

УДК 543.422.25:541.571.9:541.549

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Б. СВИТЫЧ, О. П. ЯБЛОНСКИЙ, А. Л. БУЧАЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАДИКАЛАМИ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ Я. М. Р.

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 3 XII 1971)

Известно (^{1, 2}), что в растворах органических радикалов возможно образование короткоживущих комплексов. Между радикалом и лигандом образуется связь типа водородной или донорно-акцепторной, т. е. происходит образование общих молекулярных орбиталей и неспаренный электрон радикала делокализуется на молекулы растворителя. Это приводит к появлению на ядрах лиганда изотропного сверхтонкого взаимодействия (с.т.в.). При образовании комплекса в спектрах я.м.р. происходит сдвиг и уширение сигналов от протонов лиганда.

Величина и знак сдвига определяются величиной и знаком константы с.т.в. (*a*):

$$\delta = H_{\text{комплекса}} - H_{\text{лиганда}} = -af \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right) \left(\frac{\gamma_e H_0}{4kT} \right), \quad (1)$$

где γ_e и γ_n — гиромагнитные отношения электрона и ядра, f — доля парамагнитных комплексов в растворе.

Уширение линий лиганда обусловлено дипольным и контактным взаимодействием неспаренного электрона с ядрами лигандов и их временной зависимостью

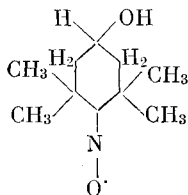
$$\Delta T_2^{-1} = 2\pi (D + C) f. \quad (2)$$

В условиях сильного сужения

$$D = \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2}{r^3} \tau_c, \quad C = 1/4 a^2 \tau_e,$$

где τ_c и τ_e соответственно время корреляции дипольного и контактного сверхтонкого взаимодействия.

Настоящее сообщение посвящено исследованию методом я.м.р. водородной связи в растворах гидроперекисей трет.-бутила (I), трет.-амила (II), этилбензола (III), 1,1-дигидропероксициклогексилперекиси (IV) со стабильным радикалом танолом



Запись спектров я.м.р. проведена на приборе JNM-3H-60 при рабочей частоте 60 Мгц. Химические сдвиги выражены в шкале δ (м.д.) относительно внутреннего стандарта — гексаметилдисилоксана. Характеристика гидроперекисей приведена в работе (³). Спектры гидроперекисей в CCl_4 записаны при температуре $\sim 18^\circ$.

В случае комплексообразования типа $S + R \xrightleftharpoons{K} L$, где R, S, L — радикал, гидроперекись, комплекс соответственно, $f = KR_x / (1 + KS)$, R_x — суммарная концентрация радикалов.

Тогда из (1) получаем

$$[R_x] / \delta = -1 / \alpha a K - [S] / \alpha a, \quad (3)$$

где $\alpha = 75$, а уширение линий я.м.р. определяется уравнением

$$R_x / \Delta T_2^{-1} = 2\pi(D + C)^{-1} [K^{-1} + |S|]. \quad (4)$$

Результаты эксперимента для гидроперекисных протонов в виде зависимости R_x / δ от $[S]$ представлены на рис. 1. Значения констант α и K ,

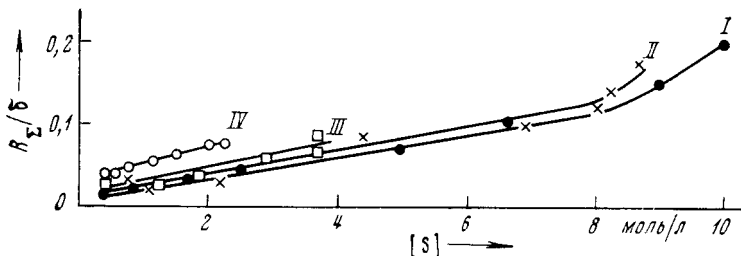


Рис. 1. Зависимость отношения R_x / δ от $[S]$ для протонов гидроперекисных групп

вычисленные из прямолинейного участка этой зависимости (при $[S] < 8$ мол/л) приведены в табл. 1. Так как сдвиг протона группы ООН происходит в сторону сильного поля, то знак константы с.т.в. отрицательный.

Из табл. 1 видно, что константы α и K уменьшаются по абсолютной величине в ряду гидроперекисей от I к IV, что свидетельствует о влиянии стерического фактора на равновесие реакции. Это влияние сопровождается удлинением связи ООН...R в ряду I—IV и, следовательно, должно уменьшать степень делокализации электрона на гидроперекисную группу и уменьшать константы с.т.в.

Сдвигот от других ядер гидроперекисей обнаружить не удалось. Есть основания утверждать, что влияние электрона радикала не распространяется

далее гидроперекисной группы. Об этом свидетельствует отсутствие дипольного и скалярного вклада в ширину линий от других ядер. Уширение их линий отвечает только величине межмолекулярного уширения, которое контролировалось по инертному стандарту — гексаметилдисилоксану. На этом основании можно утверждать, что делокализация неспаренного электрона в комплексе с ROOH не распространяется далее четвертичного атома углерода.

Таблица 1

Константы равновесия и с.т.в. комплексов гидроперекисей с радикалом

Гидроперекись	K, л/моль	α , э	$(D + C)$, Гц
I	5,7	−0,96	8400
II	2,8	−0,89	7150
III	2,0	−0,80	—
IV	0,9	−0,58	5400

Из характера зависимости R_x / δ от $[S]$ следует, что ассоциаты гидроперекисей, которые в области средних концентраций образуют димеры⁽⁵⁾, замкнуты через второй от протона гидроперекисной группы кислородный атом. Об этом свидетельствует линейный характер кривой в области $[S] < 1$ мол/л, где происходит разрушение самоассоциатов. Если бы существовали циклические димеры, замкнутые через ближний к водороду кислородный атом, то линейность зависимости R_x / δ от $[S]$ нарушалась бы, как это наблюдалось у спиртов⁽⁴⁾ (вследствие потери второй сферы лигандов). Постоянство наклона прямой R_x / δ от $[S]$ при $[S] < 1$ мол/л указывает на то, что неспаренный электрон не попадает на

второй атом кислорода. Причина этого заключается в том, что направленные орбитали неподеленных пар атомов кислорода в гидроперекиси взаимно перпендикулярны. Молекулярные модели комплексов показаны на рис. 2.

В области высоких концентраций $[S] > 8$ мол/л гидроперекисей трет.-бутила и трет.-амила (другие гидроперекиси не удалось изучить в концентрированном виде) зависимости R_x/δ от $[S]$ (рис. 1) изменяют наклон. Причиной этого может быть изменение константы с.т.в. a . Изменение a свидетельствует о существовании у циклического димера гидроперекиси второй сферы, которая связана с первым от гидроперекисного протона атомом кислорода⁽⁵⁾ (рис. 2б). Отрыв второй сферы происходит при понижении концентрации гидроперекиси от 10 до 8 мол/л.

Константы с.т.в. a , вычисленные из прямолинейного участка в области концентраций 9—10 мол/л (при использовании значения K , полученного из кривой при низких концентрациях) равны $-0,68$ и $-0,70$ э для I и II соответственно. Такое уменьшение констант a по сравнению с вычисленными для $[S] < 8$ мол/л указывает на делокализацию электрона на вторую линейную сферу лигандов. Если при соединении второй сферы не влияет на константу с.т.в. в первой сфере, можно считать, что a , полученная в области 9 мол/л, есть сумма $a = a_{H_1} + a_{H_2}$, т. е. сумма констант с.т.в. на протонах первой и второй сфер лигандов. Так как $a_{H_1} = -0,96$ и $-0,89$ э (см. табл. 1), то $a_{H_2} = +0,281$ и $a_{H_2} = +0,194$ э для I и II соответственно и довольно близки к константам с.т.в. на второй сфере в комплексах радикалов со спиртами⁽⁴⁾.

Другим доказательством комплексообразования является уширение линий в спектре. Зависимость $R_x/\Delta T_2^{-1}$ от $[S]$, представленная на рис. 3, дает возможность вычислить сумму дипольного и скалярного вкладов $(D + C)$ в ширину линии я.м.р. лиганда. Отметим, что величины $(D + C)$ и a больше, чем в соответствующих спиртах. Это говорит о том, что связь радикал — лиганд в гидроперекисях более сильная, чем в спиртах и, следовательно, более короткая.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука
Ярославль

Поступило
18 XI 1974

Институт химической физики Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Сысоева, А. У. Степанянц, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 9, 311 (1968).
- ² А. Л. Бучаченко, Н. А. Сысоева, Усп. хим., 37, 1852 (1968).
- ³ О. П. Яблонский, В. Ф. Быстров и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 116 (1970).
- ⁴ Н. А. Сысоева, Кандидатская диссертация, М., 1970.
- ⁵ В. А. Беляев, О. П. Яблонский и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 121 (1970).
- ⁶ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, ЖСХ, 8 27 (1967).

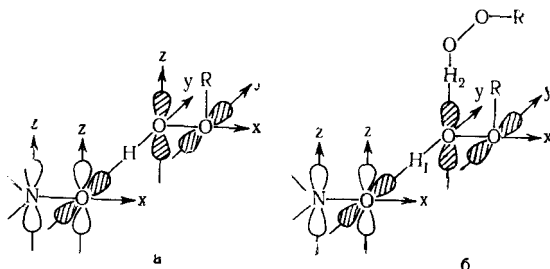


Рис. 2. Молекулярные модели комплексов азотокисных радикалов с молекулами гидроперекисей: а — первой координационной сферы, б — с участием второй координационной сферы. Орбитали неподеленных пар заштрихованы

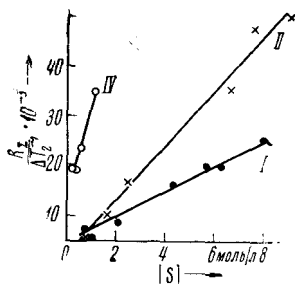


Рис. 3. Зависимость отношения $R_x/\Delta T_2^{-1}$ от $[S]$ для протонов гидроперекисных групп