

УДК 541.515

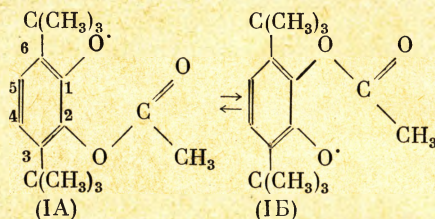
ХИМИЯ

А. И. ПРОКОФЬЕВ, Н. А. МАЛЫШЕВА, Н. Н. БУБНОВ,
С. П. СОЛОДОВНИКОВ, И. С. БЕЛОСТОЦКАЯ, В. В. ЕРШОВ,
академик М. И. КАБАЧНИК

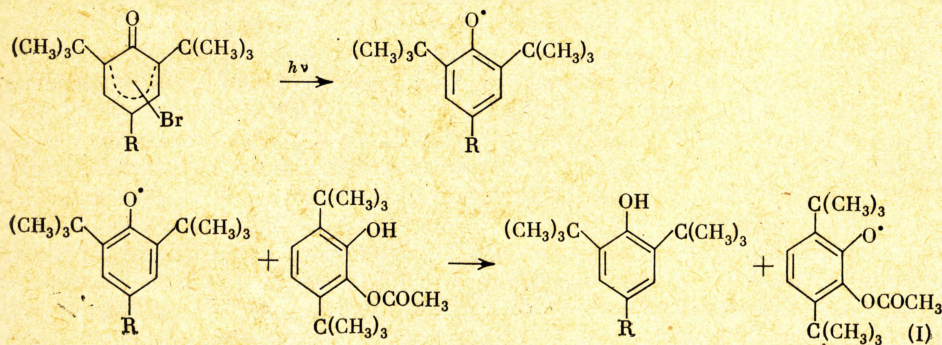
АЦИЛОТРОПИЯ 3,6-ДИ-ТРЕТ.-БУТИЛ-2-АЦЕТОКСИФЕНОКСИЛА

Обратимые внутримолекулярные перегруппировки в органических соединениях успешно изучаются я.м.р. спектроскопией (¹). Использование этого метода позволило количественно исследовать явление кето-енольной таутомерии (²), внутримолекулярной миграции органических фрагментов в производных β-дикетон^{ов} (³, ⁴) и других соединениях аналогичного типа (⁵). Успех в решении указанных проблем обусловлен специфическими уширениями линий я.м.р., анализ которых позволяет получить количественные характеристики наблюдаемых переходов. В э.п.р. спектроскопии исследования такого типа выполнены на примере внутримолекулярной миграции катионов щелочных металлов в ионных парах анион-радикалов (⁶⁻⁸). Практически отсутствуют данные по исследованию внутримолекулярной миграции органических фрагментов в свободных радикалах, полученные на основе анализа динамических эффектов в спектрах э.п.р. Ранее нами показано, что миграция атома водорода (дейтерия) в 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксиле приводит к уширению линий в спектрах э.п.р. этого радикала, анализ которого позволил определить кинетические параметры миграции (⁹, ¹⁰).

В настоящей работе методом э.п.р. исследована внутримолекулярная миграция ацетильной группы в 3,6-ди-трет.-бутил-2-ацетоксифеноксиле (I)



Радикал (I) получен окислением исходного фенола двуокисью свинца в растворе бензола в вакууме. Его можно получить также при фотохимическом разложении хинобромистых соединений в присутствии избытка исходного фенола. Схема реакции при этом выглядит следующим образом:



Спектр э.п.р. радикала (I) представлен на рис. 1а. Дублет ($a_H = -10,2$ э) обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с кольцевыми протонами в положении 4 (нумерация атомов приведена выше на структуре 1А). Каждая компонента этого дублета расщеплена на две линии ($a_H = +1,95$ э) за счет протона в положении 5. Указанная трактовка спектра полностью соответствует характерному для феноксильных радикалов распределению плотности неспаренного электрона (^{11, 12}), согласно

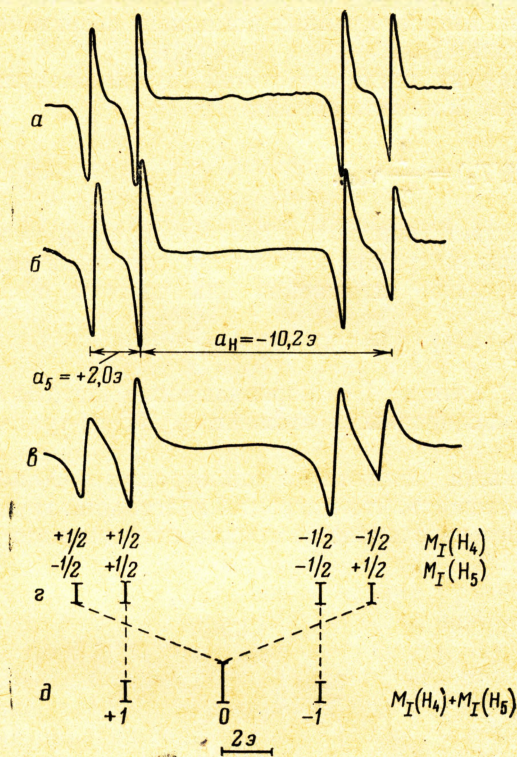


Рис. 1

Рис. 1 Спектры э.п.р. 3,6-дигрет-бутил-2-ацетоксифеноксиды при разных температурах: а — 80, б — 100, в — 120° С. Растворитель — бензол. Схематическое изображение спектров э.п.р. радикала: в — медленный обмен, д — быстрый обмен

Рис. 2. Аррениусовская зависимость частоты внутримолекулярной миграции ацетильной группы в 3,6-дигрет-бутил-2-ацетоксифеноксиде от температуры

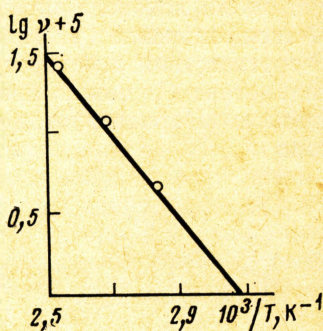


Рис. 2

которому в пара-положении феноксильного кольца наблюдается значительная положительная спиновая плотность и сверхтонкое взаимодействие составляет от -8 до -10 э. В мета-положении (положение 5) спиновая плотность отрицательная и сверхтонкое взаимодействие составляет от $0,5$ до $2,2$ э.

С повышением температуры (до $+120^\circ\text{C}$) в спектре э.п.р. радикала (I) наблюдается отчетливое уширение крайних компонент сверхтонкой структуры (рис. 1а—в), которое обусловлено миграцией ацетильной группы между кислородными атомами. Следует отметить, что уширяемые линии не смещаются, т. е. реализуется условие (¹³) медленного обмена

$$\nu_{\text{обм}} \ll \gamma_e \Delta a,$$

где $\nu_{\text{обм}}$ — частота внутримолекулярной миграции, γ_e — гиромагнитное отношение электрона, Δa — расстояние между обменивающимися линиями в эрстедах. В условиях быстрого обмена

$$\nu_{\text{обм}} \gg \gamma_e \Delta a,$$

который не достигается в наших экспериментах, спектр э.п.р. радикала (I) должен представлять собой триплет за счет взаимодействия неспаренного электрона с «эквивалентными» кольцевыми протонами, причем константа

сверхтонкого взаимодействия составляет $a_H = (a_H^4 + a_H^5)/2 = -4,1$ э (см. рис. 1*б*). Таким образом, как видно из рис. 1*а, б*, линии спектра, соответствующего медленному обмену, с суммарными проекциями ядерных спинов $M_I(+1/2, +1/2)$ и $M_I(-1/2, -1/2)$ практически не меняют своего положения, а линии с $M_I(+1/2, -1/2)$ и $M_I(-1/2, +1/2)$ должны перейти в линию с $M_I(0)$ спектра, отвечающего быстрому обмену. Отметим, что противоположные знаки проекций ядерных спинов протонов в положениях 4, 5 обусловлены разными знаками спиновых плотностей на соответствующих атомах углерода, это и приводит к уширению именно крайних компонент сверхтонкой структуры в спектре э.п.р. радикала (I).

Выражение, связывающее ширину линии с частотой внутримолекулярной миграции, в случае медленного обмена имеет вид

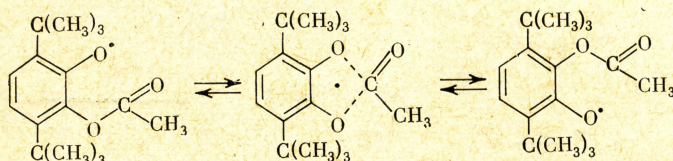
$$\Delta(1/T_2) = \frac{1}{\gamma_s} \nu_{\text{обм.}}$$

Из анализа ширины линий в соответствии с этим соотношением были вычислены кинетические параметры миграции ацетильной группы в радикале (I) (рис. 2). При этом общее выражение для частоты обмена имеет вид

$$\nu_{\text{обм}} = 9,0 \cdot 10^{12} \exp(-11\,400 \pm 500/RT) \text{ сек}^{-1}.$$

При 20° С величина $\nu_{\text{обм}} \sim 10^4 \text{ сек}^{-1}$, что на 4–6 порядков ниже частоты миграции атома водорода между кислородными атомами в 3,6-ди-трет.-бутил-2-оксифеноксиле (^{9, 10}).

В соответствии с литературными данными по ацилотропии в О-ацетоацетилацетоне (³) можно предположить, что миграция ацетильной группы в радикале (I) реализуется через переходное состояние циклического характера



«Чисто» ионный механизм маловероятен, так как в семихинонных анион-радикалах миграция аммониевого катиона происходит с частотой на несколько порядков выше при энергетическом барьере в 2–4 ккал/моль (¹⁴). Соединение 3,6-ди-трет.-бутил-2-ацетоксифенол получен и охарактеризован в работе (¹⁵). Спектры э.п.р. регистрировались на спектрометре E12-A фирмы «Varian».

Институт элементоорганических соединений и
Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Попп, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, 1962.
- ² J. Reeves, W. Schneider, Canad. J. Chem. v. 36, 793 (1958).
- ³ В. И. Минкин, Л. П. Олехнович и др., ДАН, т. 204, 1363 (1972).
- ⁴ В. И. Минкин, Л. П. Олехнович и др., Журн. орг. хим., т. 9, 1319 (1973); т. 11, 1163 (1975).
- ⁵ В. И. Минкин, Л. П. Олехнович и др., Журн. орг. хим., т. 10, 2248 (1974).
- ⁶ M. Khakhar et al., J. Am. Chem. Soc., v. 89, 3100 (1967).
- ⁷ J. Oakes et al., J. Am. Chem. Soc., v. 93, 3769 (1971).
- ⁸ T. E. Gough, P. R. Hindle, Canad. J. Chem., v. 47, 1698, 3393 (1969).
- ⁹ А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов и др., ДАН, т. 210, 361 (1973).
- ¹⁰ А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов и др., Tetrahedron Letters, 1973, 2479.
- ¹¹ А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Наука», 1973.
- ¹² W. Dixon et al., Chem. Soc., Farad. Trans. II, v. 70, 1713 (1974).
- ¹³ Дж. Верги, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР, «Мир», 1975.
- ¹⁴ А. И. Прокофьев, А. С. Масалимов и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 193.
- ¹⁵ Д. А. Джуарян, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 658.