

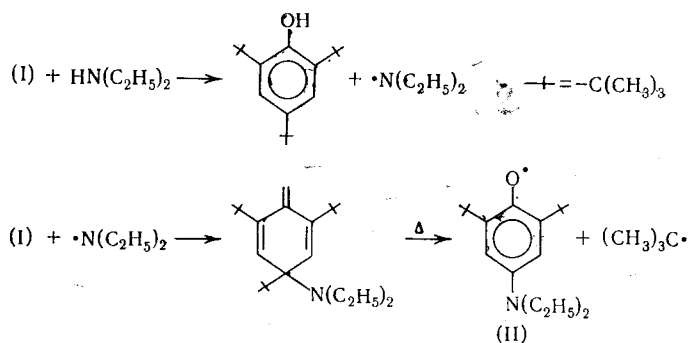
УДК 547.024+547.233

ХИМИЯ

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

СПЕКТРЫ Э. П. Р. 2,6-ДИ-ТРЕТ.-БУТИЛ-4-ДИАЛКИЛАМИНОФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Недавно ⁽¹⁾ нами было показано, что при взаимодействии 2,4,6-три-трет.-бутилфенокисьного радикала (I) с диэтиламином после исчезновения сигнала э.п.р. I наблюдается спектр *n*-диэтиламинофенокисьного радикала, образующегося в соответствии со схемой



В настоящей работе мы сообщаем о спектрах э.п.р. радикалов типа II, наблюдавшихся нами в реакциях три-трет.-бутилфеноксила с вторичными аминами: алифатическими, жирноароматическими и ароматическими.

Спектры э.п.р. регистрировались на серийном радиоспектрометре РЭ-1301. Радикал I получался окислением 2,4,6-три-трет.-бутилфенола перекисью свинца в эвакуированной системе. После окисления раствор I отфильтровывался от окислителя в ампулу, содержащую амин в смеси с растворителем. В качестве последних использовались бензол и этанол. По мере протекания реакции голубая окраска исходной смеси сменялась желтой, красной или сиреневой в зависимости от используемого амина. Во многих случаях достаточно интенсивный сигнал э.п.р. наблюдался после легкого подогревания отпаянной ампулы до температуры 40—50°. При взаимодействии I с жирноароматическими аминами и дифениламином реакция проводилась при нагревании до 80—90°. Константы изотропного с.т.в. радикалов приведены в табл. 1. В спектрах всех радикалов наблюдается с.т.с., обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота N^{14} ($I = 1$) и алифатическими протонами у α -углеродного атома. Как видно из данных табл. 1, константы $a_{\text{H}^\alpha}^{\text{CH}_3}$ больше $a_{\text{H}^\alpha}^{\text{CH}_2}$ в 1,5—2 раза, что объясняется наличием барьера вращения вокруг связи $\text{C}_{\text{алк}}-\text{N}$. Аналогичные соотношения наблюдались ранее в спектрах *n*-диалкиламинофеноксилов, не содержащих *o*-заместителей ⁽²⁾. Фенильные заместители у азота понижают константу a_N за счет дипольной делокализации неспаренного электрона на ароматическое кольцо. Хотя с.т.с. от протонов фенильного кольца для радикалов 6, 7 и 9 не разрешается, она вносит существенный вклад в ширину линии азотного триплета. Спектры э.п.р. некоторых радикалов приведены на рис. 1.

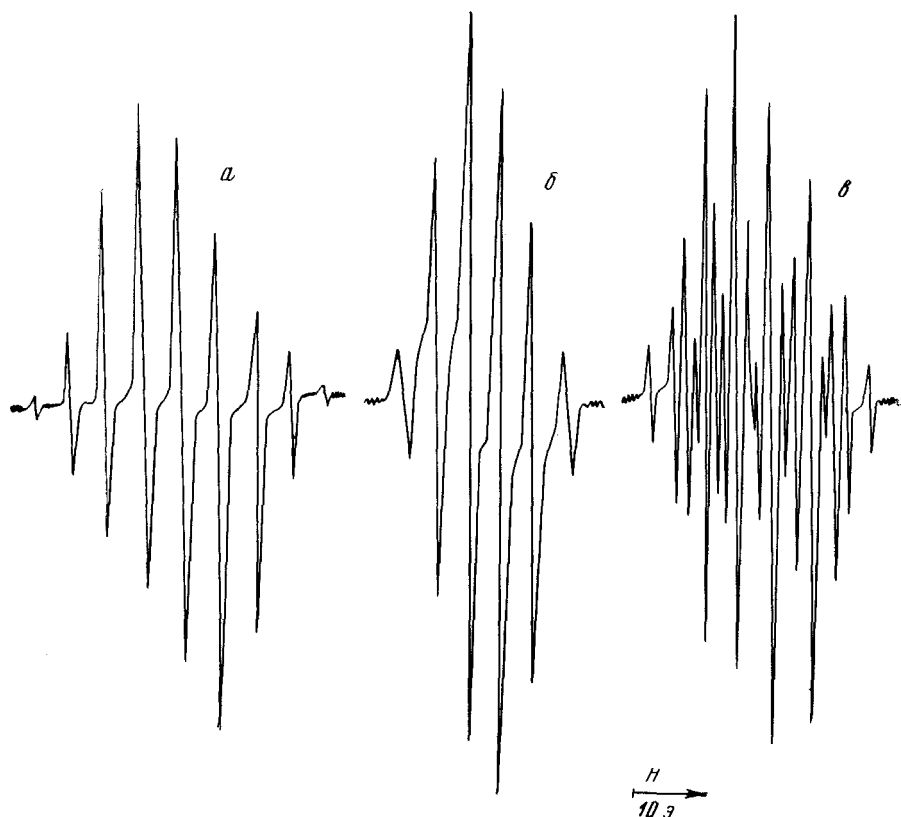
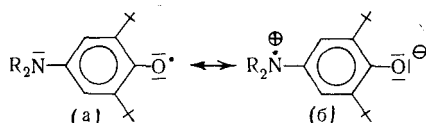


Рис. 1. Спектры э.п.р. 2,6-ди-трет.-бутил-4-R-феноксильных радикалов: а — R = $=(CH_3)_2N$, б — R = $CH_3(C_6H_5)N$, в — R = $(C_6H_5CH_2(CH_3)N$

Характерной особенностью спектров э.п.р. *n*-диалкиламинофеноксильных радикалов является существенное влияние растворителя на величину констант с.т.в. Как видно из данных табл. 1, в бензольных растворах расщепление на протонах в положении 3,5 ароматического кольца отсутствует. При замене бензола на этанол константы a_N , $a_{H^{CH_2}}$ и $a_{H^{CH_3}}$ растут и появляется дополнительное триплетное расщепление каждой компоненты от двух эквивалентных протонов в положении 3,5 (табл. 2). Этот эффект наблюдался ранее в подобных системах (²⁻⁴). Он может быть объяснен влиянием сольватации.



Для рассматриваемых радикалов следует ожидать вклада семихиноидной структуры (б) в основное состояние молекулы. Структура (а) предполагает наличие небольшой отрицательной спиновой плотности на углеродах 3, 5 (⁵). Исходя из структуры (б), можно ожидать в положениях 3, 5 значительной положительной спиновой плотности. Комбинация двух противоположных эффектов приводит к отсутствию заметного расщепления на *m*-протонах в бензольном растворе. При переходе к спиртовым растворам за счет преимущественной сольватации ионной структуры (б) ее вклад в основное состояние растет (о чем свидетельствует рост константы a_N). Качественно это должно приводить к возрастанию положительной спиновой плотности в положениях 3, 5, что и наблюдается экспериментально.

Таблица 1

Константы с.т.в. *n*-аминофеноксильных радикалов в бензоле
(в эрстедах)

№№ п.п.	Заместитель в 4-положении	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	a_{N}
1	(CH ₃) ₂ N	—	5,4	5,4
2	(C ₂ H ₅) ₂ N	2,8	—	5,6
3	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ N	2,7	—	5,5
4	(<i>iso</i> -C ₄ H ₉) ₂ N*	2,8	—	5,5
5	(<i>n</i> -C ₆ H ₁₁) ₂ N	2,9	—	5,8
6	CH ₃ (C ₆ H ₅)N	—	4,3	4,3
7	C ₂ H ₅ (C ₆ H ₅)N	2,6	—	5,1
8	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃)N	3,2	4,9	4,9
9	(C ₆ H ₅) ₂ N	—	—	3,6
10	(CH ₂ =CH=CH ₂) ₂ N	2,6	—	4,8
11	Морфолил *	3,8	—	5,7
12	Пиперидил *	3,6	—	6,2

* Спектры регистрировались при повышенной температуре (65—95°).

Таблица 2

Константы с.т.в. 2,6-ди-трет-бутил-4-аминофеноксильных
радикалов в этаноле в (эрстедах)

Заместитель в 4-положении	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	a_{N}	$a_{\text{H}}^{3,5}$
(CH ₃) ₂ N	—	5,5	6,2	0,7
(C ₂ H ₅) ₂ N	3,4	—	6,2	0,8
C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)N	3,0	—	6,0	—
C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃)N	3,4	5,4	5,4	0,5
Пиперидил	3,5	—	7,0	—
CH ₂ — CH ₂ — N	—	—	—	1,0

Следует отметить, что вклад семихиноидной структуры предполагает конфигурацию у азота, близкую к плоской. При наличии затруднений в реализации плоской конфигурации должны наблюдаться существенные изменения в спектре э.п.р. радикала. Действительно, при введении в положение 4 остатка этиленимина, содержащего напряженный трехчленный цикл, сигнал э.п.р. радикала представляет собой триплет 1:2:1 с константой 1,0 э, обусловленный расщеплением на двух *m*-протонах. Характер спектра и величина константы a_{H}^3 не меняется при переходе от бензола к спирту.

Характер спектров радикалов №№ 4, 11 и 12 (табл. 1) обратимо меняется с температурой в интервале —50 + 100°. Наблюдаемые уширения линий вызваны затруднением вращения вокруг связи C_{алк}—N (радикал № 4) и конформационными переходами в пиперидиновом и морфолиновом циклах (№№ 11 и 12).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
22 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, ДАН, 201, № 3 (1971).
² Ву. Р. J. Zandstra, E. M. Evleth, J. Am. Chem. Soc., 86, 2664 (1964). ³ K. Scheffler, H. B. Stegmann, Zs. Phys. Chem., 44, 353 (1965). ⁴ A. Riecker, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 3, 654 (1964). ⁵ T. J. Stone, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1964, 243.