

УДК 538.113:542.85:542.87:541.515+547.558.1

ХИМИЯ

А. В. ИЛЬЯСОВ, Я. А. ЛЕВИН, А. А. ВАФИНА, И. П. ГОЗМАН,
А. Ш. МУХТАРОВ, член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

О СПЕКТРЕ Э.П.Р. α,α -ДИФЕНИЛ- β -ДИЭТИЛФОСФОНГИДРАЗИЛА

Строение и свойства гидразильных свободных радикалов
$$\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ N-\dot{N}-R_3 \\ \diagup \\ R_2 \end{matrix}$$
 характер распределения спиновой плотности в них и

влияние заместителей на магнитные параметры этих радикалов изучены достаточно подробно (1-4). Однако лишь несколько работ посвящены элементсодержащим гидразидам (5-8). В (5, 6) описаны фосфонгидразильные радикалы, полученные окислением двуокисью свинца растворов гидразинов типа $Ph_2N-NH-P(O)A_2$, где $A=OEt, OPh, Ph$. Во всех изученных растворах наблюдались практически одинаковые спектры э.п.р., состоящие из 5 линий. Характерной особенностью спектров, приписываемых фосфонгидразидам, являлось заметное уменьшение по сравнению с другими гидразильными радикалами констант с.т.с. от ядер атомов азота: $a_{\alpha,\beta}^N=5,7-5,9$ э, $a_{\alpha}^N+a_{\beta}^N=10,6-11,4$ э (для ДФПГ $a_{\alpha}^N+a_{\beta}^N=17,2$ э) и отсутствие расщеплений от ядра атома фосфора. Аналогичная картина наблюдалась также и для радикалов, полученных при окислении тиофосфонгидразинов (7). Так как значения a^P в фосфорсодержащих свободных радикалах, в том числе в радикалах с α -положением фосфора по отношению к радикальному центру, обычно очень высоки (8), последнее обстоятельство представляется достаточно странным. Отсутствие расщепления от ядра P^{31} в фосфонгидразидах объясняли предположением о малой примеси 3s-орбитали неспаренного электрона на атоме фосфора (5-7), что, однако, представляет недостаточно убедительным. Более естественным объяснением этой аномалии нам кажется то, что фиксированные спектры э.п.р. неправильно относили к фосфонгидразидам $Ph_2N-NH-P(O)A_2$ (I), тем более, что в работе (6) показано, что окисление фосфонгидразинов двуокисью свинца протекает через ряд стадий, в которых образуются различные свободные радикалы. (Однако и в спектрах э.п.р., которые авторы этой работы отнесли к фосфонгидразидам I, с.т.с. от P^{31} не наблюдалось.) В связи с этими аномалиями и противоречиями мы вернулись к вопросу о спектре э.п.р. фосфонгидразида $Ph_2N-NH-P(O)(OEt)_2$ (Ia). В надежде получить спектр истинного Ia мы использовали более чистый (кристаллический) образец исходного гидразина (IIa) и применили разработанные нами (10) более мягкие, чем действие PbO_2 , методы окисления.

Окисление гидразина IIa проводили в растворах бензола, ацетонитрила, диметилформамида или их смесях непосредственно в резонаторе спектрометра облучением ртутной лампой ДРШ-500 вакуумированных растворов в присутствии перекиси дитрет.-бутила или без нее в кварцевой ампуле или электрохимическим окислением диметилформамидных растворов в присутствии пиридина (10) в ячейке, описанной в работе (11); в качестве фоновой соли использовали Et_4NJ . Проводилось также окисление PbO_2 . Спектры э.п.р. полученных свободных радикалов записывались на радиоспектрометре ER-9 (К. Цейс, ГДР) в интервале температур 230-300° К.

Кристаллический α,α -дифенил- β -диэтилфосфонгидразин (IIa) был получен следующим образом. По 0,05 моля дифенилгидразина и триэтилхлорфосфата в 15 мл диэтилового эфира рефлексировали 5 час., выпавшую соль отфильтровывали, фильтрат несколько раз промывали водой, сушили $MgSO_4$, эфир удаляли и кристаллический осадок дважды переосаждали из спирта в воду. Выход IIa 82%; т. пл. 106–107°. Элементный анализ соответствует вычисленному.

Фотохимическое или электрохимическое окисление фосфонгидразина IIa приводит к появлению одного и того же спектра э.п.р. (рис. 1). Наилучшее разрешение спектра наблюдалось в смеси бензол-ацетонитрил

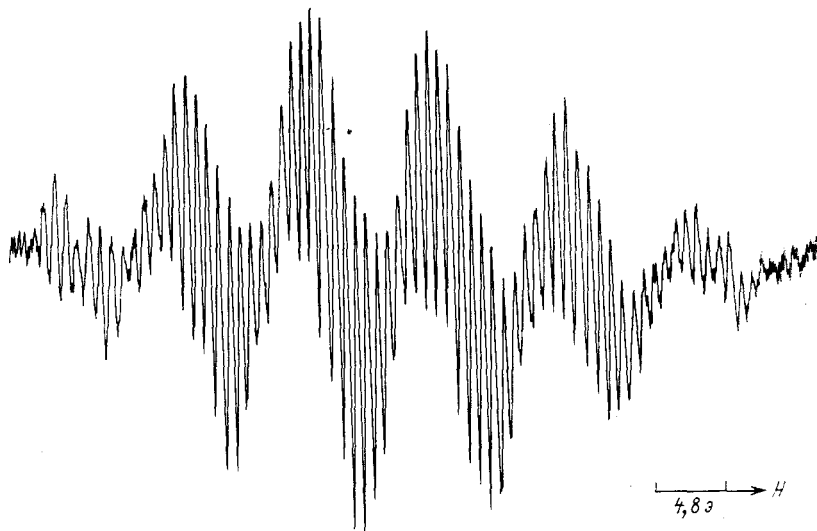


Рис. 1. Спектр э.п.р. α,α -дифенил- β -диэтилфосфонгидразила, полученного у.-ф. облучением раствора гидразина IIa (10^{-2} мол/л, растворитель бензол — ацетонитрил 4 : 1, 283° К)

(4 : 1) при 5–10° С. Характер спектра не изменяется и при комнатной температуре. Образующийся свободный радикал недостаточно устойчив — при прекращении облучения или электролиза спектр исчезает. При длительном облучении или окислении посредством PbO_2 возникают вторичные парамагнитные продукты, спектры э.п.р. которых совпадают с описанными в работах (⁶, ⁷). При кратковременном действии PbO_2 удается зафиксировать спектр, соответствующий изображенному на рис. 1, но состоящий только из 6 основных линий без дополнительных расщеплений. Спектр на рис. 1 как по характеру, так и по величинам расщеплений совершенно отличен от ранее приведенных спектров продуктов окисления фосфонгидразина IIa. Шесть основных линий с.т.с., очевидно, обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с двумя ядрами азота и атомом фосфора. Дальнейшее расщепление вызвано протонами двух фенилов. Из анализа с.т.с. найдено, что $a^p=9,9$ э, $a_\beta^N=8,5$, $a_\alpha^N=7,0$, $a_n^H=2,5$, $a_o^H \approx 1,3$, $a_m^H=0,78$, $\delta H=0,3$ э. Как видно, величина сверхтонкого расщепления от ядер азота остается приблизительно такой же, как и для других гидразильных радикалов (¹⁻⁴). Полученные величины с.т.с. протонов фенилов также близки к значениям ДФПГ и его аналогов (³, ⁴). Таким образом, спектр э.п.р. продукта окисления фосфонгидразина IIa, полученный в наших опытах, достаточно уверенно может быть интерпретирован как принадлежащий искомому фосфонгидразилу Ia.

Очевидно, замещение в β -части молекулы не влияет заметно на распределение спиновой плотности на фенилах. Отметим, что приведенные

значения констант с.т.с. для орто-протонов являются усредненными. Вероятно, орто-протоны не эквивалентны из-за заторможенного вращения фенилов вокруг С—N-связи. Однако определение истинных величин сверхтонкого расщепления затруднительно.

Спектр э.п.р. замороженного (застеклованного) раствора фосфонгидразила Ia в целом аналогичен описанным анизотропным спектрам ДФПГ и его аналогов (¹), но с небольшим дублетным расщеплением от ядра фосфора. Из анализа спектра вытекает, что сверхтонкое взаимодействие с ядром P³¹ практически изотропно. Это свидетельствует о том, что спиновая плотность на атоме фосфора имеет в основном s-характер. Для объяснения величины наблюдаемой константы с.т.с. от ядра атома фосфора a^p достаточно, чтобы в 3s-орбитали находилось не более 0,003 части плотности неспаренного электрона.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в фосфонгидразиле Ia имеет место взаимодействие неспаренного электрона с ядром фосфора. Очевидно, что противоположное заключение, сделанное в работах (⁵, ⁶), основывалось на неправильном отнесении к этому гидразилу наблюдавшихся ранее спектров э.п.р. продуктов окисления гидразина IIa двуокисью свинца.

Нами было проведено также окисление раствора тиофосфонгидразина Ph₂N—NH—P(S)(OEt)₂ в условиях, аналогичных окислению II а. Наблюдаемый при этом спектр э.п.р. состоит из 5 линий с.т.с. с расщеплением ~8,5 э, которые далее расщепляются на 10—12 линий с константой ~0,7 э. Наблюдаемую картину с.т.с. можно объяснить взаимодействием неспаренного электрона с двумя ядрами азота и протонами двух фенильных колец. Сверхтонкого расщепления от ядра фосфора не наблюдается. Полученный спектр по своим параметрам совпадает со спектром э.п.р. катион-радикала тетрафенилгидразина [Ph₂N—NPh₂]⁺ (¹²). Поэтому можно думать, что при облучении происходит разрыв связи N—N в исходной гидразиновой структуре, образуются дифенилазотные радикалы, которые димеризуются в тетрафенилгидразин. Окисление последнего под действием света дает катион-радикал. В пользу этой схемы свидетельствует то, что при действии PbO₂ на тиофосфонгидразин и фосфонгидразин Ia в определенных условиях удается фиксировать спектр э.п.р. окиси дифенилазота.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
16 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, 1973. ² А. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Radicals, N. Y., 1968. ³ V. A. Gubanov, V. I. Koryakov, A. K. Chirkov, J. Mag. Res., v. 11, 326 (1973). ⁴ N. S. Dalal, D. E. Kennedy, C. A. McDowell, J. Chem. Phys., v. 59, 3404 (1973). ⁵ А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валигова и др., ДАН, т. 147, 839 (1962). ⁶ Ф. Г. Валигова, Ю. М. Рыжманов, Н. Г. Тазетдинова, ЖОХ, т. 43, 1491 (1973). ⁷ Ф. Г. Валигова, Ю. М. Рыжманов, ДАН, т. 170, 1124 (1966). ⁸ R. West, B. Bichlmeir, J. Am. Chem. Soc., v. 95, 7897 (1973). ⁹ A. L. J. Beckwith, Austr. J. Chem., v. 25, 1887 (1972). ¹⁰ А. В. Ильясов, Я. А. Левин, А. А. Вафина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 10. ¹¹ А. В. Ильясов, Ю. М. Каргин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 932. ¹² F. A. Neugebauer, Chem. Ber., v. 105, 2058 (1972).