

УДК 547+543.27+567.4+546.683.1+541.12.038.2

ХИМИЯ

Г. А. АБАКУМОВ, В. А. МУРАЕВ

**ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА СПЕКТРЫ Э.П.Р.  
О-СЕМИХИНОЛЯТОВ Tl(I)**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 5 V 1974)

Исследуя параметры спектров э.п.р. *o*-семихинолятов Tl(I) (I) (1) в различных растворителях, мы обнаружили чрезвычайную зависимость их от донорных свойств последних. В первую очередь это относится к величине константы с.т.в. с ядрами изотопов <sup>203</sup>Tl и <sup>205</sup>Tl. Диапазон изменений  $a_{Tl}$  составляет более 120 э., что по существу является беспрецедентным фактом в спектроскопии э.п.р. органических радикалов. Величины констант для различных *o*-хинонов приведены в табл. 1. Для установления зависимости между донорными свойствами растворителей и величиной  $a_{Tl}$  мы восполь-

Таблица 1

Константы расщепления ( $a_{Tl}$ , э) на ядре атома Tl в различных растворителях

№№ п.п.	Растворитель			
		(I)	(II)	(III)
1	Тетраметилэтилендиамин	146,8	145,0	99,7
2	Пиперидин	118,7	107,9	87,6
3	Тетраметилметилендиамин	100,4	94,3	71,4
4	Триэтиламин	99,1	96,4	74,0
5	Пиридин	91,1	86,7	75,5
6	N-метилморфолин	90,4	81,5	64,7
7	Диметилсульфоксид	86,7	—	—
8	Гексаметапол	78,2	89,1	62,7
9	Диметилформамид	64,1	66,7	51,5
10	Диметоксиэтан	63,4	63,2	47,8
11	Тetraгидрофуран	61,9	58,3	47,7
12	Диоксан	61,7	55,8	46,6
13	Ацетон	56,2	55,2	44,8
14	Диэтиловый эфир	55,8	54,0	43,3
15	Этилацетат	53,7	53,6	42,1
16	N,N-диметиланилин	53,7	51,6	42,3
17	Ацетонитрил	50,9	51,9	43,0
18	Диметилсульфат	44,2	—	—
19	Бензол	44,0	40,8	35,1
20	Дихлорэтан	41,9	44,2	34,0
21	<i>n</i> -Бутилхлорид	37,0	40,6	30,1
22	Хлороформ	35,8	37,3	25,5
23	Четыреххлористый углерод	31,3	30,4	—
24	Тетрахлорэтилен	31,1	42,5	24,2
25	Гексан	25,3	24,4	—
26	Гексафторбензол	23,6	25,8	18,8

зовались шкалой донорных чисел  $SN_{SbCl_5}$  (2) и шкалой факторов основности (3, 4). Анализ показал, что факторы основности лучше коррелируют с константами  $a_{T1}$  в нашей системе. На рис. 1 приведен график зависимости  $\lg a_{T1}$  в семихиноне (I) от факторов основности растворителей; наблюдается отчетливая линейная корреляция. Необходимо обратить внимание на следующие моменты: 1) пространственные затруднения при комплексообразовании будут определяться в значительной мере выбором модельного объекта. Поэтому для трех исследованных семихинонов наблюдаются некоторые различия в порядке расположения растворителей по основности, хотя во всех случаях корреляция удовлетворительна; 2) диапазон изменения донорной способности приведенных растворителей столь велик, что единой шкалы, охватывающей весь ряд, литературе не известно. Это

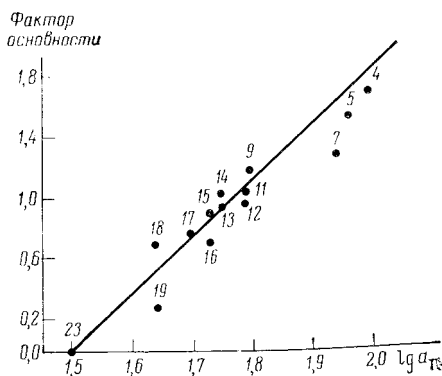


Рис. 1

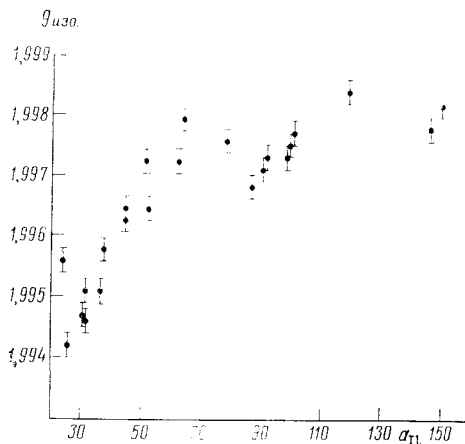


Рис. 2

Рис. 1. Связь константы с.т.в. с основностью растворителей. Цифры на графике соответствуют номеру растворителя в табл. 1

Рис. 2. Соотношение между  $g$ -фактором и константой  $a_{T1}$  для I в различных растворителях

затрудняет построение корреляционных зависимостей, но, с другой стороны, наводит на мысль о возможности определения донорности по величинам констант с.т.в.; 3) корреляция констант именно с «факторами основности» в системе, где отсутствуют протоны, лишней раз подтверждает известную условность в разделении понятий донорность и основность.

Для  $g$ -факторов также наблюдается тенденция к увеличению по мере роста донорной способности растворителей. На рис. 2 эта тенденция отражена в виде зависимости  $g_{iso}$  от  $a_{T1}$ ; экспериментальные значения относятся как к чистым растворителям, так и к бинарным смесям.

Изменению параметров спектров э.п.р. при сольватации и координации посвящено довольно много исследований. Основные объекты — стабильные радикалы, содержащие гетероатомы (5-9) и полн-радикалы (10-13). В большинстве случаев сольватация приводит к перераспределению спиновой плотности в  $\pi$ -системе, так как за счет координации растворителя у гетероатома происходит изменение кулоновского интеграла (13). Это перераспределение приводит к изменению констант с.т.с. Влияние сольватации на  $g$ -фактор обусловлено изменением энергии свободных электронных пар гетероатомов при сольватации (5, 6).

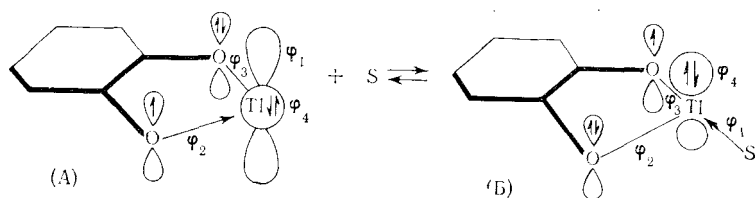
Таким образом, в сольватирующих растворителях имеет место равновесие



Несмотря на то, что константы с.т.с. для  $R^{\cdot}$  и  $R^{\cdot}nS$  различаются, обычно наблюдают один сигнал э.п.р., так как время жизни сольватированной формы значительно меньше, чем  $(a_{R^{\cdot}nS} - a_R)^{-1}$ . Однако, если разность констант становится достаточно большой, ситуация меняется на противоположную и возможно одновременное наблюдение двух сигналов — сольватированного и несольватированного радикалов. Так, мы обнаружили, что в бензоле, содержащем 0,5% тетраметилэтилендиамина, наблюдается суперпозиция двух спектров с константами 155 и 44 э соответственно.

Исследование констант с.т.с. радикалов в смесях двух растворителей, сольватирующего и несольватирующего, дает возможность определить координационное число сольватации  $n$ , константу равновесия (1) и теплоту сольватации (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>). Используя гексан в качестве растворителя, не способного к специфической сольватации, мы исследовали равновесие сольватации семихинона (I) пиридином, бензолом и ТГФ (см. табл. 1). Координационное число  $n$  в (1) оказалось равным 1. Константы равновесия при 20° С равны  $2,9 \cdot 10^{-20}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-21}$  и  $7,7 \cdot 10^{-21}$  см<sup>3</sup> соответственно.

Вопрос о причине роста  $a_{Tl}$  при сольватации непосредственно связан со строением радикала и механизмом переноса спиновой плотности на таллий. Анион-радикалы *o*-семихинонов являются  $\pi$ -электронными радикалами. Как явствует из эксперимента (<sup>4</sup>), введение  $Tl^+$  в радикал не меняет заметно спиновой плотности в органическом кольце. Более того, при вариациях растворителей, несмотря на большие изменения  $a_{Tl}$  (в 6–7 раз) протонные константы существенно не меняются. Следовательно, радикальный комплекс при любых условиях остается  $\pi$ -радикалом; степень переноса спиновой плотности на таллий мала (не более нескольких процентов); изменения  $a_{Tl}$  при сольватации обусловлены изменением геометрии орбиталей у  $Tl$  в сольвате, что приводит к вариации вкладов *s*- и *p*-состояний в атомных орбиталях, ответственных за сверхтонкое взаимодействие.



Если принять, что орбитали  $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ,  $\phi_3$ , в (А) образованы из  $6p_z$ ,  $6p_y$ ,  $6p_x$  а.о. таллия, то возможны два механизма переноса спиновой плотности на  $Tl$ : спиновая поляризация орбиталей  $\phi_2$  и  $\phi_3$  неспаренным электроном на *p*-орбиталях атомов кислорода;  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие  $p_z$ -орбиталей кислорода и  $\phi_1$ . И в том и другом случае непосредственное появление спиновой плотности на ядре обусловлено поляризацией орбиталей. Оценка отдельных вкладов и их знаков затруднительна. При координации *s* (структура (Б)) происходит гибридизация орбиталей. Сильно поляризуемая  $6s$ -орбиталь приобретает частичный *p*-характер, теряя при этом сферическую симметрию. При этом интеграл перекрывания  $p_z$ -орбиталей кислорода и  $\phi_4$  становится отличным от нуля. Появление неспаренного электрона на  $\phi_4$ , имеющий очень большую примесь *s*-состояния приводит к появлению дополнительного большого вклада в сверхтонкое взаимодействие. Возможно, частичная доля *p*-состояния есть в  $\phi_4$  и в несольватированной форме. Сольватация лишь увеличивает ее. Рост  $a_{Tl}$  с ростом основности растворителя связан при этом с двумя факторами — увеличением концентрации сольватированной формы и увеличением *p*-характера  $\phi_4$  с ростом прочности сольватного комплекса.

Изменение *g*-факторов в процессе координации можно качественно объяснить, если принять, что основной отрицательный вклад в  $\Delta g$  обусловлен

возбуждением неспаренного электрона на вакантную орбиталь  $\varphi_1$ , в структуре (А). При образовании комплекса появляется вышележащая  $\sigma$ -анти-связывающая орбиталь  $\varphi_1^*$  энергия возбуждения растет и  $g$ -фактор приближается к свободнорадикальному значению.

Институт химии  
Академии наук СССР  
Горький

Поступило  
19 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Мураев, Г. А. Абакумов, Г. А. Разуваев, ДАН, т. 217, № 5 (1974).  
<sup>2</sup> В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, М., 1974, стр. 29. <sup>3</sup> А. В. Иогансен, Теоретич. и эксп. хим., № 7, 302 (1971). <sup>4</sup> А. В. Иогансен, там же, стр. 312. <sup>5</sup> А. Л. Бучаченко, ДАН, т. 158, 932 (1964). <sup>6</sup> А. Л. Бучаченко, О. П. Ткачева, ЖСХ, т. 6, 32 (1965). <sup>7</sup> K. Scheffler, H. Stegman, Zs. phys. Chem., v. 44, 353 (1965). <sup>8</sup> Ю. М. Рыжманов, А. А. Егорова, ДАН, т. 191, 148 (1970). <sup>9</sup> T. B. Eames, B. M. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 314 (1971). <sup>10</sup> J. Q. Chambers, T. Layloff, R. N. Adams, J. Phys. Chem., v. 68, 661 (1964). <sup>11</sup> P. Ludwig, T. Layloff, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 4568 (1964). <sup>12</sup> J. Pannel, Mol. Phys., v. 7, 317 (1963). <sup>13</sup> J. Gendel, J. Freed, G. Fraenkel, J. Chem. Phys., v. 37, 2832 (1962).