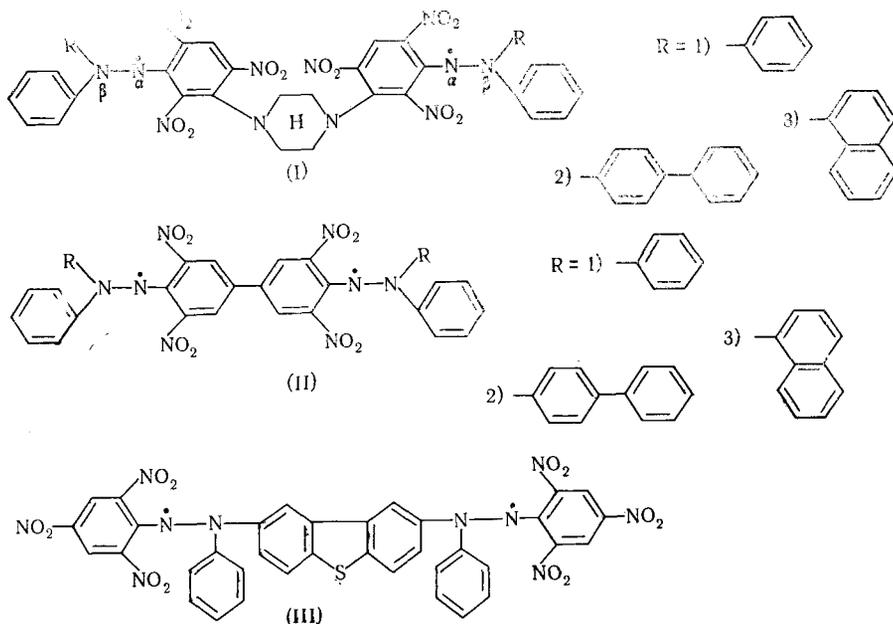


В. И. КОРЯКОВ, В. А. ГУБАНОВ, А. К. ЧИРКОВ, Р. О. МАТЕВОСЯН
**ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИДРАЗИЛЬНЫХ
БИРАДИКАЛАХ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 II 1972)

Основными вопросами при изучении сложных бирадикальных систем являются величина и механизм обменного взаимодействия между радикальными фрагментами. Несмотря на большое количество исследований разнообразных классов бирадикалов (¹, ²), эти вопросы для многих из них не выяснены. Количественные значения параметров обменного взаимодействия были получены из анализа спектров э.п.р. лишь для нескольких иминоксильных бирадикалов (³, ⁴). Энергии синглет-триплетного расщепления, на основании измерений методом я.м.р., были определены для ряда феноксильных бирадикалов (⁵).

В настоящей работе сообщается об определении величины обменных взаимодействий в ряде гидразильных бирадикалов методом э.п.р. и обсуждается механизм спинового обмена. Исследовались следующие гидразильные бирадикалы, синтез которых описан в работах (⁶, ⁷).



Для надежной идентификации бирадикального состояния проводились измерения количества парамагнитных частиц как непосредственно из интенсивности спектра э.п.р., так и с помощью химического титрования (⁸).

Спектры э.п.р. регистрировались на спектрометрах РЭ-1301 и ER-9. Анализ экспериментальных спектров э.п.р. проводился методом наименьших квадратов, исходя из теоретического выражения спин-гамильтонiana,

записанного для данной модели бирадикала при предположении гауссовой формы отдельной линии с постоянной шириной. Из-за слабой разрешенности спектров определение параметров производилось с помощью разработанной программы оптимизации среднеквадратичного отклонения на ЭЦВМ М-20⁽⁹⁾. Начальные значения параметров оценивались из атласа теоретических спектров, составленного для данной модели бирадикала. Величины обмена, изотропных констант сверхтонкого взаимодействия и

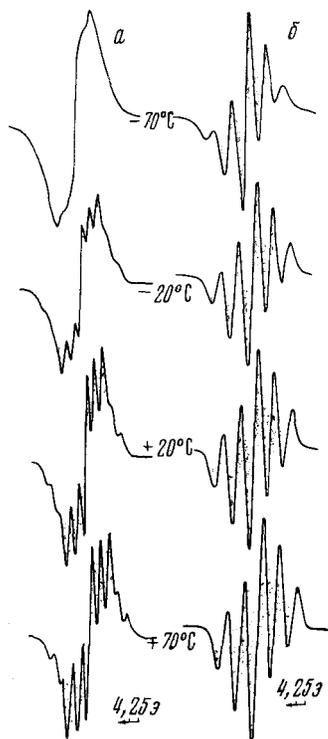


Рис. 1

Рис. 1. Спектры э.п.р. бирадикала I—3 (а) и его монорадикала (б) при разных температурах в толуоле ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л)

Рис. 2. Спектры э.п.р. бирадикала II—1 (а) и его монорадикала (б) при разных температурах в толуоле ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ мол/л)

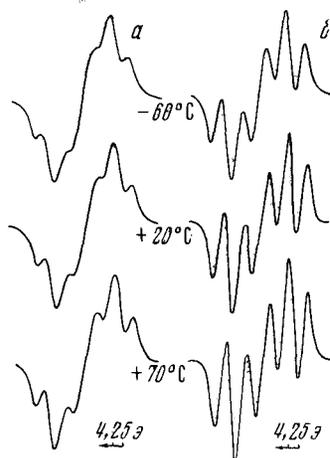


Рис. 2

ширины линий для бирадикалов и соответствующих монорадикалов приведены в табл. 1.

Близкое совпадение найденных констант с.т.в. для моно- и бирадикалов, как видно из табл. 1, является подтверждением правильности выбранного метода расшифровки и доказательством отсутствия заметной альтернации ширины линии по спектру для данных бирадикальных систем. В бирадикале I—1 точное значение обмена найти не удалось, так как обмен превышает максимально возможную величину, определяемую при данной методике расшифровки. Ряд оптимизации показал, что величина обмена в бирадикале не меньше 150 э. Для бирадикалов II—1 и II—3 эксперимен-

Таблица 1

Бирадикал	a_{α} , э, $\pm 0,2$	a_{β} , э, $\pm 0,2$	J , э, $\pm 0,3$	δH , э, $\pm 0,2$	Бирадикал	a_{α} , э, $\pm 0,2$	a_{β} , э, $\pm 0,2$	J , э, $\pm 0,3$	δH , э, $\pm 0,2$
I—1	8,0 (7,9)	7,8 (7,8)	>150	3,7 (6,3)	I—3	8,5 (8,4)	8,3 (8,4)	63,1	3,7 (5,5)
I—2	8,3 (8,5)	8,2 (8,0)	75,1	3,5 (5,6)	II—2	9,0 (9,0)	7,0 (6,8)	3,0	5,3 (4,8)

Примечание. В скобках приведены значения параметров спектров э.п.р. для соответствующих монорадикалов.

тальные спектры э.п.р. (рис. 2) плохо разрешены, что затруднило их точную расшифровку. Оценка проводилась по атласу ($J = 5 \div 7$ э). Для бирадикала III определение параметров проведено таким же образом из спектров при температуре 120° (рис. 3) ($J = 60 \div 70$ э).

Для выяснения механизма спинового обмена проводились исследования изменений спектров э.п.р. бирадикалов в широком интервале температур ($-90 \div +120^\circ \text{C}$). Наиболее существенные изменения спектров бирадикалов I — II происходили в области низких температур, в основном проявляющиеся в ухудшении разрешенности спектра (рис. 1 и 2а). Аналогичные изменения были зарегистрированы и для спектров соответствующих монорадикалов (рис. 1 и 2б). Подобное поведение спектра э.п.р. с температурой, но только при температурах выше $+90^\circ$, наблюдалось и для более устойчивого бирадикала III (рис. 3). В переохлажденных растворах (-190°) спектр э.п.р. исследованных бирадикалов представляет одну широкую линию ($\delta H \sim \sim 20$ э). Переходы с $\Delta m = +2$ не обнаружены.

Температурные изменения спектров э.п.р. бирадикалов, как показывает анализ, сводятся в основном к увеличению ширины линии при понижении температуры. Такой же характер изменения ширины линии наблюдается и для монорадикалов (рис. 16, 2б).

Можно предположить, что уширение линий происходит из-за неточного усреднения анизотропного сверхтонкого и зеемановского взаимодействия, так как исследуемые молекулы имеют значительные размеры, обуславливающие большие времена корреляции вращательного движения тоже в маловязких растворах.

Проведенные исследования дают возможность сделать ряд заключений относительно механизма обмена в гидразильных бирадикалах. Отсутствие альтернации ширины линий свидетельствует о малой модуляции спинового обмена внутренним движением молекул бирадикалов. Это позволяет считать, что в данных системах обмен осуществляется главным образом по связям в молекулах, а не при соударениях (¹). Разное строение молекул бирадикалов групп I — III обуславливает и большое различие в наблюдаемой величине обмена.

Исходя из этого механизма остается неясным значительный обмен у бирадикалов первой группы, так как радикальные фрагменты в этих молекулах связаны через несопряженную малопроводящую систему — пиперидиновый мостик — и передача электронного обмена по связям затруднена. Выдвинутый в (¹⁰) механизм обмена прямым перекрыванием *p*-орбит гидразильных азотов при изгибании молекул нельзя считать обоснованным из-за больших стерических затруднений такому изгибу и обязательной при этом сильной зависимости спектров от температуры. Остается только предположить о существовании достаточно сильной связи путем прямого сопряжения между радикальными центрами (типа «сверхсопряжения»), осуществляемой через NO_2 -группы пикрила.

Малая величина обмена в бирадикалах второй группы по сравнению с их водоуглеродным аналогом, бирадикалом Чичибабина, обусловлена, по-видимому, наличием нитрогрупп в дифениленовой цепочке связи, которые приводят к повороту части молекулы, тем самым значительно снижая их электронное перекрывание. В бирадикале III жесткое строение

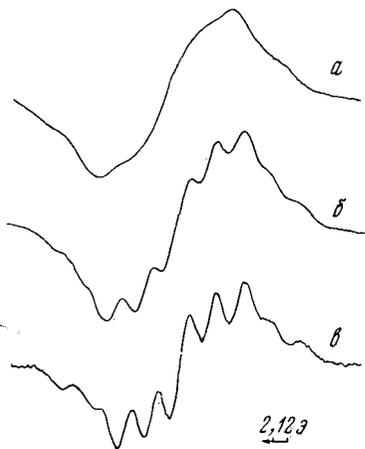


Рис. 3. Спектры э.п.р. бирадикала III в диоксане при 20° (а), 100° (б), 120°C (в)

дифениленсульфидной группировки связи исключает прямой обмен, в то время как косвенный обмен через ее π -систему вполне может дать наблюдаемую величину обмена ($J = 60-70$ э).

Институт химии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
7 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Жидомиров, А. Л. Бучаченко, ЖСХ, 8, № 6, 1110 (1967). ² И. Д. Морозов, М. Е. Дяткина, Усп. хим., 37, № 5, 865 (1968). ³ H. Lemaire, J. Chem. Phys., 64, 559 (1967). ⁴ S. H. Glarum, J. H. Marshall, J. Chem. Phys., 47, 1374 (1967). ⁵ P. W. Korf, R. W. Kreilick, J. Am. Chem. Soc., 91, 6569 (1969). ⁶ А. А. Максимов, Р. О. Матевосян, В. И. Коряков, Журн. орг. хим., 3, 1650 (1967). ⁷ Р. О. Матевосян, А. А. Максимов, В. И. Коряков, там же, 3, 2057 (1967). ⁸ В. И. Коряков, В. Н. Панкратов, Тез. III Всесоюзн. совещ. по аналитической химии, Горький, 1971. ⁹ V. A. Gubanov, V. I. Koryakov et al., Chem. Phys. Letters, 4 (6) 167 (1971). ¹⁰ Ю. М. Рыжманов, Ю. В. Яблоков и др., ДАН, 164, 1073 (1965).