

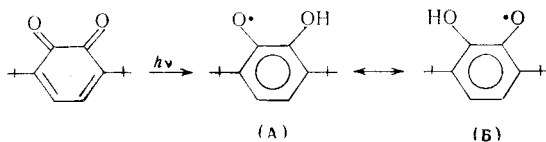
А. И. ПРОКОФЬЕВ, Н. Н. БУБНОВ, С. П. СОЛОДОВНИКОВ,
И. С. БЕЛОСТОЦКАЯ, В. В. ЕРШОВ

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА В 3,6-ДИ-ТРЕТ.-БУТИЛ-2-ОКСИФЕНОКСИЛЕ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 30 X 1972)

Анализ формы линий в спектрах э.п.р. радикалов в растворе может дать полезную информацию о внутримолекулярных перестройках этих радикалов, происходящих с частотами, сопоставимыми с константами сверхтонкого взаимодействия (с.т.в.). В спектрах э.п.р. такие переходы сопровождаются изменением ширины отдельных компонент сверхтонкой структуры, анализ которой позволяет оценивать величины частот переходов одной формы радикала в другую и энергетический барьер таких переходов. Подобные исследования выполнены на примере внутримолекулярного электронного обмена в анион-радикалах диарилметанов ⁽¹⁾, селмихинонов ⁽²⁾, некоторых катион-радикалов ⁽³⁾. Внутримолекулярный перенос водорода исследован в ряду нитроксильных радикалов ⁽⁴⁾.

В настоящей работе внутримолекулярный водородный обмен исследован на примере 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксила, полученного облучением раствора исходного соединения ультрафиолетовым светом непосредственно в резонаторе спектрометра э.п.р. ⁽⁵⁾:



Спектр э.п.р. этого радикала приведен на рис. 1а, б. В условиях быстрого перехода формы А в форму В спектр состоит из триплета (1:2:1), обусловленного взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца ($a_H = 3,92$ гс), каждая компонента которого состоит из дублета за счет протона гидроксильной группы ($a_{OH} = 1,62$ гс). При уменьшении частоты обмена между А,В-формами центральная компонента триплета сильно уширяется. Это уширение $\Delta(T_2^{-1})$ описывается выражением ⁽³⁾

$$\Delta(T_2^{-1}) = 2\pi\gamma_e^2(a_A - a_B)^2(M_A - M_B)^2/\nu_{обм},$$

где $\nu_{обм}$ — частота обмена между А,В-формами, M_A, M_B — магнитные квантовые числа полной Z-компоненты ядерного углового момента одного кольцевого протона в формах А и В, a_A и a_B — константы с.т.в. этого протона в формах А и В, γ_e — гиромагнитное отношение для электрона.

С использованием этого выражения были вычислены $\nu_{обм}$ атома водорода в различных растворителях, и из температурных зависимостей определены энергетические барьеры. Эти данные представлены в табл. 1. Как видно, максимальная частота (и минимальная энергия) перехода между А- и В-формами наблюдается в неполярных средах. С увеличением полярности растворителя и его способности к образованию водородных связей уменьшается частота обмена и растет энергетический барьер.

При этом предэкспоненциальный множитель ν_0 остается близким к величине, характерной для мономолекулярных реакций. Уменьшение частоты перехода атома водорода в спиртовых растворителях можно объяснить образованием водородной связи между молекулой спирта и атомом водорода гидроксильной группы исследуемого радикала, что увеличивает время жизни «предельной» структуры и повышает энергетический барьер перехода.

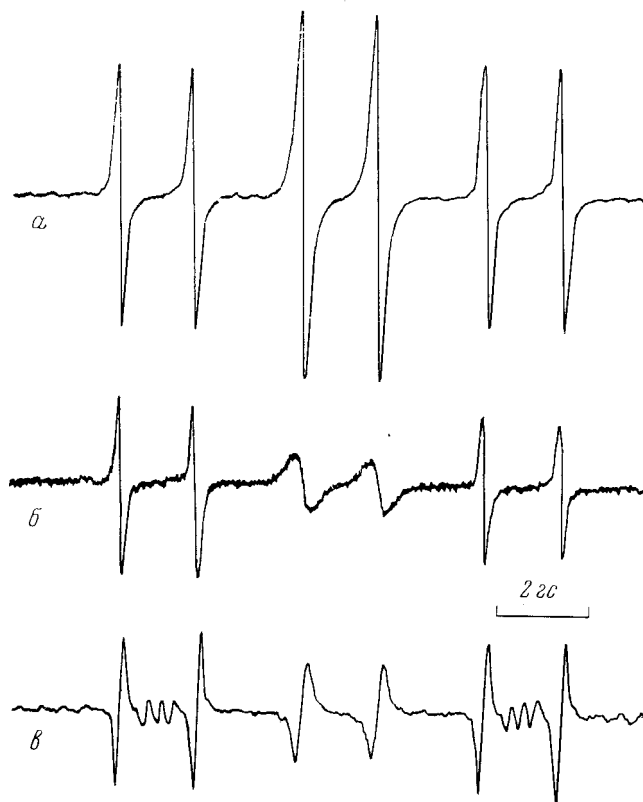


Рис. 1. Спектры э.п.р. 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксила: *a* — при 60°, толуол, *б* — при -60°, толуол, *в* — при 10° С, дейтерированный хлороформ

Облучение исходного соединения в частично или полностью дейтерированных растворителях приводит к образованию соответствующего феноксила с дейтерием в феноксильной группе, спектр э.п.р. которого (рис. 1*в*, 2*а*) представляет собой дублет ($a_H = 7,86$ Гс), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с протоном кольца (в *n*-положении к феноксильному кислороду), каждая компонента которого содержит три линии за счет дейтерия ($a_D = 0,26$ Гс). Отметим, что отношение a_H/a_D для гидроксильной группы практически совпадает с отношением констант с.т.в. для свободных атомов водорода и дейтерия.

Интересно отметить, что в семихинонном анион-радикале, полученном при восстановлении исходного хинона щелочными металлами (Li, Na, K) и электрохимически в различных растворителях, отсутствует заметное уширение центральной компоненты триплета кольцевых протонов ($a_H = 3,45$ Гс), что свидетельствует о полной симметрии распределения плотности неспаренного электрона в молекуле семихинона. Это связано, по-видимому, не с высокой скоростью перехода катиона между кислородными атомами, а с его симметричным расположением между ними, которое обус-

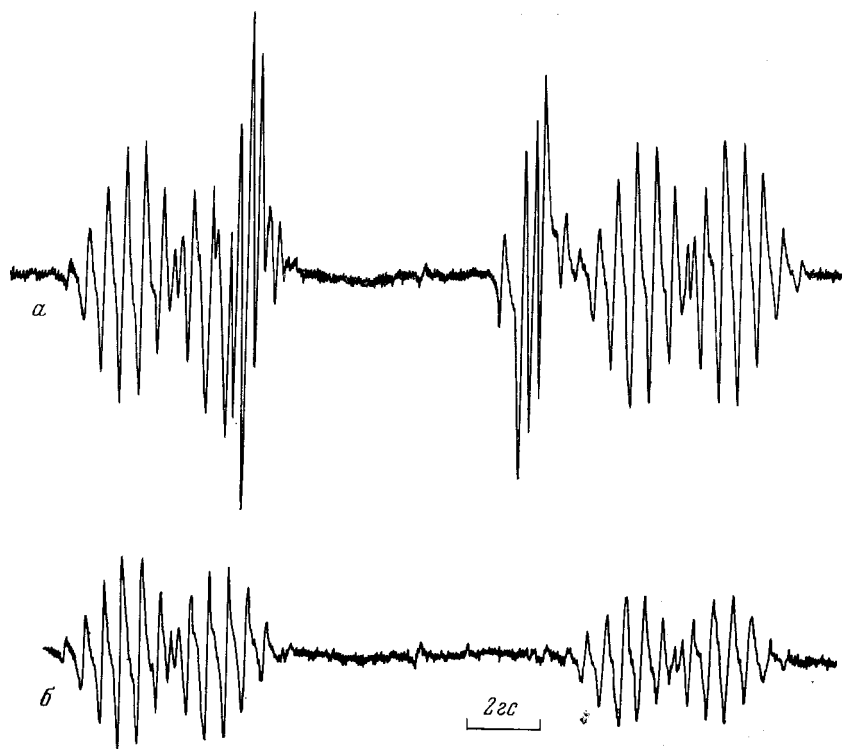


Рис. 2. Спектры э.п.р. 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксила — с дейтерием в гидроксильной группе (дублет триплетов) и радикала, образующегося в результате присоединения к исходному хинону радикалов из полностью дейтерированного метанола; под облучением, *a* — -20°C ; тот же образец без облучения, -20°C (*б*). Спектр, отвечающий дейтерированному в гидроксильную группу феноксила, исчез, виден спектр вторичного радикала

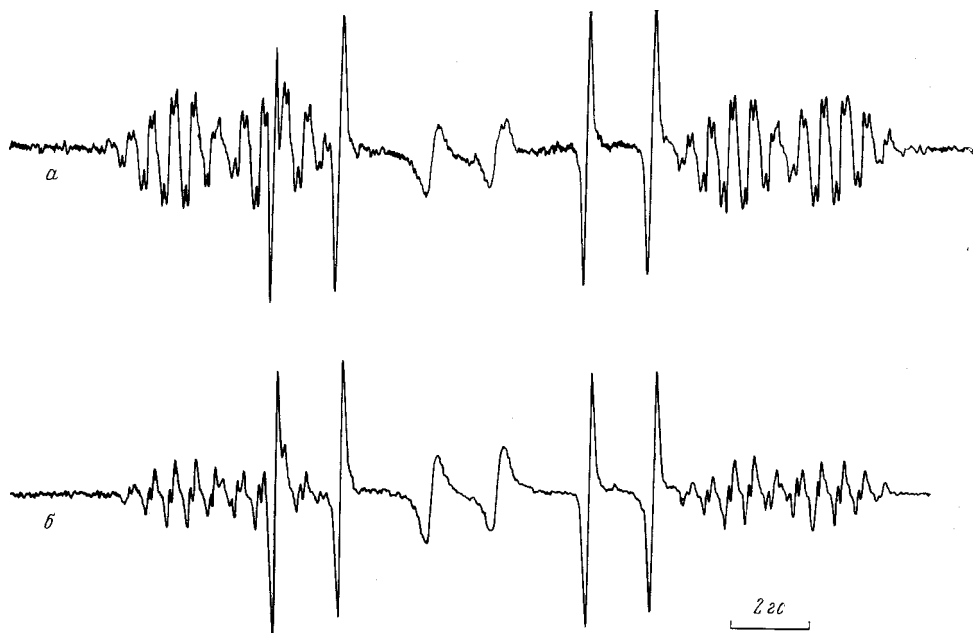


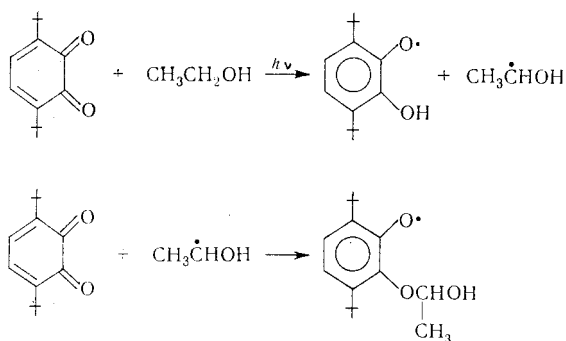
Рис. 3. Спектры э.п.р. первичного и вторичного радикалов: *a* — этанол, *б* — изопропанол (10°C)

Частоты обмена ($\nu_{\text{обм}}$ при -20°C) и энергетические барьеры перехода между А- и В-формами

Растворитель	$\nu_{\text{обм}} \cdot 10^{-9}$, сек $^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$, сек $^{-1}$	$\epsilon_{\text{акт}}$, ккал/моль	Растворитель	$\nu_{\text{обм}} \cdot 10^{-9}$, сек $^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$, сек $^{-1}$	$\epsilon_{\text{акт}}$, ккал/моль
Метанол	0,22	7,1	$5,3 \pm 0,3$	Хлороформ	0,39	2,16	$4,4 \pm 0,2$
Этанол	0,23	2,2	$4,8 \pm 0,3$	Гептан	1,28	0,33	$2,86 \pm 0,2$
Изопропанол	0,27	2,04	$4,6 \pm 0,2$	Толуол	1,28	0,33	$2,86 \pm 0,2$

ловлено не только большим радиусом катиона металла по сравнению с атомом водорода, но и наличием вокруг него сольватной оболочки.

При облучении исходного хинона в растворе спиртов помимо спектра э.п.р. исследуемого феноксила появляется другой спектр, характеризующийся большим дублетным расщеплением (рис. 2, 3). Появление этого спектра, по-видимому, связано с присоединением к исходному хинону радикала из молекул растворителя, образующегося в результате фотоокисления исходным хиноном. Так, например, в случае этанола:



При этом максимальное дублетное расщепление ($a_{\text{H}} = 14$ гс) можно отнести к кольцевому протону, находящемуся в n -положении к феноксильному кислороду, дублет ($a_{\text{H}} = 2,2$ гс) соответствует m -протону. Каждая компонента этого дублета содержит десять линий с биномиальным соотношением интенсивностей ($a_{\text{H}} = 0,5$ гс), которые могут принадлежать только o -трет-бутильной группе по отношению к феноксильному кислороду. Наличие малых расщеплений, содержащихся в каждой из десяти линий (триплет для этанола и дублет для изопропанола с $a_{\text{H}} = 0,12$ гс), зависит, по-видимому, от строения присоединяющегося к хинону радикала, как это показано на приведенной выше схеме для этанола.

Интересно отметить, что эти радикалы значительно стабильнее феноксилов, образующихся при «прилипании» атома водорода к исходному хинону (рис. 2).

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30 X 1972

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. P. Solodovnikov, M. I. Kabachnik, Tetrahedron Letters, № 19, 1941 (1972). ² T. E. Gough, P. R. Hindle, Canad. J. Chem., 49, 2442 (1971). ³ J. R. Bolton, P. D. Sullivan, Adv. Magn. Res., 4, 39 (1970). ⁴ H. G. Aurich, R. Stork, Tetrahedron Letters, № 7, 555 (1972). ⁵ T. A. Claxton, T. E. Gough, M. C. R. Symons, Trans. Farad. Soc., 62, 279 (1966). ⁶ G. K. Fraenkel, J. Phys. Chem., 71, 139 (1967).