

УДК 538.113:541.515:547.63'118

ХИМИЯ

А. В. ИЛЬЯСОВ, Я. А. ЛЕВИН, И. Д. МОРОЗОВА,
А. А. ВАФИНА, И. П. ГОЗМАН, Е. И. ЗОРОАЦКАЯ

О ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА В ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНИОН-РАДИКАЛАХ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 11 V 1971)

В последнее время в литературе проявляется большой интерес к вопросу о том, являются ли элементы третьего периода таблицы Менделеева «изолирующими мостиками» в системах сопряжения или они способны участвовать в цепи сопряжения (¹⁻⁸). Полученные до сих пор результаты противоречивы и не дают однозначного ответа на этот вопрос. Считается, что в анион-радикале (а.-р.) $\text{Ph}_4\text{Si}^{\cdot-}$ атом кремния является изолирующей группировкой и неспаренный электрон (н.э.) делокализован только в одном фенильном кольце (⁴). При изучении же а.-р. $[\text{Ph}_3\text{PO}]^{\cdot-}$ сделано заключение, что атом фосфора не препятствует делокализации н.э. по всем фенильным кольцам в молекуле (^{3, 8}). В а.-р. $[\text{Ph}_3\text{P}]^{\cdot-}$ была обнаружена неравноценность фенильных колец (^{3, 6}), что затем было объяснено влиянием (^{3, 7}) несимметрично присоединенного атома калия в молекуле. Во всех этих работах а.-р. получались восстановлением соответствующих соединений щелочными металлами. Очевидно, в этом случае возможно образование ионных пар катионов металла с а.-р., что искажает распределение спиновой плотности и, следовательно, не дает возможности определить истинную электронную структуру свободного а.-р. Поэтому необходимо применение электрохимического метода восстановления, где использование полярных растворителей и объемистых противоионов позволяет ослабить тенденцию а.-р. к образованию ионных пар. Однако при электрохимическом генерировании а.-р. элементоорганических соединений возникают заметные трудности, связанные с очень большой величиной потенциала восстановления этих соединений и неустойчивостью образующихся а.-р. Поэтому такие ион-радикалы электрохимическим методом восстановления долгое время получить не удавалось. В работе (⁸) было показано, что более строгий подход к проблеме электрохимического генерирования ион-радикалов, применение специально сконструированной ячейки (^{9, 10}) позволяет получить и исследовать методом э.п.р. нестабильные а.-р. трифенилфосфина, его окиси и их производных.

В данном сообщении приводятся результаты анализа распределения спиновой плотности в а.-р. трифенилфосфина и его окиси, полученных электрохимическим восстановлением. Для строгого установления картины делокализации н.э. нами были синтезированы и изучены а.-р. полностью и частично дейтерированных Ph_3P и Ph_3PO . Первичность зафиксированных методом э.п.р. а.-р. была показана ранее комплексом электрохимических методов (^{8, 9}). Исследовались вакуумированные (10^{-5} тор) диметилформамидные (ДМФА) и в некоторых случаях ацетонитрильные растворы, концентрация восстанавливаемого вещества $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Спектры э.п.р. снимались на спектрометрах ЕР-9 (К. Цейсс, ГДР) и РЭ-1301 при $T=200-300$ и 77°K . Анализ сверхтонкой структуры (с.т.с.) производился по известной методике (¹¹), а также с помощью анализатора спектров JRA-1 (JEOL, Япония).

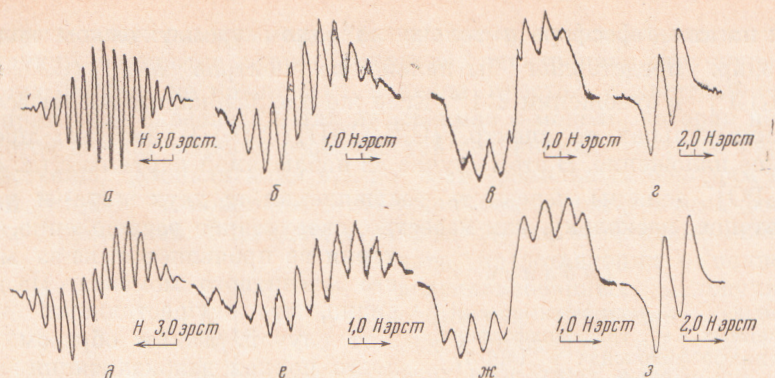


Рис. 1. Спектры э.п.р. электрохимически генерированных анион-радикалов $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^{\cdot-}$ (а), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)^{\cdot-}$ (б), $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{C}_6\text{D}_5)_2^{\cdot-}$ (в), $(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{P}^{\cdot-}$ (г), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}^{\cdot-}$ (д), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{D}_5)^{\cdot-}$ (е), $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{D}_5)_2^{\cdot-}$ (ж), $(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{PO}^{\cdot-}$ (з) ($T = 210 \text{ K}$)

Как видно из рис. 1, спектры э.п.р. а.-р. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^{\cdot-}$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]^{\cdot-}$ сходны, однако, несколько различаются соотношением интенсивностей 16 наблюдаемых линий и фактором спектроскопического расщепления $g = 2,0031$ и $2,0033$, соответственно *. Спектры э.п.р. практически не зависят от растворителя. Наблюдаемая с.т.с. а.-р. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^{\cdot-}$ и $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]^{\cdot-}$ объясняется взаимодействием н.э. с ядром P^{31} ($I = 1/2$), пара- и орто-протонами трех фенильных колец. При этом ширина сверхтонких компонент не зависит от температуры, что, очевидно, связано с тем, что она обусловлена неразрешенной с.т.с. от мета-протонов. При понижении температуры до $\sim 200^\circ \text{K}$ эта неразрешенная с.т.с. начинает проявляться. Значения констант с.т.с., при которых достигается наилучшее согласие наблюдаемых и теоретических спектров э.п.р., приведены в табл. 1. На рис. 2 сопоставлен спектр э.п.р. а.-р. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^{\cdot-}$ с теоретическим спектром, полученным с помощью JRA-1. Содержащиеся в табл. 1 значения констант с.т.с. отличаются от литературных данных для этих же а.-р., полученных восстановлением щелочными металлами (3, 6, 7). Это связано с тем, что в нашем случае спектры э.п.р. относятся к почти свободным а.-р., а не к ионным парам а.-р. с катионом щелочного металла. Отметим, что катион щелочного металла, как было установлено нами, оказывает свое влияние и при использовании его соли в качестве фонового электролита при электрохимическом генерировании а.-р. Для того чтобы более наглядно проследить делокализацию н.э. и твердо убедиться в том, что она действительно распространяется на все три фенила и атом фосфора, рассмотрим спектры э.п.р. электрохимически генерированных а.-р. полностью и частично дейтерированных трифенилфосфина и трифенилфосфинооксида (рис. 1). Дублетные спектры э.п.р. $[(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{P}]^{\cdot-}$ и $[(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{PO}]^{\cdot-}$ обусловлены взаимодействием н.э. с ядром P^{31} и позволяют точно определить величину a^{P} , а с.т.с. а.-р. частично дейтерированных производных однозначно решает вопрос о характере делокализации н.э. Если бы н.э. в а.-р. $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{D}_5)_2]^{\cdot-}$ был бы делока-



Рис. 2. Экспериментальный (а) и теоретический (б) (JRA-1) спектры э.п.р. анион-радикала трифенилфосфина

* В определенных условиях нами были зафиксированы также спектры э.п.р. других парамагнитных продуктов.

лизован на атоме фосфора и только на одном ароматическом кольце, то спектр э.п.р. представлял бы наложение спектров а.-р. $[(C_6D_5)_3PO]^+$ и $[(C_6H_5)_3P]^+$ в отношении 2:1*. Если же н.э. делокализован на всех ароматических кольцах, то спектр $[(C_6H_5)P(O)(C_6D_5)_2]^+$ не будет представлять такое наложение. В этом случае из наблюдаемой картины с.т.с. от а.-р. $[(C_6H_5)_3PO]^+$ должны исчезнуть расщепления от двух пара- и четырех орто-протонов, поскольку, как известно, сверхтонкое расщепление от дей-

Таблица 1

Константы с.т.с. электрохимически генерированных а.-р. трифенилфосфина и трифенилфосфиноксида в ДМФА, $\pm 0,1$ э

Анион-радикал	a^P	a_n^H	a_o^H
$(C_6H_5)_3P^+$	3,1	2,2	1,1
$(C_6D_5)_3P^+$	3,4		
$(C_6H_5)_3PO^+$	4,0	2,8	1,4
$(C_6D_5)_3PO^+$	4,4		

терия не проявляется из-за малости его магнитного момента. Из рис. 1в видно, что осуществляется именно этот случай. Таким образом, имеет место полная делокализация н.э. на всех ароматических ядрах, которые являются эквивалентными. Это заключение справедливо и для а.-р. трифенилфосфина. Отметим, что некоторое различие в величинах констант с.т.с. от ядра фосфора в недейтерированных и дейтерированных а.-р. может быть связано с влиянием дейтерия, что отмечалось и для других свободных радикалов (¹²).

Как видно из данных табл. 1, сверхтонкие расщепления a^P в $[Ph_3P]^+$ и $[Ph_3PO]^+$ близки; по-видимому, изменения в спиновой плотности компенсируются изменениями в гибридизации у атома фосфора. Аналогичное явление наблюдалось и для радикалов второго периода — дифенилазота и дифенилазотоксики ($a^N = 9,4$ и $9,5$ э) (¹³, ¹⁴).

Некоторую информацию об относительном вкладе 3s- и 3p-орбиталей атома фосфора в волновую функцию неспаренного электрона можно получить из спектров э.п.р. замороженных (застеклованных) растворов анион-радикалов, хотя интерпретация таких спектров довольно сложна, а в некоторых случаях анизотропные спектры органических ион-радикалов вообще не наблюдаются. На рис. 4 приведен спектр замороженного диметилформамидного раствора анион-радикала $[(C_6D_5)_3PO]^+$. Аналогичные спектры наблюдаются и для застеклованных растворов $[(C_6H_5)_3PO]^+$, $[(C_6H_5)_3P]^+$ и $[(C_6D_5)_3P]^+$. Наблюдаемая анизотропная с.т.с. обусловлена взаимодействием н.э. с ядром P^{31} . Найдено, что $A_{||} = 13,6 \pm 1,0$ и $14,7 \pm 1,0$ э для $[(C_6D_5)_3PO]^+$ и $[(C_6D_5)_3P]^+$, соответственно; $\Delta g = g_{||} - g_{\perp} \approx 0,001$. Аксиально симметричный тензор сверхтонкого взаимодействия связывается с вкладами 3s и 3p-электронов, при этом отношение 3p/3s для а.-р. трифенилфосфина в 1,3 раза больше, чем для а.-р. трифенилфосфиноксида. Поскольку тензор сверхтонкого взаимодействия имеет аксиальную симметрию, значения g-фактора не позволяют сколько-нибудь обоснованно судить о возможном вкладе d-орбиталей (¹⁵).

Приведенные нами исследования однозначно свидетельствуют о том, что в а.-р. как трех-, так и четырехкоординированного фосфора наблюдается делокализация н.э. по всей молекуле и атом фосфора не является «изолирующим мостиком». Выяснение механизма передачи спиновой плотности через атом фосфора требует дальнейших исследований.

* Действительно, такой спектр был зафиксирован нами при восстановлении раствора, содержащего $[(C_6H_5)_3PO]^+$ и $[(C_6D_5)_3PO]^+$ в отношении 1:2 (рис. 3). Это обстоятельство исключает и предположение, что наблюдаемый для $[(C_6H_5)P(O)(C_6D_5)_2]^+$ спектр мог бы быть объяснен быстрым обменом между а.-р. обоих типов и исходной молекулой при локализации н.э. в одном из колец. Быстрый внутримолекулярный перенос электрона с кольца на кольцо невозможен, в первую очередь, по стерическим причинам.

Предварительные расчеты, проведенные нами, показали, что в отличие от соединений элементов второго периода, электронная структура а.-р., содержащих фосфор, не может быть описана простой π -электронной теорией. Непригодной оказалась и так называемая d -модель, которая нередко привлекается для объяснения особенностей соединений третьего периода, хотя качественно делокализация н.э. по всем фенильным кольцам в а.-р. $[\text{Ph}_3\text{P}]^+$ и $[\text{Ph}_3\text{PO}]^+$ и может быть объяснена наличием у атома фосфора вакантных d -орбиталей. Очевидно, в данном случае необходимо использо-

вать представления о полностью делокализованных молекулярных орбиталях, многоцентровых связях и проводить расчет с учетом всех валентных электронов.

Развитый здесь подход к оценке характера делокализации н.э.



Рис. 3. Спектр э.п.р. анион-радикала, полученного при восстановлении смеси $(\text{C}_6\text{D}_5)_3\text{PO}$ и $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ ($T = 210^\circ \text{K}$)



Рис. 4. Спектр э.п.р. анион-радикала трифенилфосфиноксида при 77°K

в а.-р. фенильных производных элементов (электрохимическое генерирование, исследование спектров э.п.р. недейтерированных, дейтерированных и частично дейтерированных а.-р. и их смесей), очевидно, является общим, и мы надеемся применить его к другим а.-р. типа $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]^+$.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Академии наук СССР
Казань

Поступило
27 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, Усп. хим., 40, 177 (1971). ² Radical Ions, E. T. Kaiser, L. Kevan (Ed.), N. Y., 1968, p. 275. ³ М. И. Кабачник, В. В. Воеводский и др., ЖОХ, 34, 3234 (1964). ⁴ И. Г. Макаров, В. М. Казакова, ЖСХ, 9, 996 (1968). ⁵ В. В. Пенъковский, Ю. П. Егоров и др., Теоретич. и эксп. хим., 6, 819 (1970). ⁶ М. Hanna, J. Chem. Phys., 37, 685 (1962). ⁷ A. H. Cowley, M. H. Hnoosh, Am. Chem. Soc., 88, 2595 (1966). ⁸ А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 770. ⁹ А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 736, 740. ¹⁰ А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 932. ¹¹ Атлас спектров ЭПР, Изв. АН СССР, 1962. ¹² M. R. Das, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 42, 792 (1965). ¹³ J. Pannell, Mol. Phys., 5, 291 (1962). ¹⁴ Y. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 260 (1962). ¹⁵ П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., 1970.