

С. П. СОЛОДОВНИКОВ, академик М. И. КАБАЧНИК

**СПЕКТРЫ Э.П.Р. АНИОН-РАДИКАЛОВ $[Ar - X - Ar]^{-}M^{+}$
И ДИНАМИЧЕСКАЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ НЕСПАРЕННЫХ
ЭЛЕКТРОНОВ**

Большое число работ было посвящено изучению распределения плотности неспаренного электрона в системах общего строения $[Ar - X - Ar]^{-}M^{+}$, где Ar — либо ароматические радикалы, либо π -электронные функциональные группы, а $-X-$ — изолирующие мостики различной длины и строения (¹). Интерес к этим системам связан с представлением о том, что исследование распределения плотности неспаренного электрона с помощью анализа сверхтонкой структуры спектров э.п.р. может дать сведения о способности $-X-$ проводить неспаренный электрон из одного ароматического фрагмента в другой. Однако последние исследования (²⁻⁴) показали, что такое упрощенное представление о механизме передачи электрона, зависящего только от проводимости $-X-$, осложняется образованием ионных пар между анион-радикалами и катионами металла.

Как известно, образование ионных пар между анион-радикалами и катионами обуславливает целый ряд родственных явлений, которые могут быть поняты лишь при рассмотрении характера строения ионных пар. Образование ионных пар вызывает неравномерное распределение плотности неспаренного электрона в таких высоко сопряженных анион-радикалах, как семихиноны и анион-радикалы m - и n -динитросоединений, а переходы катиона между эквивалентными функциональными группами вызывает явление альтернирования ширины линии, которое служит источником информации о частотах динамических переходов катиона (^{5, 6}). Естественно ожидать, что аналогичные эффекты должны проявляться в изучаемом процессе внутримолекулярного переноса электрона.

Результаты исследований спектров э.п.р. анион-радикалов общего строения $[Ar - X - Ar]^{-}M^{+}$ (²⁻⁴) показывают, что природа растворителя и температура сильно влияют на распределение плотности неспаренного электрона и на частоты перехода электрона между ароматическими фрагментами.

На рис. 1 приведены спектры э.п.р. анион-радикалов дифенилметанкалия в 1,1-диметоксиэтаноле при -70° (ДМЭ) и в смеси ДМЭ — ТГФ (1 : 1) при -100° . Спектр на рис. 1а получен ранее (^{7, 8}) и показано, что он относится к анион-радикалу исходной молекулы (⁸). Расшифровка спектра на рис. 1а свидетельствует о том, что неспаренный электрон делокализован по всей молекуле

$$a_{орто} = a_{мета} = a_{пара} = 2,05 \text{ гс}, \quad a_{пара} = 0,9 \text{ гс.}$$

Спектр, показанный на рис. 1б, проявляет сильную зависимость от температуры. При -70° он имеет такой же вид, как и на рис. 1а, а при понижении температуры обратимо изменяется таким образом, что приобретает отчетливый квинтетный характер, присущий спектрам алкилзамещенных бензолов (¹). Анализ ширины линий в спектрах э.п.р. в смеси растворителей дает возможность оценить частоту делокализации неспаренного электрона $\nu_{обм} = 1 \cdot 10^{12} \exp(-4000/RT) \text{ сек}^{-1}$ (^{2, 3}).

На рис. 2 показаны спектры э.п.р. анион-радикалов $Ph_2Si(C_2H_5)_2^{-}K^{+}$ в ТГФ при различных температурах. При комнатной температуре спектр

представляет собой триплет квинтиплетов ($a_{пара} = 4,35$, $a_{орто} = 1,5$, $a_{мета} = 0,4$ гс) ⁽⁴⁾. Понижение температуры вызывает обратимый эффект исчезновения центральной линии. При низких температурах спектр становится эквивалентным спектру э.п.р. анион-радикала триалкилсилилбензола ⁽⁴⁾ $\nu_{обм} = 1 \cdot 10^9 \exp(-2800/RT)$ сек⁻¹.

Оба эти примера показывают, что понижение температуры вызывает такое изменение в спектрах, которое эквивалентно переходу от делокали-

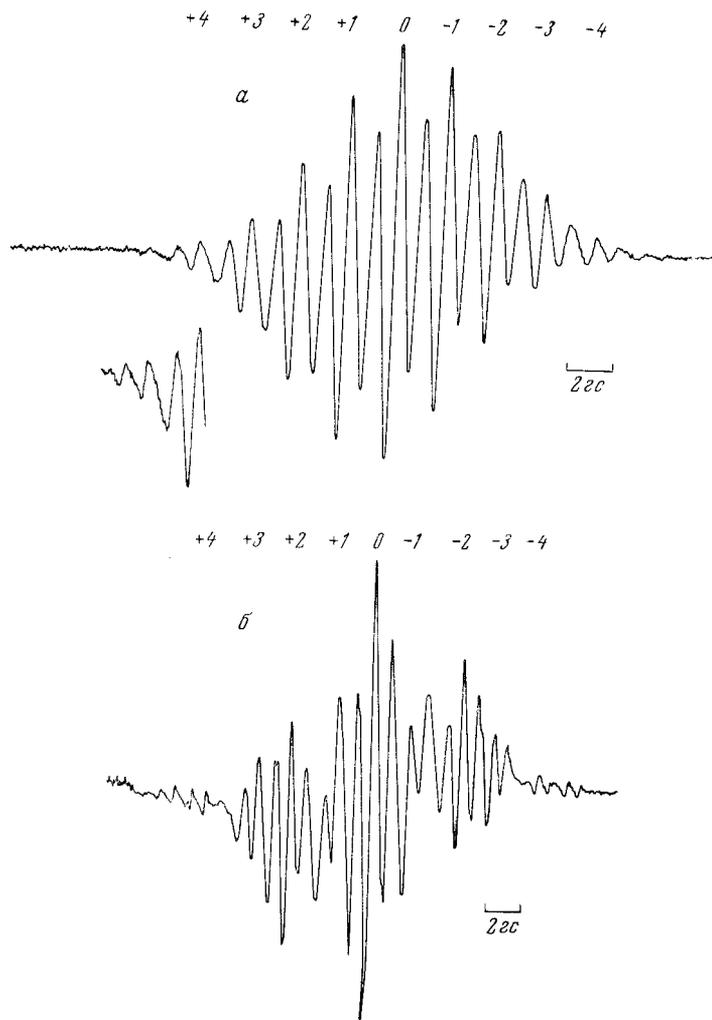


Рис. 1. Спектры э.п.р. анион-радикала дифенилметана калия в ДМЭ при -70° (а), в ДМЭ:ТГФ (1:1) при -100° (б)

зации к локализации неспаренного электрона в одном ароматическом кольце. Подобные эффекты влияния температуры и растворителя наблюдались нами на других анион-радикалах α , α' -динафтилметана, 1,2- α , α' -динафтилэтана ⁽³⁾.

В рассмотренных случаях явление обмена спектроскопически проявляется следующим образом. Обмен электрона между ароматическими фрагментами приводит к изменению энергии

$$\Delta v = \sum_{A, B} a_N \gamma_e (M_{\mu}'' - M_{\mu}')$$

где a_N — величина сверхтонкого расщепления, M_{μ}'' и M_{μ}' — Z-компоненты

ядерного спинового момента ядер μ в ароматических фрагментах А и Б, γ_e — гиромагнитное отношение электрона. Когда M_{μ}'' и M_{μ}' одинаковы, то $\Delta\nu$ равно нулю и эта линия в спектре будет не уширена обменом. В случае $\Delta\nu \gg \nu_{\text{обм}}$ будут наблюдаться узкие линии с.т.с., соответствующие взаимодействию неспаренного электрона с протонами только одного ароматического фрагмента. Если $\Delta\nu \approx \nu_{\text{обм}}$, то два перехода ($M_{\mu}'' \neq M_{\mu}'$) будут уширяться и даже исчезать. Когда $\nu_{\text{обм}} \gg \Delta\nu$, появится новая линия $\nu = \frac{1}{2} \sum_{A, B} a_N \gamma_e (M_{\mu}'' + M_{\mu}')$. Для измерения $\nu_{\text{обм}}$ удобен диапазон частот

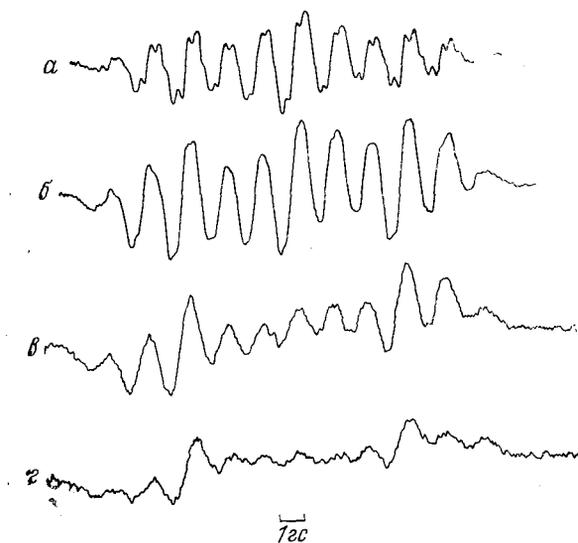


Рис. 2. Спектры э.п.р. анион-радикала дифенилдиэтилсилана калия в ТГФ при 20° (а), -40° (б), -80° (в) и -100° (г)

которая лишь формально учитывает самолокализацию неспаренного электрона в одном из ароматических фрагментов. Экспериментальные данные показывают, что строение ионной пары («контактная» ионная пара в ТГФ и диэтиловом эфире или разделенная растворителем в ДМЭ⁽¹⁵⁾) оказывает определяющее влияние на частоты обмена⁽³⁾. Если в ДМЭ частота обмена слабо зависит от температуры, что соответствует, по-видимому, близкой к нулю энергии активации этого процесса, то в смеси с ТГФ энергия активации около 4 ккал/моль. Аналогичная зависимость от состава растворителя наблюдается для реакции электронного обмена между анион-радикалом нафталина и молекулами нафталина⁽¹⁶⁾.

Как известно, реакция электронного переноса включает стадию переноса катиона металла⁽¹⁷⁾. Можно полагать, что в большинстве изученных молекул имеется небольшое обменное взаимодействие порядка $10^{-5} - 10^{-7}$ эв, необходимое для обеспечения «собственных» частот обмена в «свободном» анион-радикале порядка $10^9 - 10^7$ сек⁻¹, и лимитирующей стадией является движение катиона металла между ароматическими фрагментами⁽⁶⁾. Экспериментальные данные по частотам внутримолекулярных переходов катиона⁽⁶⁾, по частотам переходов «контактных» ионных пар в ионные пары, разделенные растворителем⁽¹⁵⁾, показывают, что эти частоты лежат в пределах $10^7 - 10^8$ сек⁻¹. Нельзя, по-видимому, исключить и такой механизм обмена, в котором катион металла служит переносчиком электрона.

Для иллюстрации выдвинутых положений интересно сопоставить распределение плотности в анион-радикалах $(n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^{\ominus}\text{R}_4\text{N}^{\oplus}$ и

$\nu_{\text{обм}} \geq \Delta\nu$, где хорошо применима теория альтернирования ширины линий⁽⁹⁾. Однако возможно определение $\nu_{\text{обм}}$ и при условии $\nu_{\text{обм}} \leq \Delta\nu$ ⁽⁶⁾.

В разобранных выше случаях⁽³⁾ понижение температуры и использование слабосольватирующих растворителей приводило к понижению частоты делокализации. Это свойство изучаемого процесса присуще и процессам межмолекулярного переноса электрона^(10, 11) и процессам внутримолекулярного переноса катиона⁽⁶⁾.

Анализ экспериментальных данных, проводившийся до сих пор^(12, 13), базировался на модели Мак-Коннела⁽¹⁴⁾,

в $\text{Ph}_2\text{CH}_2^- \text{K}^+$. По данным ⁽¹⁸⁾ в $(n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^- \text{R}_4\text{N}^+$ неспаренный электрон находится только в пределах одной нитроароматической группы. Мы также сняли спектр э.п.р. $(n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^- \text{R}_4\text{N}^+$ в тех же условиях ⁽¹⁸⁾ и получили тот же результат. Наблюдающееся различие в частотах делокализации в $\text{Ph}_2\text{CH}_2^- \text{K}^+$ и $(n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^- \text{R}_4\text{N}^+$ отчетливо свидетельствует о том, что в этом случае проводимость CH_2 не играет определяющей роли. Можно полагать, что это различие связано с тем, что в анион-радикале $(n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^- \text{R}_4\text{N}^+$ катион R_4N^+ локализуется около одной нитрогруппы, а расстояние до другой нитрогруппы значительно дальше, чем расстояние между центрами фенильных колец в Ph_2CH_2 , около которых, по-видимому, локализуется катион металла в $\text{Ph}_2\text{CH}_2^- \text{K}^+$. Возможно также, что различия связаны с сильной сольватацией отрицательного заряда нитрогруппы в анион-радикале $(n\text{-NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2^- \text{R}_4\text{N}^+$, что, как известно, сильно понижает скорость межмолекулярного обмена электрона ⁽¹⁹⁾.

Поскольку энергия кулоновского взаимодействия между анион-радикалом и катионом выше в том случае, когда отрицательный заряд локализован в одном ароматическом фрагменте, то такая локализация более выгодна, чем делокализация, хотя при этом и проигрывается некоторое небольшое обменное взаимодействие. Такое соотношение выполняется, по-видимому, для большинства изолирующих мостиков $-\text{X}-$, не обладающих $2p_z$ -орбиталями. По этой причине для наблюдения по спектрам э.п.р. полной делокализации неспаренного электрона необходима высокая частота перехода катиона металла или его симметричное расположение по отношению к ароматическим фрагментам. Симметричное расположение, по-видимому, может наблюдаться в ионных парах, разделенных молекулами растворителя.

Полученные результаты приводят нас к выводу, что данные спектров э.п.р. анион-радикалов не могут служить объективной характеристикой проводимости мостиковых групп $-\text{X}-$, поскольку характер делокализации неспаренного электрона зависит не только от внутримолекулярных взаимодействий, а в значительной степени от условий сольватации катиона, от строения ионной пары и температуры.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VIII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, Усп. хим., **39**, 1276 (1970).
- 2 S. P. Solodovnikov, M. I. Kabachnik, Tetrahedron Letters, № 19, 1944 (1972).
- 3 С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Теоретич. и эксп. хим., **8**, 518 (1972).
- 4 С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 2114.
- 5 M. C. R. Symons, J. Phys. Chem., **71**, 172 (1967). 6 E. Warhurst, A. M. Wilde, Trans. Farad. Soc., **67**, 605 (1971). 7 В. М. Казакова, Б. Н. Шапиро и др., ДАН, **165**, 1340 (1965). 8 F. Gerson, W. B. Martin, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1883 (1969). 9 G. K. Fraenkel, J. Phys. Chem., **71**, 139 (1967). 10 P. J. Zandstra, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 440 (1962). 11 N. Hirota, R. Carraway, W. Schook, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3611 (1968). 12 J. E. Harriman, A. H. Maki, J. Chem. Phys., **39**, 778 (1963). 13 D. J. Williams, J. M. Pearson, M. Levy, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5483 (1971). 14 H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **35**, 508 (1961). 15 N. Hirota, J. Phys. Chem., **71**, 131 (1967). 16 С. П. Солодовников, Р. Н. Насиров, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 450. 17 F. C. Adam, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1518 (1958). 18 Б. Н. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ЖСХ, **6**, 540 (1965). 19 P. A. Malachuk, Exchange Reactions, Viena, 1965, p. 157.