

УДК 547.567+546.131+546.6

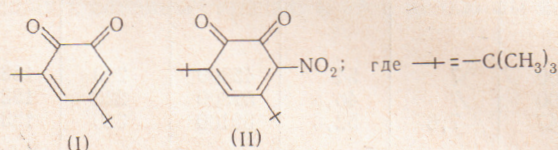
ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, Е. С. КЛИМОВ

КОМПЛЕКСЫ *o*-СЕМИХИНОНОВ С ХЛОРИДАМИ МЕТАЛЛОВ III ГРУППЫ

Мы обнаружили, что при взаимодействии 4,6-ди-трет.-бутилбензохинона-1,2 (I) и его 3-нитропроизводного (II) с галогенидами III группы периодической системы наблюдается образование стабильных парамагнитных частиц.

Реакции протекают при комнатной температуре как в сольватирующих растворителях (тетрагидрофуран, 1,2-диметоксиэтан, диглим, этанол), так и в бензоле. Соединения I и II легко и быстро образуют парамагнит-



ные комплексы при взаимодействии с хлоридами In (III), La (III), Lu (III), Y (III), Sn (IV). Сигнал э.п.р. бензольных растворов, как пра-

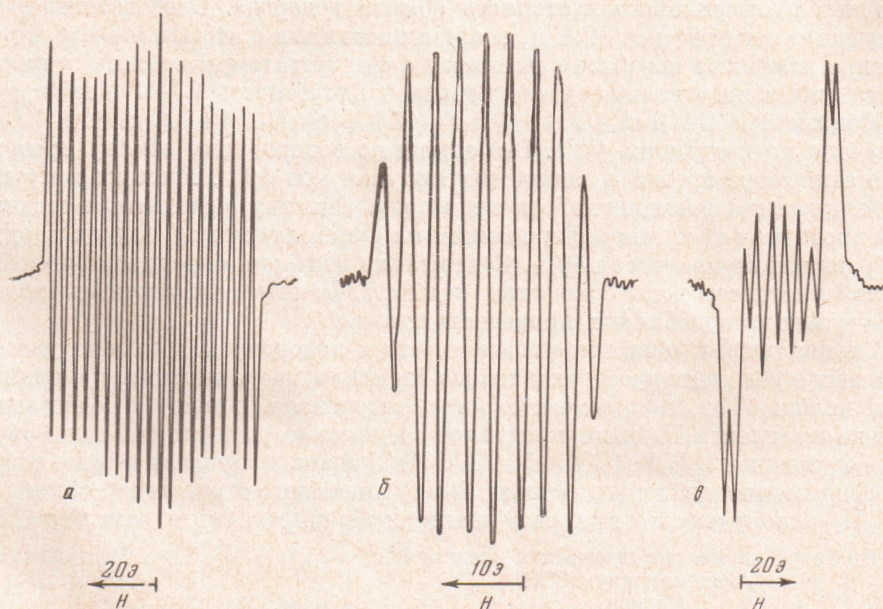


Рис. 1. Спектры э.п.р. комплексов: а — InCl_3 с I в диглиме при 190°C , б — LaCl_3 с II в этаноле при комнатной температуре, в — LuCl_3 с I в ТГФ при комнатной температуре

вило, хуже разрешен и поэтому мы (за редким исключением) будем ссылаться на спектры, наблюдаемые в ТГФ и диглиме. Характеристики спектров э.п.р. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики спектров э. п. р. (а, э)

Акцептор	Константа	Доноры					
		InCl ₃	LaCl ₃ *	LuCl ₃	YCl ₃	SnCl ₄	Na
I	a_H	3,9	3,2	5,5	3,7	4,2	3,6
	a_{Me}	7,7	3,2	5,5	—	9,5	—
II	a_H	3,4	3,0	5,1	3,2	3,8	3,0
	a_{Me}	6,5	3,0	5,1	—	8,4	—

* Приведены данные для спиртовых растворов.

На рис. 1 приведены сигналы э.п.р. комплексов I и II с InCl₃, LaCl₃, LuCl₃. Во всех случаях наблюдается сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с ядром металла и одним протоном. Сигнал комплекса I с InCl₃ содержит 20 компонент с.т.с. равной интенсивности — 10 дублетов за счет расщепления на In¹¹⁵ ($J = \frac{9}{2}$) и одним протоном. Спектры комплексов LaCl₃ и LuCl₃ близки по характеру и обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с одним протоном и одним ядром металла со спином $\frac{7}{2}$ (La¹³⁹ и Lu¹⁷⁵), причем $a_H = a_{Me}$. Спектр содержит 9 компонент с.т.с. с соотношением интенсивностей 1:2:2:2:2:2:2:2:1.

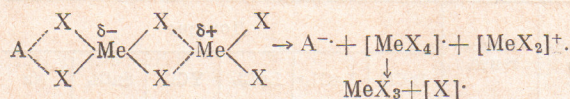
Комплексы SnCl₄ дают дублетный спектр э.п.р. (расщепление на протоне) ввиду того, что основные изотопы олова имеют нулевой спин. Однако при большой чувствительности на краях спектра появляются дополнительные компоненты (рис. 2), вызванные примесью магнитных изотопов олова (Sn¹¹⁵, Sn¹¹⁷, Sn¹¹⁹ — $J = \frac{1}{2}$, $\mu \approx -1,0$ мв, общее содержание 16,3%).

Появляющийся в растворах I и II в бензоле и тетрагидрофуране в присутствии YCl₃ дублетный спектр не содержит, в отличие от оловянного производного, дополнительных компонент. Спин ядра Y⁸⁹ (100%) равен $\frac{1}{2}$ и следовало бы ожидать в спектре дублета дублетов. Однако малая величина магнитного момента ($-0,136$ мв) дает возможность полагать, что основной дублет связан с протонным расщеплением, а константа соизмерима с шириной линии (~ 1 э), так что структура на металле не разрешается.

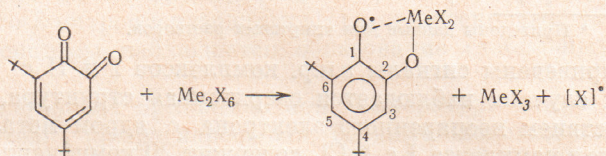
Появление сигналов э.п.р. в подобных системах связано с одноэлектронным переносом. Соединения I и II, принадлежащие к классу *o*-хинонов, являются мощными акцепторами электронов. В таком случае роль донора электронов должен выполнять галогенид элемента III группы. Галогениды III группы широко используются в химической практике как акцепторы электронных пар, т. е. льюисовые кислоты. Тем более странным, на первый взгляд, является предположение о переносе электрона с молекул MeX₃ на хиноны. Между тем недавно нами было показано (¹), что в системе *n*-хлоранил — бромистый алюминий образование парамагнитных частиц связано с переносом электрона, причем роль донора осуществляет Al₂Br₆,

Рис. 2. Спектр э.п.р. комплекса SnCl₄ с I при комнатной температуре в ТГФ

а акцептора — *n*-хлоранил. Предполагается, что акцептор [A] поляризует димерную молекулу Me₂X₆ так, что донором электрона выступает [MeX₄]⁻



В работе (4) показано, что в бензольной среде идет образование бромбензола, а без растворителя при сплавлении реагентов образуется молекулярный бром. В случае ортохиноидных производных I и II возможным продуктом реакции с MeX₃ могут быть хелатные комплексы *o*-семихинонов.

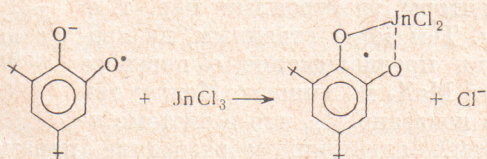


Спектры э.п.р. анион-радикалов *o*-семихинонов в водно-спиртовых и водных средах детально изучены (2-5). Анализ спектров приводит к выводу, что спиновая плотность в положениях 3 и 6 значительно меньше, чем в 4 и 5. В случае анион-радикалов — производных 4,6-диалкилзамещенных *o*-семихинонов ряд авторов (2-4) наблюдали в спектрах э.п.р. расщепление на алкильной группе и одном из двух кольцевых протонов (предположительно в положении 5). Так, спектр 4,6-ди-*m*-бутил-*o*-семихинона представляет собой широкий дублет (4), т. е. в этом случае спиновая плотность в положении 3 ароматического кольца весьма мала ($\rho \leq 0,04$).

Известно также, что *o*-семихиноны могут образовывать хелатные комплексы в водных средах с ионами металлов II и III групп. При этом в ряде случаев в спектрах э.п.р. наблюдается расщепление на ядре металла (6).

Мы проводили восстановление соединений I и II металлическим натрием в тетрагидрофуране с целью анализа спектров соответствующих *o*-семихинонов. В обоих случаях наблюдается интенсивный дублетный сигнал э.п.р., обусловленный расщеплением на одном протоне. В случае *o*-семихинона — производного I наблюдается дополнительная с.т.с. ($a \approx 0,3$ э), связанная, по-видимому, с трет.-бутильными протонами. Следует отметить отсутствие расщепления на азоте в *o*-семихиноне, полученном восстановлением II, что объясняется малой величиной ρ_N в положении 3. Однако в этом случае, величина протонной константы несколько меньше, вероятно, за счет делокализации неспаренного электрона на кислородные атомы нитрогруппы.

Величина протонного расщепления в анион-радикалах *o*-семихинонов близка к расщеплению на ядре Н в спектрах галоидных комплексов, что подтверждает правильность интерпретации. Возможно получение галоидных комплексов и путем обменной реакции галогенида металла III группы с анион-радикалами *o*-семихинона. Так, взаимодействие раствора *o*-семихинона, полученного восстановлением I избытком Na в тетрагидрофуране, с InCl₃ ведет к мгновенному исчезновению дублета и появлению спектра комплекса



Описанные к настоящему времени в литературе реакции, сопровождающиеся одноэлектронным переносом, затрагивают в основном системы, где донором электрона являются типичные нуклеофильные реагенты (OH^- , RO^- , щелочные металлы, карбанионы) или сопряженные ароматические системы (⁷⁻¹³). Результаты наших исследований показывают, что в качестве одноэлектронных доноров могут выступать и типичные электрофильные реагенты — льюисовы кислоты.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
26 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, Г. А. Разуваев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1827. ² T. J. Stone, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 1488. ³ R. Hoskins, J. Chem. Phys., 23, 1975 (1955). ⁴ J. J. Conradi, C. A. McLaren, J. Am. Chem. Soc., 82, 4745 (1960). ⁵ G. Vinkow, J. Chem. Phys., 38, 917 (1963). ⁶ D. R. Eaton, Inorg. Chem., 3, 1268 (1964). ⁷ Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, В. И. Сухоруков, ДАН, 154, 1199 (1964). ⁸ B. M. Frost, S. F. Nelsen, J. Am. Chem. Soc., 88, 2876 (1966). ⁹ G. A. Russel, E. D. Janzen, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., 86, 1807 (1964). ¹⁰ Мак Клеланд, Усп. хим., 35, 508 (1966). ¹¹ H. J. S. Winkler, H. Winkler, R. Bollinger, Chem. Somm., № 3, 70 (1966). ¹² A. H. Reddoch, J. Chem. Phys., 43, 225 (1965). ¹³ J. J. Rooney, R. C. Pink, Proc. Chem. Soc., 1961, 142.