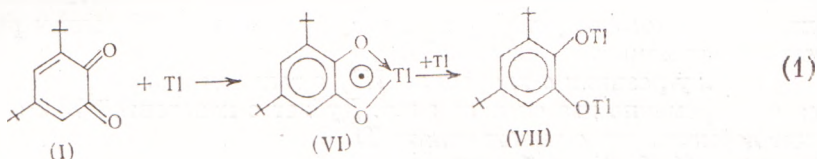


В. А. МУРАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, академик Г. А. РАЗУВАЕВ

СПЕКТРЫ Э.П.Р. *o*-СЕМИХИНОЛЯТОВ ОДНОВАЛЕНТНОГО ТАЛЛИЯ

Продукты одноэлектронного восстановления *o*-хинонов — *o*-семихиноляты щелочных металлов достаточно широко изучены методом э.п.р. (¹⁻⁴). Наблюдаемая в спектрах э.п.р. сверхтонкая структура свидетельствует о делокализации неспаренного электрона по ароматическому ядру. В слабобонизирующих сольватирующих растворителях (тетрагидрофуран, диметоксиэтан и т. п.) возможно существование контактных ионных пар, что проявляется в дополнительном расщеплении спектральных компонент на магнитных ядрах щелочных металлов (^{5, 6}). Степень переноса неспаренного электрона на металл очень мала ($a_{Me}=0,1-1,5$ э). Существенно большие величины констант с.т.с. на ядрах металла наблюдаются в том случае, если противоион способен к хелатообразованию с анион-радикалом. Эти эффекты наблюдались нами ранее при исследовании комплексов *o*-семихинонов с производными элементов III и II групп (⁷⁻⁹).

Мы обнаружили, что *o*-хиноны (I-V) (см. табл. 1) быстро и количественно реагируют с металлическим таллием при комнатной температуре в тетрагидрофуране (ТГФ). Первой стадией реакции является одноэлектронное восстановление хинона.

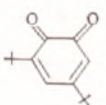
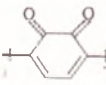
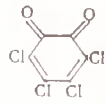
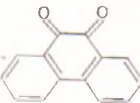
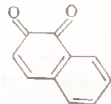


Синий семихинолят (VI) при действии избытка таллия переходит в дигаллиевое производное (VII) — труднорастворимый оранжевый порошок. Параметры спектров э.п.р. семихинолятов таллия приведены в табл. 1.

Необходимо отметить ряд особенностей спектров. Для всех семихинонов наблюдается сверхтонкое взаимодействие с магнитными изотопами таллия. Ввиду того, что два природных изотопа ²⁰³Tl (29,46%) и ²⁰⁵Tl (70,54) имеют спины равные 1/2, а магнитные моменты их различаются лишь на 1%, спектры э.п.р., обусловленные различными изотопными формами, взаимно налагаются. Величины a_{Tl} на два порядка больше обычных расщеплений в ионных парах для производных щелочных металлов, что служит доводом в пользу образования хелатного комплекса. Величины g -факторов радикалов свидетельствуют о заметном вкладе орбитального момента. Для щелочных *o*-семихинолятов характерны значения g -факторов в интервале 2,0035—2,0045. Понижение g на 0,006—0,007 обусловлено, по-видимому, примесью возбужденных состояний с неспаренным электроном, локализованным на вакантных атомных орбиталях таллия (I).

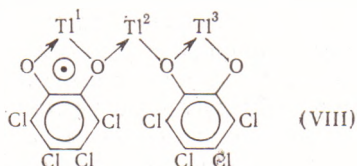
Несмотря на значительное расщепление на металле существенного перераспределения спиновой плотности в радикалах, по сравнению со щелочными семихинолятами, не наблюдается. Величины протонных констант и качественный характер э.п.р. спектров отдельных компонент таллиевого

Параметры спектров э.п.р. *o*-семихинолятов таллия(I)
 в тетрагидрофуране

№	Исходный хинон	Число ком- понент с.т.с.	a_{Tl^1} , э	a_{H} , э	$g_{изо} (\pm 0,0005)$
I		2×2	62,0	3,2	1,9973
II		2×3	58,2	3,3	1,9975
III		2 3×2	73,2 92,0 (триплет) 10,0 (дублет)	—	2,0030
IV		2×5	47,7	1,6 4,2 (дублет) 1,4 (триплет)	1,9976
V		2×2×3	52,0		1,994

дублета близки к литературным данным для соответствующих анион-радикалов. Некоторое уширение линий объясняется небольшим различием в магнитных моментах изотопов Tl.

По ходу реакции *o*-хлоранила (III) с таллием в растворе регистрируются одновременно два сигнала э.п.р. Дублет с константой 73,2 э принадлежит нормальному *o*-семихиноляту Tl. Второй менее интенсивный сигнал — триплет (1:2:1) дублетов может быть обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с тремя ядрами таллия, из которых два эквивалентны. В качестве гипотезы можно предположить существование комплекса семихинолята с диталлиевым производным следующей структуры:



Делокализация неспаренного электрона в ассоциате по двум хлоранильным фрагментам должна приводить к химической эквивалентности атомов таллия 1 и 3. К сожалению, малая стабильность парамагнитных частиц в этой системе затрудняет детальное исследование. В случае других хинонов подобные аномалии спектроскопически не обнаружены.

Ввиду повышенной стабильности семихинонов, содержащих трет.-бутильные группы (¹⁰), была предпринята попытка синтеза *o*-семихинолята (VI) из хинона (I). Для этой цели к суспензии диталлиевого производного (VI) в ТГФ был добавлен раствор хинона в соответствии со стехио-



Образовавшийся интенсивно синий раствор со временем приобретает зеленый оттенок, из него выпадают темно-зеленые кристаллы. Кристаллы достаточно стабильны и могут храниться длительное время при комнатной температуре без доступа воздуха. В твердом состоянии вещество диамагнитно. Растворение в органических растворителях приводит к парамагнитным растворам, в которых наблюдается лишь один сигнал радикала VI. Ограниченная растворимость продукта даже в сольватирующих растворителях является следствием межмолекулярной ассоциации в кристаллическом состоянии. Элементный анализ соответствует комплексу семихинолята (VI) с диталлиевым производным (VII) (1 : 1).

Найдено %: C 31,58; H 3,85; Tl 57,94
 $C_{28}H_{40}Tl_3O_4$. Вычислено %: C 31,94; H 3,80; Tl 58,18

Из-за отсутствия парамагнетизма у кристаллического комплекса можно ожидать, что он по крайней мере димерен. Образование ассоциатов характерно для химии одновалентного таллия (11). Несмотря на ассоциацию, можно получать растворы мономерного семихинона, легко анализируемые методом э.п.р. не только в полярных средах, но и в углеводородах (бензол, толуол). Этот факт служит дополнительным подтверждением ковалентной структуры семихинона, так как ионно построенные производные щелочных металлов в углеводородах не растворяются.

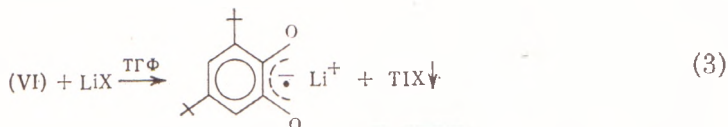
Выделенное нами диталлиевое производное представляет собой трудно-растворимый оранжевый порошок, весьма легко окисляющийся на воздухе. Результаты элементного анализа соответствуют соединению VII.

Найдено %: C 26,22; H 3,00; Tl 64,71
 $C_{14}H_{20}Tl_2O_2$. Вычислено %: C 26,75; H 3,18; Tl 64,97

Окисление суспензии VII в ТГФ кислородом приводит к исходному хинону, промежуточно образуется семихинон (VI).

Особенности с.т.с. спектра э.п.р. VI (большая константа на Tl) делают семихинолят таллия удобным объектом для изучения различных обменных реакций методом э.п.р., так как спектры образующихся парамагнитных частиц, как правило, не накладываются на спектр исходного радикала.

Семихинон (VI) быстро и количественно реагирует с галогенидами лития по схеме

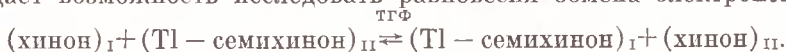


Столь же легко из соединений VI и VII таллий осаждается циклопентадиеном в виде $(C_2H_5)_3Tl$.

Как диталлиевое производное, так и VI при комнатной температуре реагирует с трифенилхлорметаном. Реакция сопровождается одноэлектронным переносом



Существенное различие в протяженности спектров семихинолятов I-V дает возможность исследовать равновесия обмена электроном типа



Таким способом был получен ряд, в котором каждый предыдущий хинон вытесняет последующий из семихинона:



Общая последовательность ряда находится в соответствии с величинами окислительно-восстановительных потенциалов для водных растворов (¹²).

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
30 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Hoskins, J. Chem. Phys., v. 23, 1975 (1955). ² G. Vincow, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., v. 34, 1333 (1961). ³ R. Dehl, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., с. 41, 1455 (1964). ⁴ I. A. Pederson, J. Chem. Soc. Perkin II, v. 4, 424 (1973). ⁵ E. A. C. Lucken, J. Chem. Soc., 1964, 4234. ⁶ А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 199. ⁷ Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев, Е. С. Климов, ДАН, т. 201, 624 (1971). ⁸ Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, ДАН, т. 202, 827, (1972). ⁹ G. A. Abakumov, E. N. Gladyshev et al., J. Organometal. Chem, v. 64, 327 (1974). ¹⁰ E. Muller, F. Gunter et al., Lieb. Ann. Chem., v. 688, 134 (1965). ¹¹ A. G. Lee, Coord. Chem. Rev., v. 8, 290 (1973). ¹² Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. 2, М., 1966, стр. 403.