС, Э					
		a_1^{N}	a_2	a_3^{N}	a_4	a_5	a_6
CN	CN	8.2	4.7	0.4	0.4	0.4	0.4
CONH_2	CONH_2	5.8	0.7	1.8	-	0.3	-
CH_3	CH_3	6.6	5.9	6.6	0.8	-	0.8
CH_3	COOCH_3	7.5	7.5	3.9	1.8	0.8	-
CH_3	CONH_2	10.0	3.4	4.3	1.0	3.4	-
NH_2	CONH_2	9.0	6.0	1.6	0.8	3.0	-

4. Расчеты спиновых плотностей в анион-радикалах замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов

Уже на первых этапах исследований спектров ЭПР анион-радикалов Мак Коннелом было предложено уравнение, связывающее экспериментальные константы расщепления со спиновой плотностью на атомах углерода ароматических систем, связанных с атомами Н, а также на гетероатомах ^{14}N , ^{13}C , ^{19}F :

$$a^x = Q^x \cdot \rho_\pi, \quad (2)$$

где Q^x – константа, характерная для атома Х, a^x – экспериментальная константа СТС, ρ_π – спиновая плотность, полученная из экспериментальных констант СТР.

И если для протонных расщеплений имели место хорошие результаты с $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = 22\text{--}28\text{ Э}$, то для Q_{N} были рекомендованы значения от 16 до 40 Э. Риджер и Френкель [23] предложили для связи констант расщеплений a^x со спиновыми плотностями на гетероатомах ^{14}N , ^{13}C , ^{19}F , ^{17}O формулу, которая учитывает спиновые плотности на соседних атомах.

Итальянские исследователи [24] дали свой вариант зависимости $a_{\text{NO}_2}^{\text{N}}$ от спиновой плотности:

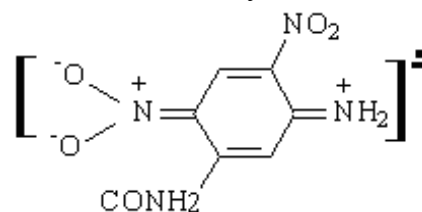
$$a_{\text{NO}_2}^{\text{N}} = Q_{\text{NO}_2}^{\text{N}} (2\rho_{\text{N}}^{\pi} - \rho_{\text{O}}^{\pi}), \quad (3)$$

где $Q = 32.95$ Э.

Обладея большим объемом экспериментальных данных по исследованию спектров ЭПР АР замещенных нитро- и динитробензолов [3–7, 13, 25–28], мы рассчитали спиновые плотности в АР большого ряда соединений методом МОХ с поправками Мак Лачлана [26] и получили хорошие корреляции между a^{N} и ρ_{N}^{π} , а также между a^{N} экспериментальными и a^{N} , вычисленными по формуле Риджера и Френкеля. При этом с хорошей достоверностью аппроксимации получили масштабный множитель для формулы Мак Коннелла: $Q_{\text{NO}_2}^{\text{N}} = 40\text{--}41$ Э и $Q_{\text{NO}_2}^{\text{N}} = 34.95$ Э для формулы $a_{\text{NO}_2}^{\text{N}} = Q_{\text{NO}_2}^{\text{N}} (2\rho_{\text{N}}^{\pi} - \rho_{\text{O}}^{\pi})$. Анализ показал, что почти для всех АР соотношение между $\rho_{\text{O}}^{\pi} / \rho_{\text{N}}^{\pi} = 0.81\text{--}0.84$, и, если учесть среднюю из этих величин, то формула (3) переходит в формулу Мак Коннелла (2) с $Q_{\text{NO}_2}^{\text{N}} = 41$ Э.

Опираясь на полученные результаты, мы смогли оценить углы поворота для NO_2 -группы в положении «3» для 4- и 4,5-

замещенных 1,3-динитробензолов. Эти углы были выбраны для ситуаций, когда соотношение спиновых плотностей на атомах азота NO_2 -групп в положениях «1» и «3» $\rho_{\text{N}}^{\pi(1)} / \rho_{\text{N}}^{\pi(3)}$ было близко к отношению экспериментальных констант расщепления $a_{\text{N}}^{\text{N}} / a_{\text{N}}^{\text{N}}$. Наибольший угол отклонения от плоскости ароматического фрагмента ($\theta = 50^\circ$) имел место для АР 4-амино-1,3-динитробензола, в котором, как уже было замечено, из-за существенного вклада хиноидной структуры NO_2 -группа в положении «3» практически не участвует в сопряжении с остальной частью молекулы:



Для остальных 4-замещенных (табл. 14) угол составлял от 20 до 30° .

В литературе существуют многочисленные попытки применения для расчета спиновых плотностей полуэмпирических методов (INDO, MINDO/3, MNDO и др.).

Таблица 14. Расчеты по методу МОХ с поправкой Мак Лачлана на π - π -поляризацию для анион-радикалов 2,4,5-замещенных *мета*-динитробензолов.

R_2	R_3	R_4	R_5	ρ_{N}^{π}	ρ_{O}^{π}	$a_{\text{NO}_2}^{\text{N}}(*)$	$a_{\text{NO}_2}^{\text{N}}$
H	NO_2	H	H	0.10423	0.08685	4.10	4.00
H	NO_2	H	CN	0.10415	0.08668	4.10	3.0
H	NO_2	H	CONH_2	0.10418	0.08674	4.10	3.7
H	NO_2	H	COOCH_3	0.10418	0.08674	4.10	3.2
OH	NO_2	H	H	0.1089	0.0912	4.25	3.64
NH_2	NO_2	H	H	0.1051	0.0879	4.11	3.72
H	NO_2	Cl	H	0.15429	0.12795	6.11	6.8
$\theta=29^\circ$				0.06660	0.05159	2.90	2.98
H	NO_2	NH_2	H	0.23375	0.18861	9.64	10.2
$\theta=50^\circ$				0.00881	0.00332	0.63	0.4
H	NO_2	CH_3	H	0.12368	0.10364	4.82	5.2
$\theta=20^\circ$				0.08565	0.06981	3.48	3.6
H	NO_2	NH_2	CONH_2	0.23052	0.18602	9.50	9.3
$\theta=47^\circ$				0.00964	0.00356	0.70	0.4
H	NO_2	CH_3	CONH_2	0.11830	0.09895	4.63	5.2
$\theta=17^\circ$				0.08959	0.07338	3.62	4.0
H	NO_2	CH_3	CN	0.126156	0.10591	4.91	4.0
$\theta=19^\circ$				0.08197	0.06640	3.36	2.6

* Константы СТС, рассчитанные по формуле $a^{\text{N}} = 99.0 \rho_{\text{N}}^{\pi} - 71.6 \rho_{\text{O}}^{\pi}$

Однако сравнение расчетных данных с экспериментом для АР различных классов соединений, полученных в разных условиях, не дает возможности твердо предпочесть тот или иной метод. До сих пор считалось, что наиболее удачным для органических ион-радикалов является метод INDO, предложенный Поплом, Бевериджем и Добошем [29].

Константы СТВ от атома X могут быть вычислены из рассчитанных S-орбитальных спиновых плотностей по формуле Попла:

$$a^X = K_X \cdot \rho_{SXSX}, \quad (4)$$

где $K_N = 379.34$ и $K_H = 53.86$.

Мы рассчитали методом INDO спиновые плотности для АР 20-ти различных замещенных нитро- и 1,3-динитробензолов [28]. Расчеты показали, что для АР нитробензола и его замещенных имеет место хорошее согласие между экспериментальными и расчетными спиновыми плотностями не только на протонах, но и на ядрах ^{14}N . При этом зависимость между экспериментальными константами расщепления и расчетными спиновыми плотностями на ^{14}N описывается уравнением $a^N = K_N \cdot \rho_{SNSN}$, где $K_N = 429.7$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9616$. Полученный масштаб-

ный множитель K_N значительно лучше подходит для расчета констант СТВ в АР данного ряда, чем предложенный Поплом (4) $K_N = 379.34$.

Особый интерес представляли АР замещенных 1,3-динитробензолов, поскольку для АР *m*-динитробензола ранее было показано, что имеет место неудовлетворительное согласие между экспериментальными и теоретическими спиновыми плотностями не только на ядрах ^{14}N , но и на протонах. К сожалению, рассчитанные константы a_N для NO_2 -групп АР *m*-динитробензола и его замещенных плохо согласуются с экспериментальными. При этом для 4-замещенных *m*-динитробензолов в расчетах варьировался угол поворота NO_2 -группы в положении «3» относительно плоскости бензольного кольца с интервалом в 5° в диапазоне $-40^\circ \leq \varphi \leq 40^\circ$ с фиксированными значениями остальных геометрических параметров. Но и расчеты при условии отклонений NO_2 -группы на углы, при которых методом МОХ с поправками Мак Лачлана было получено удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными константами для NO_2 -групп, не привели к желаемому результату.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Каргин, Ю. М. Электрохимическое восстановление нитробензола и некоторых его замещенных в диметилформамиде / Ю. М. Каргин, Н. Л. Семахина, Б. В. Мельников // Журн. общ. химии. – 1975. – Т. 45, № 2. – С. 401–407.
2. Chambers, J. Nitro-group elimination in the reduction of dinitrobenzenes in dimethylformamide / J. Chambers, R. N. Adams // J. Electrochem. Soc. – 1965. – Vol. 9, № 4. – P. 400–407.
3. Казакова, В. М. Анион-радикалы различных производных *мета*-динитробензола / В. М. Казакова, В. Б. Писков // Журн. структ. химии. – 1973. – Т. 14, № 4. – С. 734–737.
4. Казакова, В. М. Спектры ЭПР анион-радикалов некоторых производных *мета*-динитробензола / В. М. Казакова, В. И. Ковнер, И. Г. Макаров // Журн. структ. химии. – 1974. – Т. 15, № 6. – С. 1071–1075.
5. Минина, Н. Е. Анион-радикалы нитробензонитрилов и *мета*-динитробензонитрилов / Н. Е. Минина, В. М. Казакова, В. Б. Писков // Журн. общ. химии. – 1982. – Т. 52, № 5. – С. 961–967.
6. Казакова, В. М. Химическая связь и строение молекул / В. М. Казакова, Н. Е. Минина. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
7. Минина, Н. Е. Полярографическое поведение ряда замещенных нитро- и *m*-динитробензолов и спектры ЭПР их анион-радикалов / Н. Е. Минина, В. М. Казакова, В. Б. Писков // Журн. общ. химии. – 1989. – Т. 58, № 5. – С. 1178–1183.
8. Жданов, Ю. А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю. А. Жданов, В. И. Минкин. – Рост. на Дону: Изд. Рост. на Дону Ун-та, 1962. – 470 с.
9. Гаммет, Л. Основы физической органической химии. / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 534 с.

10. Джонсон, К. Уравнение Гаммета / К. Джонсон. – М. : Мир, 1977. – 240 с.
11. Тафт, Р. В. Пространственные эффекты в органической химии / Р. В. Тафт. – М.: Изд. Иностран. лит., 1960. – 562 с.
12. Шортер, Дж. Разделение полярного, стерического и резонансного эффектов в органических реакциях и использованием правила линейной зависимости между изменениями свободных энергий / Дж. Шортер // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, № 11. – С. 2081–2101.
13. Электрохимическая реакционная способность некоторых замещенных *мета*-динитробензолов / Н. Е. Минина [и др.] // Журн. общ. химии. – 1985. – Т. 55, № 5. – С. 1132–1136.
14. Ward, R. L. Electron spin resonance of the potassium salt of *m*-dinitrobenzene negative ions / R. L. Ward // J. Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32, № 2. – P. 410–416.
15. Ward, R. L. Electron spin resonance study of nitro group-alkali metal interectoin in aromatic hydrocarbons / R. L. Ward // J. Am. Chem. Soc. – 1962. – Vol. 36, № 5. – P. 1405–1406.
16. Geske, D. H. Steric effects of nitrogen hyperfine coupling in methyl substituted mono- and dinitrobenzene anion-radical / D. H. Geske, J. L. Ragle // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 20. – P. 3532–3533.
17. Bernal, I. Electron spin resonance studies of aromatic polynitrocompounds / I. Bernal, G. K. Fraenkel // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – Vol. 86, № 18. – P. 1671–1675.
18. Ward, R. L. Spin distribution in sodium-*meta*-dinitrobenzene / R. L. Ward // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 5. – P. 1286–1300.
19. Maki, A. H. Electron spin resonance and polarographic investigation of substituted nitrobenzene negative ioness / A. H. Maki, D. H. Geske // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – Vol. 83, № 14. – P. 1852–1860.
20. Auscough, P. B. Electron spin resonance studies of radical anions. Part II. Aromatic nitro-compounds / P. B. Auscough, F. B. Sargent, R. Wilson // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 39, № 11. – P. 5418–5425.
21. Freed, J. H. Linewidth in electron spin resonance spectra: the para and ortho dinitrobenzene anions / J. H. Freed, G. K. Fraenkel // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 40, № 7. – P. 1815–1829.
22. Electron spin resonance of electrolytically generated nitril radicals / P. H. Rieger [et al] // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, № 8. – P. 683–693.
23. Rieger, P. H. Analysis of the electron spin resonance spectra of aromatic nitrosubstituted anion radicals / P. H. Rieger, G. K. Fraenkel // J. Chem. Phys. – 1963. – Vol. 39, № 3. – P. 609–629.
24. Electron spin resonance study of hindered internal rotation in the 3,5-dinitrobenzamide radical anion and related compounds / M. Barzaghi [et al] // J. Am. chem. soc. – 1978. – Vol. 100, № 100 – P. 251–259.
25. Минина, Н. Е. Спектры ЭПР анион-радикалов некоторых замещенных нитробензолов / Н. Е. Минина, В. М. Казакова, Юн Сер Ин // Журн. общ. химии. – 1991. – Т. 61, № 6. – С. 1439–1442.
26. Казакова, В. М. Расчет спиновых плотностей в анион-радикалах ряда замещенных нитро- и 1,3-динитробензолов / В. М. Казакова, П. А. Пестерев, Н. Е. Минина // Журн. общ. химии. – 2000. – Т. 70, № 2. – С. 308–312.
27. Казакова, В. М. Анион-радикалы некоторых замещенных 2,4-динитробензолов / В. М. Казакова, Н. Е. Минина, И. Ю. Кокорева // Журн. общ. химии. – 1997. – Т. 67, № 9. – С. 1565–1568.
28. Казакова, В. М. Расчет спиновых плотностей в анион-радикалах ряда замещенных нитро- и *мета*-динитробензолов методом INDO / В. М. Казакова, П. А. Пестерев, Н. Е. Минина // Журн. общ. химии. – 2003. – Т. 73, № 7. – С. 1180–1185.
29. Popl, J. A. Approximate self-consistent molecular-orbital theory / J. A. Popl, B. L. Beveridge, P. A. Dobosh // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 51, № 2. – P. 2036–2134.