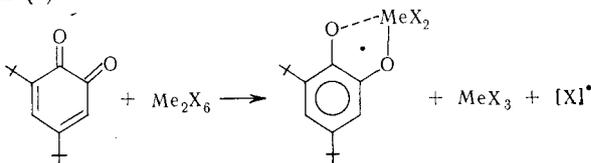


Г. А. АБАКУМОВ, Е. С. КЛИМОВ

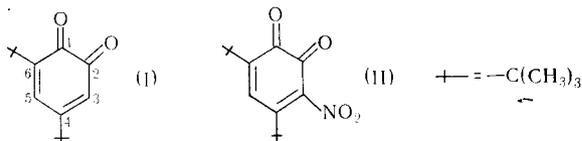
**ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В РЕАКЦИЯХ НЕКОТОРЫХ  
o-ХИНОНОВ С ГАЛОГЕНИДАМИ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 22 VI 1971)

В работе (1) нами было показано, что некоторые пространственно-затрудненные *o*-хиноны способны образовывать парамагнитные хелатные комплексы с хлоридами In, La, Lu, Y, Sn. Первопричиной парамагнетизма является перенос электрона от  $MeX_n$  ( $n = 3, 4$ ) к акцептору, которым является хинон (2).



В настоящей работе мы сообщаем результаты исследования реакций галогенидов Al и Ga с 4,6-ди-трет.-бутил-бензохиноном-1,2 (I) и 4,6-ди-трет.-бутил-3-нитро-бензохиноном-1,2 (II) методом парамагнитного резонанса.



Взаимодействие I и II с галогенидами Al и Ga в бензоле, тетрагидрофуране (ТГФ) и ацетоне идет крайне легко при комнатной температуре и приводит к свободнорадикальным продуктам. Однако разрешенность спектров зависит от растворителя. В бензоле наблюдаются наименее разрешенные спектры: в этом случае образуется несколько различных парамагнитных частиц. Спектры комплексов  $AlX_3$  удобнее наблюдать в ТГФ. Наиболее разрешенные сигналы регистрируются в том случае, когда охлажденный раствор галогенида по каплям добавляется к охлажденному раствору хинона. Для галлиевых производных оптимальным растворителем является ацетон.

Типичные спектры, наблюдающиеся в системе *o*-хинон-галогениды алюминия в ТГФ, приведены на рис. 1. Спектры I содержат 8 компонент с.т.с. и могут быть объяснены расщеплением энергетического уровня несвязанного электрона одним протоном ( $J = 1/2$ ) и одним ядром  $Al^{27}$  ( $J = 5/2$ ). При соотношении констант  $a_H/a_{Al} \approx 2$  в спектре должны наблюдаться 8 компонент с соотношением интенсивностей 1:1:2:2:2:2:1:1 (рис. 1а). Спектры комплексов II легко объяснимы, если принять, что отношение констант  $a_H/a_{Al} = 1$ . В этом случае должен наблюдаться семикомпонентный спектр э.п.р. с соотношением интенсивностей 1:2:2:2:2:2:1, что соответствует экспериментально полученному сигналу (рис. 1б). Константы с.т.с. приведены в табл. 1.

В спектрах комплексов галогенидов галлия наблюдается 10 компонент с.т.с. Анализ спектров несколько затруднен тем, что природный гал-

лий представляет собой смесь двух изотопов, имеющих одинаковые ядерные спины, но различные магнитные моменты. Содержание  $\text{Ga}^{69}$  61,2%,  $J = 3/2$ ; содержание  $\text{Ga}^{71}$  38,8%,  $J = 3/2$ . Отношение моментов  $\text{Ga}^{71}/\text{Ga}^{69} = 1,27$ . С учетом лишь расщепления на металле в спектре должно наблюдаться 8 линий, из которых две центральные пары в нашем

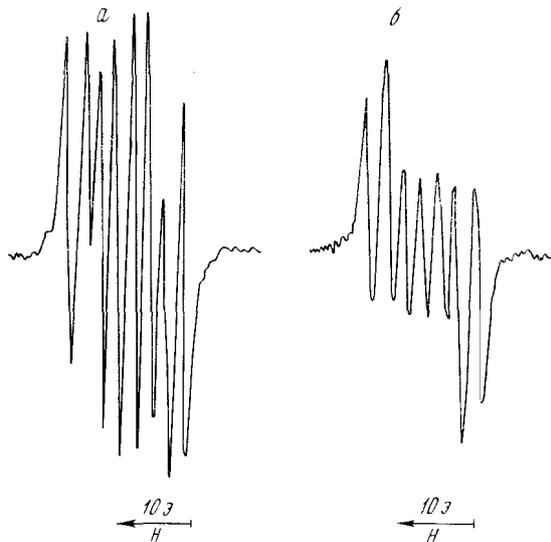


Рис. 1. Спектры э.п.р. комплексов  $\text{AlCl}_3$  с I (а) и с II (б) в ТГФ

случае не разрешаются из-за большого отношения ширины индивидуальной линии к сверхтонкому интервалу. В итоге наблюдаемое число линий будет равно 6. Взаимодействие с одним протоном приводит к удвоению числа компонент, однако если  $a_H$  равна расстоянию между крайними компонентами в спектре, принадлежащими двум различным изотопам Ga с одним значением  $m_I$  (например,  $a_H \approx H_{\text{Ga}^{69}} (m_I = 3/2) - H_{\text{Ga}^{71}} (m_I = 3/2)$ ), то за счет взаимного наложения двух пар линий в результирующем спектре должно быть 10 компонент с.т.с.

Изображенный на рис. 2а спектр комплекса II с  $\text{GaBr}_3$  легко интерпретируется подобным образом. Теоретические соотношения интенсивностей для трех крайних компонент в высоких и низких полях равны 1 : 2,6 : 1,6. Экспериментально найденные величины 1 : 2,6 : 1,5 удовлетворительно согласуются. Что касается отношения интенсивностей четырех центральных к

Таблица 1

Характеристики спектров э. п. р.

Ацептор	Константа, э	Донор					
		$\text{AlCl}_3$	$\text{AlBr}_3$	$\text{AlJ}_3$	$\text{GaCl}_3$	$\text{GaBr}_3$	$\text{GaJ}_3$
I	$a_H$	4,4	4,2	5,2	3,5	3,6	3,5
	$a_{\text{Me}}$	2,2	2,1	2,6	$\frac{10,4^*}{8,2}$	$\frac{10,4}{8,0}$	$\frac{10,6}{8,2}$
II	$a_H$	2,3	2,4	2,5	3,2	3,0	3,3
	$a_{\text{Me}}$	2,3	2,4	2,5	$\frac{10,0}{8,0}$	$\frac{10,1}{8,0}$	$\frac{10,5}{8,2}$

Примечание. Данные для комплексов Al в ТГФ, для комплексов Ga в ацетоне.

\* Числа над чертой —  $a_{\text{Ga}^{71}}$ , под чертой  $a_{\text{Ga}^{69}}$ .

крайним, то ввиду неполного наложения компонент  $\text{Ga}^{69}$  и  $\text{Ga}^{71}$  ( $m_I = \pm 1/2$ ) об их величине можно сказать лишь, что она должна быть меньше 2,6. Экспериментальное отношение 2,0. Далее, исходя из величин магнитных моментов изотопов галлия, должно выполняться соотношение

$$\Delta H_{1-9} / \Delta H_{2-8} = 1,27,$$

где цифры у  $\Delta H$  обозначают порядковые номера сверхтонких компонент от низких до высоких полей. Для всех экспериментально наблюдаемых

комплексов галогенидов Ga данное соотношение выполняется с отклонением не более 5%, что подтверждает правильность интерпретации спектров.

В спектрах галлиевых комплексов (I) обнаруживается дополнительная с.т.с. (рис. 2б) с константой  $\sim 0,3$  э. Из двух возможных вариантов ее происхождения — 1) расщепление на трет.-бутильных протонах в положении 4; 2) расщепление на двух атомах галоида фрагмента  $MeX_2$  —

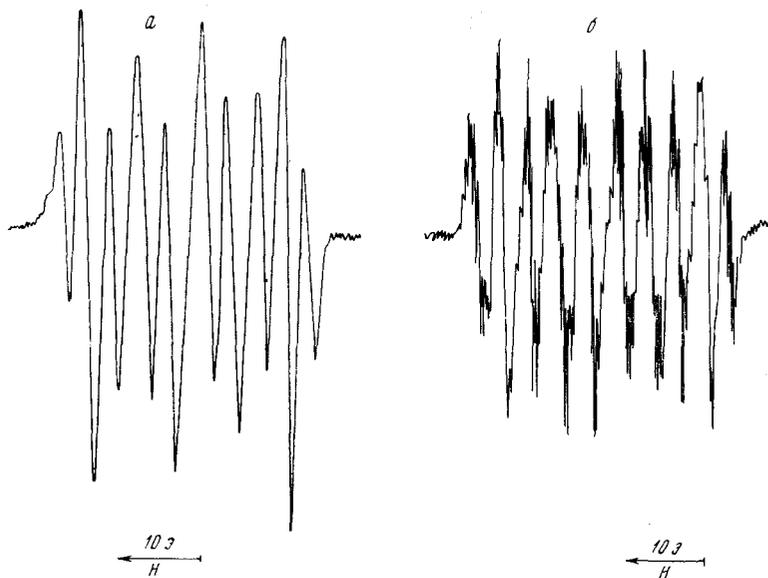


Рис. 2. Спектры э.п.р. комплексов  $GaBr_3$  с II (а) и с I (б) в ацетоне

наиболее вероятен первый. В пользу такого заключения можно привести следующие доводы.

Дополнительная с.т.с. появляется лишь в комплексах I, но не II. Между тем в спектрах анион-радикалов *o*-семихинонов близкое по величине расщепление появляется лишь в *o*-семихиноне (I), где  $\pi$ -электропная плотность у углерода-4, по-видимому, заметно больше, чем в *o*-семихиноне (II) (1). Далее, при переходе от хлоридов к бромидам и иодидам характер дополнительной с.т.с. существенно не меняется, хотя при этом меняются магнитные моменты и даже ядерные спины атомов. Характерно, что наиболее разрешенная с.т.с. наблюдается на крайних компонентах (наложение отсутствует), а наименее разрешенная — на 2 и 8 линиях, где есть взаимное наложение, как показано выше.

Анализ величин констант исследуемых комплексов приводит к заключению, что введение нитрогруппы в хиноидное кольцо значительно понижает спиновую плотность в положении 5 и почти не влияет на  $a_{Me}$ . В сольватирующих растворителях (ТГФ, ацетон), где галогениды Al и Ga координируют молекулы растворителя, величины констант практически не меняются при переходе от хлоридов к иодидам. По-видимому, это связано с нивелирующим действием растворителя, образующего прочный сольват. Не исключено, что влияние природы галогена будет иметь место при переходе к неполярным растворителям или к галогенидам металлов с меньшей акцепторной способностью.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
11 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1827. 2 Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, ДАН, 201, 420 (1971).