

УДК 541.515.1

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БИРАДИКАЛАХ

И. Д. Морозова и М. Е. Дяткина

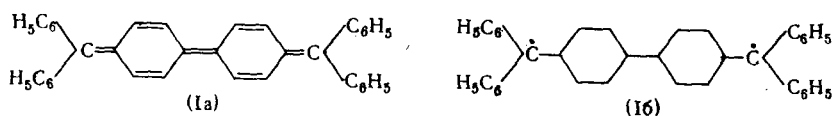
Статья представляет собой обзор данных по бирадикалам, включающий как результаты исследований с помощью методов, существовавших к 1947 г. (статическая магнитная восприимчивость, орто-пара-конверсия водорода и др.), так и результаты изучения бирадикалов с помощью электронного парамагнитного резонанса. В обзоре обсуждаются бирадикалы различных типов — с основным синглетным состоянием, переходящих в триплетное состояние при возбуждении, и с основным триплетным состоянием вследствие вырождения высших занятых уровней, наличия изолирующей группировки между монадирадикальными частями, атропизомеры и т. д. Полностью собраны также все данные по бирадикалам с гетероатомами. Применение метода ЭПР к бирадикалам позволило подойти к вопросу о взаимодействии неспаренных электронов в этих системах. В обзоре рассмотрена теория такого взаимодействия и вид спектров, которые должны получаться при наличии и в отсутствие взаимодействия. Однако многие исследования такого взаимодействия оказались ошибочными из-за того, что полученные данные относились не к тем веществам, которым приписывались наблюдаемые спектры, а к продуктам их превращений — образованию ди- и полимеров. Эти вопросы обычно не рассматриваются достаточно детально в физических статьях о бирадикалах, тогда как в настоящем обзоре им уделено особое внимание.

ОГЛАВЛЕНИЕ

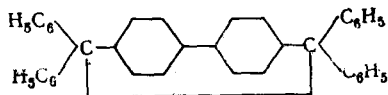
I. Введение	865
II. Бирадикалы с основным синглетным состоянием	871
III. Бирадикалы с изолирующими группировками	876
IV. Атропизомеры	880
V. Полирадикалы	883
VI. Бирадикалы с гетероатомами	883
VII. Бирадикалы металлкетилы	894

I. ВВЕДЕНИЕ

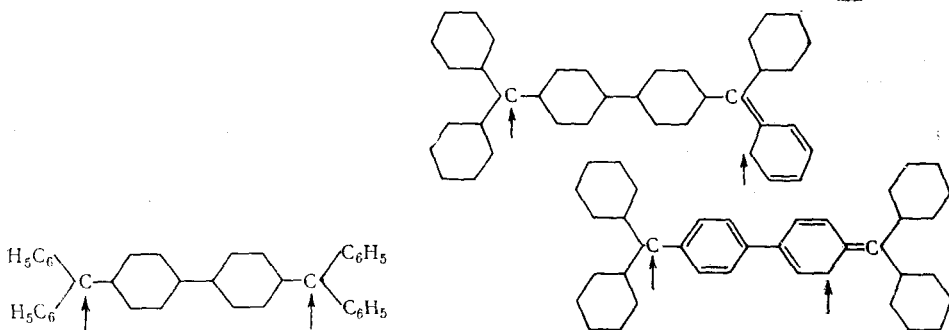
К числу успехов современной теории органических соединений относится существенный прогресс в решении проблемы бирадикалов. Так называются соединения, молекулы которых, в отличие от монадирадикалов, имеют четное число электронов (так что для них можно написать структуры со всеми спаренными электронами), но тем не менее обнаруживают свойства радикалов, в данном случае «двойных». Сейчас известно, что под этим термином объединяются вещества трех разных типов. Первый из них составляют обычные молекулы, у которых основное состояние синглетное, но они обладают свойствами радикалов благодаря возможности перехода в возбужденное триплетное состояние, так что в равновесии с молекулами в основном синглетном состоянии имеется значительная концентрация молекул, находящихся в триплетном состоянии. Такой подход к бирадикалам этого типа позволил решить старый спор о том, имеют ли такие соединения, как углеводород Чичибабина хиноидную или бензоидную структуру:



В синглетном состоянии представлены все структуры с суммарным спином $S=0$ — (Ia) и другие, например:



а триплетное состояние может быть описано как наложение структур:



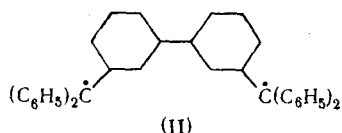
и т. д.

В отношении соединений этого класса проблема состоит, в основном, в обнаружении триплетного состояния и объяснении причин сравнительной легкости перехода в него.

У любой молекулы с четным числом электронов принципиально возможен переход в триплетное состояние, когда суммарный спин равен единице, т. е. имеются два неспаренных электрона. Но у подавляющего большинства органических соединений возбуждение в триплетное состояние требует весьма значительной энергии, и доля триплетных молекул в равновесии мала. Веществами, которые обнаруживают свойства бирадикалов, являются такие соединения, у которых триплетное состояние отделено от основного синглетного состояния сравнительно небольшой разностью энергий. Попытка объяснения такого соотношения между энергиями веществ этого типа была сделана в работе Дяткиной и Сыркина¹ на основании расчетов по методу МОХ*. Авторы предположили наличие корреляции между разностью энергий высшего занятого и низшего свободного одноэлектронных уровней и энергией возбуждения из синглетного в триплетное состояние. Строго говоря, эти величины нельзя отождествлять. Вычисления разности энергий синглетного и триплетного состояний молекулы в целом требуют учета межэлектронного отталкивания. Тем не менее, предположение о наличии симбатности между энергией одноэлектронного перехода и энергией возбуждения в триплетное состояние удовлетворительно согласуется с тем фактом, что тенденция к переходу в бирадикальное состояние и доля бирадикальной формы в равновесии явно возрастают при уменьшении энергии одноэлектронного перехода.

* МОХ — метод молекулярных орбит в приближении Хюккеля.

Второй тип бирадикалов составляют вещества, молекулы которых имеют основное триплетное состояние вследствие вырождения верхних занятых уровней, как это должно иметь место в циклобутadiене и метакхинодиметане и веществах типа углеводорода Шленка и Браунса (II):



Сами циклобутadiен и метакхинодиметан не получены. Углеводород Шленка и Браунса и его аналоги, по-видимому, являются димерами, а возможная частичная диссоциация таких димеров при повышенной температуре не составляет особой проблемы, а полностью включается в вопрос о диссоциации димеров монарадикалов типа трифенилметила.

Третий тип бирадикалов — это молекулы, состоящие из двух частей, каждая из которых представляет собой обычный монарадикал, но построенных так, что взаимодействие неспаренных электронов на расстоянии, соответствующем нормальной π -связи CC невозможно из-за наличия изолирующей группировки — например, атома кислорода, одной или нескольких групп $-\text{CH}_2-$ и т. д. Сюда же относятся вещества, формально являющиеся производными углеводорода Чичибабина (I), но в которых из-за стерических препятствий, создаваемых заместителями, две половины молекулы находятся в плоскостях, составляющих значительный угол друг с другом, что также препятствует взаимодействию электронов обеих половин. В отношении соединений этого типа центральной проблемой является вопрос о том, состоят ли они из двух совершенно независимых половин, т. е. представляют фактически два радикала, или между половинками осуществляется обмен электронами.

Обзор сведений о бирадикалах, которые были накоплены к середине 40-х годов, был опубликован в 1947 г. Дяткиной и Сыркиным². В то время данные о бирадикальном состоянии основывались, главным образом, на измерениях статической магнитной восприимчивости. В некоторых случаях такие данные были подтверждены исследованиями орто-пара-конверсии водорода.

Однако метод статической магнитной восприимчивости связан с большими ограничениями. Измеряемая на опыте величина магнитной восприимчивости является суммой двух частей, имеющих разные знаки: диамагнитной и парамагнитной восприимчивости. Для нахождения значения парамагнитной восприимчивости из общей восприимчивости необходимо вычесть диамагнитную часть, измерить которую непосредственно невозможно. Поэтому диамагнитная восприимчивость вычисляется на основании инкрементов, приходящихся на отдельные связи или атомы. Такая процедура может быть сопряжена с большими ошибками. Если речь идет о сильно парамагнитных веществах, то парамагнетизм очень сильно перекрывает диамагнетизм и в опыте обнаруживается парамагнитное поведение. Именно так ведут себя органические соединения при наличии большой концентрации радикальных форм, т. е. в интересующем нас случае — бирадикальных молекул в триплетном состоянии. При этом неточность в значении диамагнитной восприимчивости может привести лишь к небольшой ошибке в численном значении парамагнитной восприимчивости, но не препятствует принципиальному обнаружению радикалов и бирадикалов. Если же доля биради-

кальных форм мала, то соответствующая ей парамагнитная восприимчивость может быть погашена из-за наличия гораздо большего числа диамагнитных молекул. В этом случае вещество ведет себя как диамагнетик, несмотря на наличие парамагнитных молекул. Доля этих неучтенных парамагнитных молекул может достигать 10%. Именно это обстоятельство явилось причиной длительных споров о том, имеется ли у углеводорода Чичибабина заметная доля бирадикальных молекул.

Далее, в случае бирадикалов помимо равновесия между мономерными синглетными и триплетными молекулами возможно термодинамическое равновесие между парамагнитными мономерами, с одной стороны, и диамагнитными димерами (или полимерами) — с другой. Это является дополнительным осложнением, затрудняющим выводы о концентрации бирадикалов на основании данных о статической магнитной восприимчивости.

В бирадикалах возможны различные степени взаимодействия неспаренных электронов — от такого случая, когда спины двух электронов дают результирующий спин, равный единице, и до таких, когда спины обоих неспаренных электронов разъединены друг от друга и ведут себя независимо. Эти крайние случаи отвечают различным значениям магнитной восприимчивости (при $S = 1$ магнитный момент $\mu = \sqrt{4S(S+1)}\mu_B = \sqrt{8}\mu_B$ и магнитная восприимчивость при 300°K равна $N\mu^2/3kT = 3390 \times 10^{-6}$ эл.-стат. ед., а при наличии двух разъединенных спинов каждому из них отвечает магнитный момент $\mu = \sqrt{3}\mu_B$ и магнитная восприимчивость 1280×10^{-6} эл.-стат. ед., так что суммарная восприимчивость равна 2560×10^{-6} эл.-стат. ед.; однако различить их на основании измерений статистической восприимчивости невозможно, так как почти никогда не исследуются системы, в которых все молекулы находятся в бирадикальном состоянии.

Новый этап в развитии учения о бирадикалах начался со времени появления метода электронного парамагнитного резонанса. Не изменив существенно наших основных представлений о бирадикалах, эти исследования позволили значительно расширить сведения об этих интересных классах веществ. Во-первых, этот метод позволяет установить присутствие бирадикалов в тех случаях, когда данные по статической магнитной восприимчивости не позволяли сделать однозначные выводы. Еще более существенно, что с помощью этого метода можно подойти к вопросу о взаимодействии неспаренных электронов в бирадикалах.

Из теории ЭПР известно, что если в сопряженной органической системе имеется один неспаренный электрон, т. е. мы имеем дело с монорадикалом, то спектр такого монорадикала в растворе может быть описан спин-гамильтонианом вида:

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H}_0\mathbf{S} + \hat{A}\mathbf{S}\mathbf{I} \quad (1)$$

где первый член описывает взаимодействие спина электрона с внешним магнитным полем \mathbf{H}_0 , а второй — сверхтонкое взаимодействие спина электрона с магнитным моментом ядра (g — фактор, β — магнетон Бора).

В этом случае условие резонанса записывается как

$$h\nu = g\beta H_0 \quad (2)$$

что соответствует разрешенным переходам $\Delta m_S = +1$, где m_S — проекция спина электрона.

Однако в спин-гамильтониан системы, состоящий из двух неспаренных электронов, необходимо ввести дополнительный член, описывающий взаимо-

действие между электронными спинами:

$$JS_1S_2$$

J — обменный интеграл вида

$$J = \int \Phi_A(1) \Phi_B(2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_A(2) \Phi_B(1) dv_1 dv_2 \quad (3)$$

Φ_A — орбита неспаренного электрона в одной половине молекулы, а Φ_B — в другой, r_{12} — расстояние между двумя электронами.

Из полной записи спин-гамильтониана в виде

$$\hat{H} = g\beta H_0 (S_1 + S_2) + A(S_1 I_1 + S_2 I_2) + JS_1 S_2 \quad (4)$$

следует, что сверхтонкая структура в данном случае зависит не только от магнитного взаимодействия между электронами и ядрами, но также и от величины обмена J между двумя электронами. Если взаимодействие между электронными спинами отсутствует ($J = 0$), то резонанс будет наблюдаться при тех же условиях, что и в монорадикале. Если это взаимодействие достаточно велико и приводит к суммарному спину $S = 1$, то в этом случае становятся возможными и переходы $\Delta m_S = \pm 2$. Условие резонанса запишется как

$$h\nu = 2g\beta H_0 \quad (5)$$

что соответствует сигналу ЭПР при величине поля $0,5 H_0$ с формальным g -фактором, равным 4.

Изменения в спектрах ЭПР, обусловленные наличием обмена, можно лучше понять на основе следующего рассмотрения.

При отсутствии обменного взаимодействия между двумя электронами энергетические уровни в первом приближении могут быть описаны магнитными квантовыми числами M_1 и M_2 для двух ядер, где $M_1, M_2 = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ — проекции спинов ядер на ось z и m_1 и m_2 для двух электронов ($m_1, m_2 = -S, -S+1, \dots, S$).

Если допустить, что каждый электрон взаимодействует только со своим ядром, то для энергии мы получаем следующее выражение

$$E = g\beta H_0 (m_1 + m_2) + A(m_1 M_1 + m_2 M_2) \quad (6)$$

или

$$E = g\beta \left(H_0 + \frac{AM_1}{g\beta} \right) m_1 + g\beta \left(H_0 + \frac{AM_2}{g\beta} \right) m_2 \quad (7)$$

Из последнего уравнения видно, что сверхтонкое взаимодействие для электрона 1 эквивалентно магнитному полю $\frac{AM_1}{g\beta}$, создаваемому ядром со спином I вблизи этого электрона, а для электрона 2 это поле равно $\frac{AM_2}{g\beta}$. Под действием высокочастотного поля ν , приложенного под прямым углом к направлению постоянного магнитного поля H_0 , будут происходить резонансные переходы, определяемые правилами отбора $\Delta m_1 = \pm 1, \Delta m_2 = 0$ или $\Delta m_1 = 0, \Delta m_2 = \pm 1$, т. е. спин каждого электрона изменяется на единицу. Так как при электронном переходе не происходит изменений в ориентации спинов ядер, то второе правило отбора запишется как $\Delta M_1 = \Delta M_2 = 0$, т. е. переходы будут происходить между состояниями с одинаковыми проекциями спинов ядер. Используя (2) и

(7), можно определить резонансные значения магнитного поля, при которых происходит поглощение:

$$H_{1,2} = \frac{h\nu}{g\beta} \mp \frac{AM_1}{g\beta} \quad (8-9)$$

Разность между ними составляет

$$\Delta H = \frac{2AM_1}{g\beta} \quad (10)$$

Такая же система уравнений может быть записана и для второго электрона.

Для двух ядер с одинаковыми значениями спина $I_1 = I_2 = I = 1/2$ $\Delta H = A/g\beta$, и линия расщепляется на $(2I+1)$ компонент с расстоянием A между ними.

При большой величине обмена между неспаренными электронами можно считать, что два электрона образуют систему, которая описывается квантовыми числами S и m , где $S = 0, 1$, а $m = -S, \dots, S-1, S$. Ядра по-прежнему характеризуются магнитными числами M_1 и M_2 . В этом случае энергия системы выражается в виде³:

$$E = g\beta H_0 m + \frac{A}{2} (M_1 m + M_2 m) + \frac{1}{2} J \left[S(S+1) - \frac{3}{2} \right] \quad (11)$$

Если $g\beta H_0 \ll J$, $g\beta H_0 \gg A$ и $J \gg A$, то уровни триплета имеют вид $1/4 J$ и $1/4 J \pm g\beta H_0 \pm 1/2 AM$, где $M = M_1 + M_2$. Учитывая правила отбора $\Delta m = +1$ и $\Delta M = 0$, получаем электронный переход при $h\nu = g\beta H_0$ с $(2M+1)$ сверхтонкими компонентами. Расстояния между ними равны $A/2$, а не A , как это было в случае двух независимых электронов.

Помимо перехода $h\nu = g\beta H_0$, дозволенного правилом отбора $\Delta m = +1$, взаимодействие электронов приводит также к частичному поглощению энергии поля при переходах между уровнями с проекциями спина $m_s = 1$ и $m_s = -1$ ($\Delta m = \pm 2$). Из уравнения (5) видно, что этот переход соответствует удвоенному значению g -фактора по сравнению со значением g для свободного электрона, т. е. в данном случае g -фактор должен равняться ≈ 4 .

Вывод выражений для частоты переходов и их вероятности на основе (4) в общем виде является весьма сложной задачей, которая решена для некоторых частных случаев. В работе⁴ движение неспаренных электронов описывается эффективным самосогласованным потенциалом, имеющим для бирадикала форму ямы с двумя минимумами. В этом случае расчет приводит к спектру ЭПР, состоящему из трех групп частот

$$\omega_{1,2} = A(M_1 + M_2) \pm 2 \sqrt{J^2 + [(A/2)(M_1 - M_2)]^2} \quad (12) - (13)$$

$$\omega_3 = A(M_1 + M_2) \quad (14)$$

С учетом правил отбора, записанных выше, интенсивности соответствующих линий равны:

$$F_{\omega_{1,2}} = \frac{1}{1 + (J/A)^2 \left(\frac{2}{M_1 - M_2} \right)^2} \quad (15)$$

$$F_{\omega_3} = \frac{2}{1 + (A/J)^2 \left(\frac{M_1 - M_2}{2} \right)^2} \quad (16)$$

Из этих формул следует, что при $J=0$ в спектре ЭПР отсутствуют частоты ω_3 и остается $(2I_{1,2}+1)$ линий равной интенсивности. В случае быстрого обмена $J \gg A$ отсутствуют линии, соответствующие частотам ω_1 и ω_2 , и остается $(4I+1)$ линий с интенсивностями $1:2:3:2I:2I+1 \dots 3:2:1$. В промежуточных случаях присутствуют всего $(2I+1)^2+2$ линий. Как видно из рис. 1, в случае двух электронов, находящихся, соответственно, у двух ядер со спином $I=1/2$, число линий изменяется от двух при отсутствии обмена [$(2I+1)=2$] до трех [$(4I+1)=3$] при величине обмена, намного превышающем величину константы сверхтонкого взаимодействия. При промежуточных значениях J появляются характерные для бирадикалов «сателлитные» линии на крыльях кривой резонансного поглощения и между основными линиями.

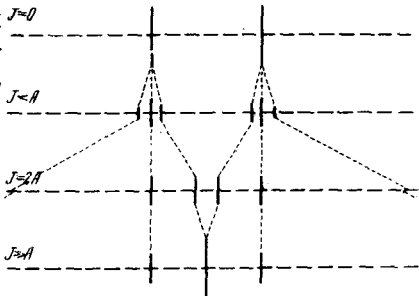


Рис. 1. Теоретический спектр для двух электронов у двух ядер со спином $1/2$

Таким образом, величина g -фактора для тех случаев, когда наблюдаются переходы $\Delta m = +2$, а также число сверхтонких компонент и их интенсивность, зависящие от J , дают возможность судить о степени электронного взаимодействия в бирадикалах.

Целью настоящего обзора является рассмотрение данных по бирадикалам, полученным с помощью метода ЭПР. Кроме того, мы приведем дополнительные данные о химических и физических свойствах бирадикалов, появившиеся в литературе после обзора 1947 года. Наше обсуждение мы проведем для молекул, относящихся ко всем трем рассмотренным выше типам бирадикалов.

II. БИРАДИКАЛЫ С ОСНОВНЫМ СИНГЛЕТНЫМ СОСТОЯНИЕМ

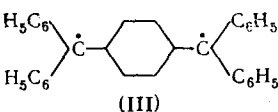
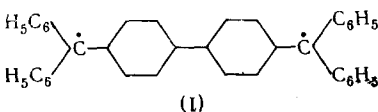
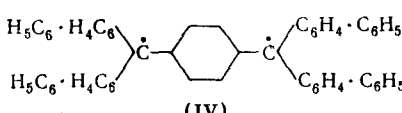
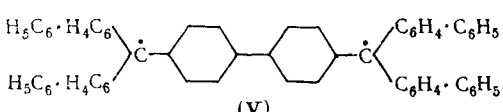
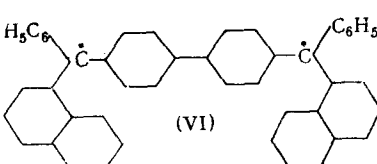
В отношении веществ этого типа появление метода ЭПР позволило прежде всего установить бирадикальный характер тех соединений, для которых более ранние данные не приводили к однозначным выводам. Сюда относится, в первую очередь, родоначальник таких веществ — углеводород Чичибабина, для которого ни метод статической восприимчивости, ни метод орто-пара-конверсии водорода не могли решить вопрос о том, способен ли он переходить при обычных условиях в бирадикальное состояние. При измерениях статической магнитной восприимчивости Мюллер⁵ обнаружил диамагнетизм, и на этом основании отрицал присутствие молекул в триплетном состоянии. Однако работы Шваба с сотр.⁶, изучавшими орто-пара-конверсию водорода в присутствии углеводорода Чичибабина, свидетельствуют о наличии значительной доли (до 10%) бирадикальных молекул.

Уже первые исследования этого соединения методом ЭПР, проведенные Хатчинсоном, Ковальским, Пастором и Уэландом⁷ показали, что в 0,005 М жидкого раствора содержится 4% парамагнитных молекул и эта доля увеличивается с повышением температуры.

Необходимо отметить, что при синтезе веществ типа углеводорода Чичибабина не всегда достигается полная воспроизводимость результатов. Одни авторы получали очень яркие окраски растворов и предполагали, что продуктами реакции являются бирадикалы в мономерном состоянии. Другие получали бесцветные вещества, по всей вероятности, представляющие собой димеры или полимеры. Только в 1957 г. Слоуэ-

ном и Воганом разработана наиболее полная и современная методика сложных синтезов бирадикалов⁸. Ими был получен ряд производных углеводорода Чичибабина, обнаруживающих такое же отчетливое резонансное парамагнитное поглощение, как и в углеводороде (I) — родоначальнике этого класса (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

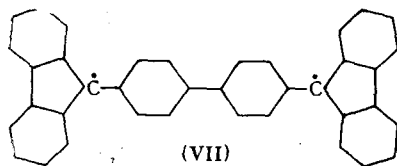
Соединение	Наличие сигнала ЭПР	Цвет раствора
 (III)	—	Оранжевый
 (I)	+	Фиолетовый
 (IV)	+	Кирпично-красный
 (V)	+	Ярко-синий
 (VI)	+	Темно-пурпурный

С другой стороны, углеводород Тиле (III) не дает сигнала ЭПР, так что у него доля молекул в триплетном состоянии крайне мала, но у тетрадифенильного производного (V) обнаруживается резонансное поглощение. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами расчетов энергий высшей занятой и низшей свободной орбит по методу МОХ. У углеводорода Тиле энергия такого перехода (0,31 β) в два раза больше, чем у углеводорода Чичибабина (0,15 β). Это позволяет понять, почему в первом соединении можно обнаружить заметную долю бирадикальных молекул, а во втором она значительно меньше. Введение в углеводород Тиле вместо фенильных групп дифенильных заместителей в IV также понижает разность энергий высшей занятой и низшей сво-

бодной орбит (до $0,13 \beta$), что и обеспечивает появление доступной обнаружению концентрации молекул в триплетном состоянии.

Следует указать, что все эти вещества легко претерпевают изменения, при которых, по-видимому, теряются радикальные свойства. После доступа воздуха только III и IV не изменяют окраски, а I, V и VI обесцвечиваются. Это показывает, что судить о бирадикальном характере можно только в тех случаях, когда принимались специальные меры предосторожности для предотвращения ди- и полимеризации, окисления, разложения и т. д.

Вновь синтезированным веществом этого класса является полученный Тейлакером и сотр. 4,4'-бис(9-флуоренил)-дифенил (VII)⁹:



Он оказался бесцветным, плохо растворимым полимером. При нагревании в α -метилнафталине от 80 до 165° раствор меняет окраску от коричневой до ярко-зеленой. Деполимеризация с повышением температуры сопровождается заметным ростом парамагнетизма, возможно, вследствие диссоциации на мономерные бирадикалы (табл. 2).

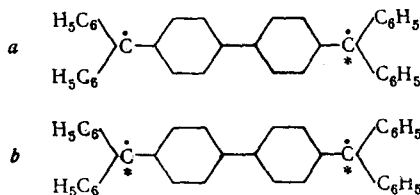
Вслед за первыми исследованиями бирадикалов, в которых устанавливалось только наличие или отсутствие у этих молекул парамагнетизма, началось изучение внутримолекулярных взаимодействий двух неспаренных электронов. Для веществ типа углеводорода Чичибабина, имеющих основное синглетное состояние, эта проблема не имеет физического смысла. В триплетном состоянии этих молекул, как и в триплетных состояниях любых других обычных молекул, нет отдельных частей, в которых можно было бы локализовать неспаренные электроны. Вопрос о том, имеется ли взаимодействие двух половин, составляющих в действительности единую сопряженную систему, возник только по традиции, строившей триплетную форму углеводорода Чичибабина из двух трифенилметильных радикалов, соединенных связью C—C в пара-положении. Однако на этом примере можно продемонстрировать, какие ошибки могут возникать при исследованиях спектров ЭПР без должного внимания к убедительной идентификации соединений, к которым относятся эти спектры. Мы остановимся на соответствующих работах потому, что они показывают опасность создания теорий необыкновенных свойств молекул в тех случаях, когда нет уверенности, что такими свойствами обладают именно данные молекулы, а не какие-либо другие (например, продукты превращений), для которых такие свойства естественны и отнюдь не являются удивительными.

Еще в работе¹⁰ было найдено, что g -факторы углеводорода Чичибабина и его дифенильного и фенилнафтильного производных (V и VI) равны $2,0025 \pm 0,0004$, хотя можно было бы ожидать и переходов, соот-

ТАБЛИЦА 2

Температура, °C	$\chi_{\text{опытн.}} - \chi_{\text{вычисл.}}$	Содержание бирадикала, %
20	—	—
105	+ 45	3
145	+141	8
165	+153	9

ветствующих $\Delta m = +2$. Спектры были плохо разрешены, так что судить о числе сверхтонких линий было затруднительно. Позднее Райтц и Вайссман¹¹ изучали ЭПР углеводорода Чичибабина, в котором атомы углерода, обозначенные звездочкой, были помечены C^{13} , ядро атома которого само обладает магнитным моментом. Был помечен один атом в случае *a* и оба атома в случае *b*:



Для системы *a* ($C^{12}-C^{13}$) при наличии только медленного обмена по сравнению с частотой сверхтонкого взаимодействия, т. е. при условии $A \gg J$, должен получиться триплетный спектр с центральной линией, возникающей от той части молекулы, в которой ядерный спин равен нулю, т. е. от группы $(C_6H_5)_3C^{12}$ и двух внешних линий с интенсивностью в два раза меньше, которые обусловлены расщеплениями от C^{13} в группе $(C_6H_5)_3C^{13}$ (рис. 2).

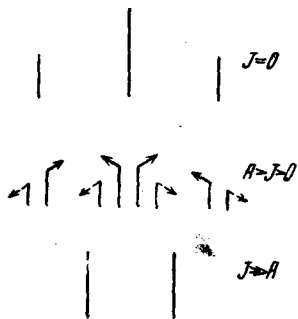


Рис. 2. Теоретический спектр углеводорода Чичибабина с одним меченным атомом C^{13}

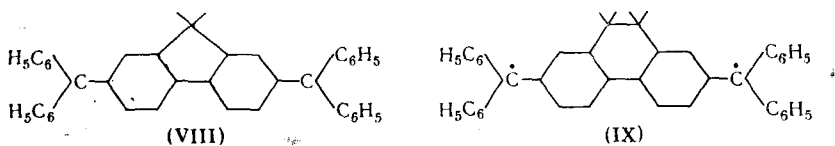
У системы *b* ($C^{13}-C^{13}$) спектр должен состоять из двух линий при медленном обмене (каждый электрон находится у своего ядра и $A \gg J$) и из трех линий с интенсивностью 1:2:1 при быстром обмене, когда спины мигрируют от одной половины молекулы к другой (рис. 1).

Удивительным результатом этого исследования явился вывод о том, что экспериментальные данные можно было интерпретировать как указание на строение молекулы углеводорода Чичибабина из двух независимых половин трифенилметила с частотой обмена между ними $< 7 \times 10^7$ сек.⁻¹, что было совершенно непонятно при трактовке радикальной формы углеводорода Чичибабина как триплетного состояния молекулы. Однако вместо тщательной проверки достоверности экспериментальных данных и прежде всего идентификации молекул, к которым относится спектр, ряд авторов занялся созданием «теории» этих фантастических явлений.

Мак Коннелл¹² оценил теоретически частоту сверхтонкого расщепления на основании синглет-триплетного расщепления Δ в бирадикале, приняв для величины Δ значение, найденное при расчете по простому методу МОХ, и получил частоту обмена порядка $2,5 \times 10^{13}$ сек.⁻¹. Такое расхождение с „опытным” значением $< 7 \times 10^7$ сек.⁻¹ привело к появлению так называемого „бирадикального парадокса”, попыткам разрешения которого был посвящен ряд работ¹²⁻¹⁴. Мак Коннелл фактически исходил из того, что величина Δ определяется лишь частотой передачи электрона из одной половины молекулы в другую. Бурштейн и Наберухин¹⁵ пытались приблизить теоретическую оценку обмена электронов к „опытной”, рассмотрев электростатическое отталкивание электронов друг от друга, т. е. перейдя к двухэлектронной задаче. Учет кулоновско-

го взаимодействия приводит тогда к синглет-триплетному расщеплению, соответствующему скорости обмена порядка 10^6 сек.⁻¹, т. е. величине, близкой или немного меньшей частоты сверхтонкого взаимодействия. Создалось впечатление, что углеводород Чичибабина действительно можно считать состоящим из двух половин. Однако несовместимость этого вывода с общими представлениями о причинах бирадикального характера веществ такого типа побудила продолжение исследований в этой области.

Последние результаты, полученные в работе ¹⁶, дают новое толкование наблюдаемой независимости неспаренных электронов в углеводороде Чичибабина, относя ее не к отдельной мономерной молекуле бирадикала, а к его бирадикальному димеру. Если при изучении молекул углеводорода Чичибабина и бирадикалов (VIII) и (IX)



достаточно быстро охладить образец, то интенсивность спектра ЭПР, которая наблюдалась при комнатной температуре, сохраняется при низкой температуре. Это может служить доказательством того, что при достаточно низких температурах в растворе имеются не только мономерные бирадикалы, а существует равновесие между парамагнитными и диамагнитными молекулами. Наиболее вероятный тип ассоциации осуществляется за счет возникновения слабой связи C—C, как и в случае гексафенилэтана. При этом могут возникнуть как диамагнитные циклические димеры типа

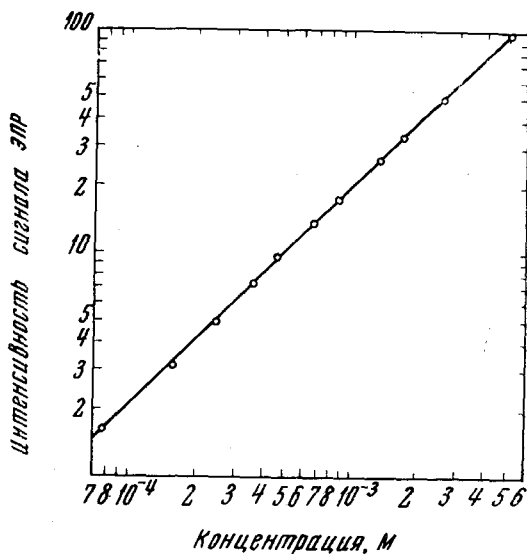
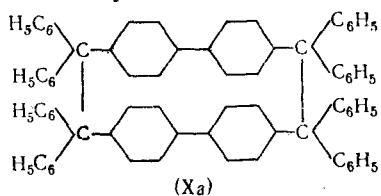
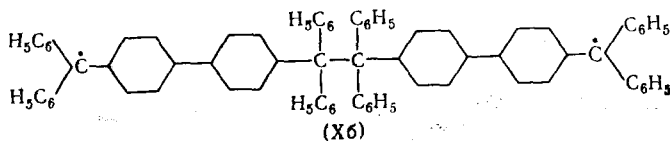


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала от концентрации углевода Чичибабина в CS₂

так и линейные димеры (или полимеры), сохраняющие бирадикальный характер:



Линейная зависимость интенсивности сигнала ЭПР от концентрации между $5,04 \times 10^{-3}$ и $7,7 \times 10^{-5}$ М при комнатной температуре (рис. 3) указывает, что ассоциированные парамагнитные и диамагнитные молекулы имеют одинаковый молекулярный вес.

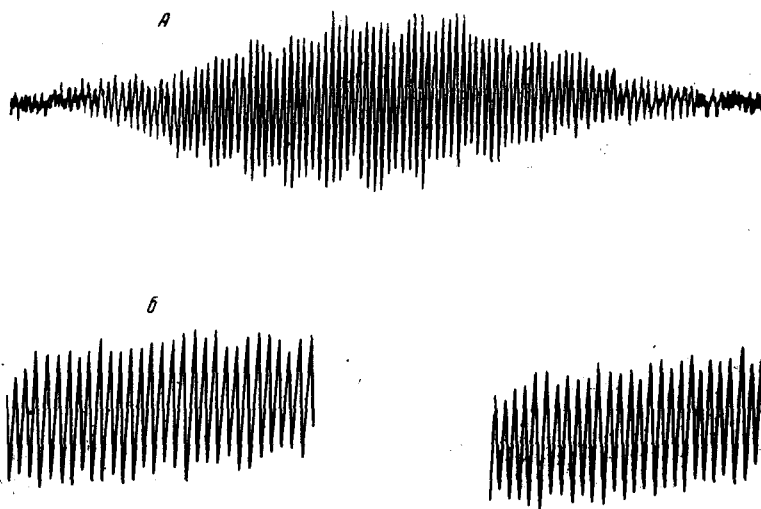


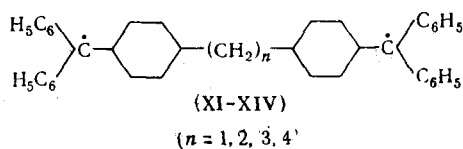
Рис. 4. Спектр ЭПР бирадикала (VIII) в CS_2 . А — полный спектр при 25° ; Б — участок спектра при 25° ; В — участок спектра при нагревании до 100°

Спектр ЭПР бирадикала (VIII) при 25° приведен на рис. 4. Как видно, интенсивность линий для отдельного участка полного спектра сохраняется и при нагревании до 100° , т. е. при этих условиях не происходит изменений, связанных со взаимодействием электронов.

Наличие димеров или полимеров типа (Ха) и (Хб) неизбежно приводит к наблюдаемой независимости неспаренных электронов. Эти результаты служат наглядной иллюстрацией опасности изучения обменных взаимодействий на основании спектров ЭПР без детальной идентификации молекул, к которым относятся эти спектры. Таким образом, данные по ЭПР ни в какой мере не опровергли трактовку соединений типа углеводорода Чичибабина как обычных молекул с малой энергией возбуждения в триплетное состояние.

III. БИРАДИКАЛЫ С ИЗОЛИРУЮЩИМИ ГРУППИРОВКАМИ

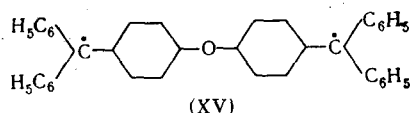
Мостиковые бирадикалы, к которым можно отнести производные дифенилметана и дифенилэтана (XI—XII), были получены впервые Виттигом и Лео^{17, 18}. С химической точки зрения они вели себя как свободные радикалы, и XI давал ярко-красный, а XII темно-красный раствор, проявляющий зеленый дихроизм в тонких слоях. Однако у производных дифенилбутана (XIV)



радикальные свойства, по данным работы¹⁸, полностью отсутствовали. Слабую окраску, медленную реакцию с кислородом и неизменность цвета этого углеводорода Виттиг и Лео приписали диспропорционированию. Тем не менее, позднейшие работы¹⁹ показали, что растворы триарилметиллов часто сохраняют свой первоначальный цвет, хотя их парамагнетизм падает до нуля. Все это ослабляет аргументы Виттига и Лео.

Измерения статической магнитной восприимчивости²⁰ привели к заключению, что углеводород (XII) диамагнитен, причем Мюллеру не удалось повторить синтез Виттига, и полученное им соединение было совершенно бесцветным.

Оказалось диамагнитным (по измерениям статической магнитной восприимчивости) и соединение (XV), синтезированное Мюллером и Бунге²¹, и диамагнетизм его был объяснен димеризацией или полимеризацией:

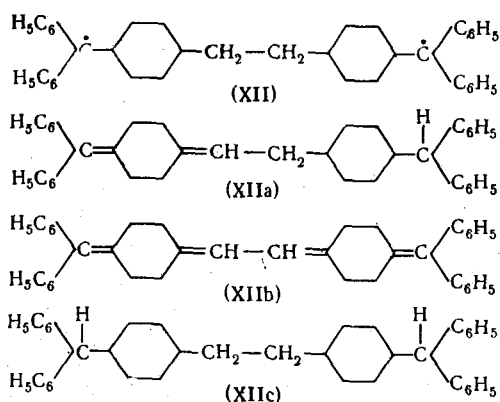


В настоящее время бирадикалы (XI—XV) исследованы методом ЭПР^{10, 11}. Как следует из табл. 3, все они обнаруживают интенсивное парамагнитное поглощение, однако даже в отсутствие света и кислоро-

ТАБЛИЦА 3

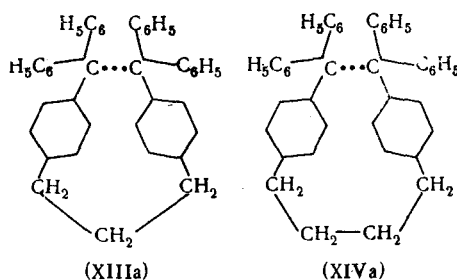
Соединение	Первоначальный цвет	Наличие сигнала ЭПР	Цвет разложившегося раствора	Цвет после доступа воздуха
XI	Ярко-красный	++	Бледно-желтый	Бесцветный
XII	Винно-красный (зеленый в тонких слоях)	++	Бледно-синий	Бесцветный
XIII	Желтый	++	Бледно-желтый	Бледно-желтый
XIV	Желтый	++	Бледно-желтый	Бледно-желтый
XV	Желтый	++	Бледно-желтый	Бледно-желтый

да парамагнетизм со временем исчезает. Это, очевидно, вызвано диспропорционированием. Изучая бирадикал (XII), Мюллер получил три продукта распада, которые, по его мнению, появлялись в результате следующего меж- и внутримолекулярного диспропорционирования:



Интересно отметить, что хотя соединение (XIIb) диамагнитно, оно обладает темно-красной окраской и чувствительно к кислороду. Судя по табл. 1 и 3, составленным Слоуэном и Воганом⁸, превращение в окрашенные диамагнитные соединения, сохраняющие чувствительность к кислороду, является общим свойством бирадикалов.

Говоря о механизме диспропорционирования, трудно объяснить, почему цвет разложившегося раствора (XI) отличается от цвета раствора (XII), если допустить, что для (XI) меж- и внутримолекулярное диспропорционирование приводит к одному и тому же продукту. Далее, не совсем очевидно, почему производные дифенилпропана и дифенилбутана так отличаются от производных дифенилметана и дифенилэтана. Возможно, что бирадикальная форма (XIII) и (XIV) находится в равновесии с мономерными диамагнитными соединениями типа (XIIIa) и (XIVa), тогда как в XI и XII внутримолекулярное насыщение валентностей невозможно, поскольку связь между трехвалентными атомами углерода должна возникать на очень большом расстоянии. Это различие и приводит к разным механизмам диспропорционирования:



Центральной проблемой, возникающей при рассмотрении бирадикалов с изолирующими группировками, является вопрос о том, представляет ли собой бирадикал два независимых мономерных радикала или между двумя половинами осуществляется обменное взаимодействие, приводящее к спину $S=1$. Метод статической магнитной восприимчивости, который предсказывал диамагнитное поведение большинства этих углеводородов, естественно, не мог разрешить эту проблему.

Анализ спектров ЭПР мостиковых бирадикалов¹⁰ (рис. 5) свидетельствует в пользу первого предположения о независимости двух половин бирадикала. Измеренные значения g -фактора оказались близкими к значению для свободного электрона, а отчетливость спектра и узость сверхтонких компонент говорит об отсутствии значительного дипольного взаимодействия между двумя неспаренными электронами. Ухудшение разрешения сверхтонкой структуры при увеличении числа метиленовых групп соответствует предположению, что при более длинной цепи в ширину линии вносит вклад анизотропное сверхтонкое взаимодействие. Для XV линия снова становится резкой, и значение g -фактора немного увеличивается (от 2,0025 до 2,0031), что характерно для свободных радикалов с атомами кислорода^{11, 22} (рис. 6).

Анализ сверхтонкой структуры, наблюдаемой в спектрах бирадикалов (XII) и (XV), помеченных изотопом C^{13} , аналогичный рассмотренному выше, подтверждает независимость спинов неспаренных электронов¹¹. Так для XII, в котором один из атомов, обозначенный звездочкой, был помечен C^{13} , при 297°K наблюдается спектр с центральной линией, возникающей от той части молекулы, в которой ядерный спин равен нулю. Две внешние линии обусловлены расщеплениями от C^{13} в группе

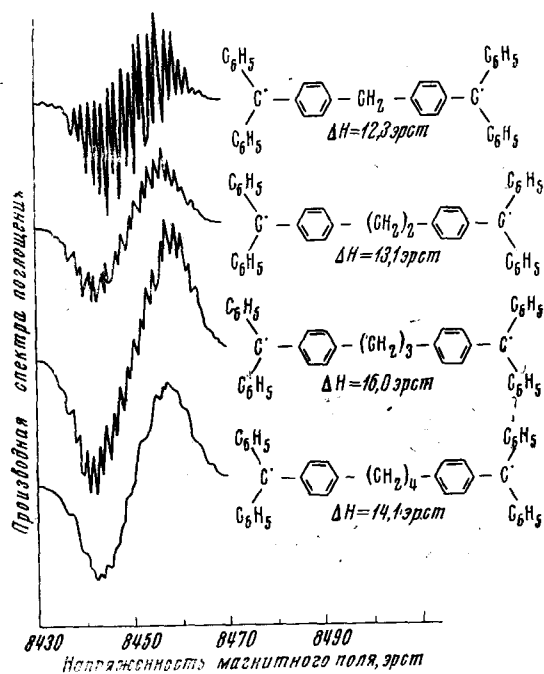


Рис. 5. Спектры ЭПР бирадикалов с изолирующими группировками

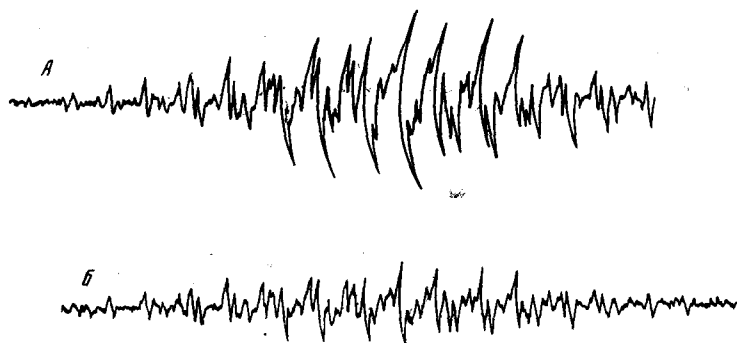
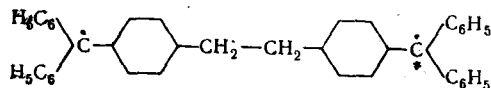


Рис. 6. А — спектр ЭПР бирадикала (XV) при 263° К; Б — при 215° К



Рис. 7. Спектр ЭПР бирадикала (XII) при 297° К (60% C^{13})

$(C_6H_5)_3C^{13}$. Такой триплетный спектр соответствует условию $J=0$ (см. рис. 2 и 7):

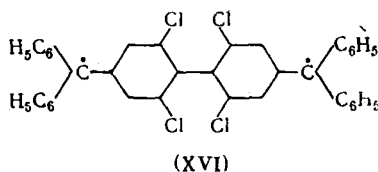


Таким образом, подтверждается, что группы CH_2 (даже одна) явно изолируют две сопряженные системы. На примерах монадикалов высказывалось предположение о сопряжении через такие группы в случае анион-радикалов дифенилметана и дибензила^{23, 24}. Однако оно было опровергнуто работами Казаковой, Сыркина и Шапиро, которые показали, что анион-радикалы в данном случае не являются неизменными исходными молекулами, присоединившими электрон, а претерпевают вторичные химические превращения, приводящие к значительной перестройке исходных молекул²⁵⁻²⁷.

IV. АТРОПИЗОМЕРЫ

Много новых данных о статической магнитной восприимчивости было получено в 50-х годах для неплоских производных дифенохиноидметана — атропизомеров. Присутствие объемистых заместителей в орто-положении к центральной связи приводит к повороту одной части молекулы относительно другой, и обе половины становятся такими же независимыми, как и в мостиковых бирадикалах. Поэтому, хотя формально эти вещества выглядят как производные соединений типа I, в действительности они относятся к третьему типу.

Ранее методом статической магнитной восприимчивости был рассмотрен 2,6-2',6'-тетрахлор-4,4'-бис(дифенилметил)-дифенил (XVI), который обнаруживает в растворе парамагнетизм, растущий с температурой и убывающий с концентрацией²⁸. Эти данные сравнительно недавно были подтверждены изучением орто-пара-конверсии водорода, катализируемой XIV²⁹. Оказалось, что это соединение является 100%-ным бирадикалом:



По данным Шваба и Боймеля³⁰, соединение (XVII) катализирует орто-пара-конверсию водорода с константой превращения, отвечающей также 100%-ному содержанию бирадикала. Статические магнитные измерения⁹ полностью подтверждают данные Шваба и Боймеля о бирадикальном характере XVII (табл. 4).

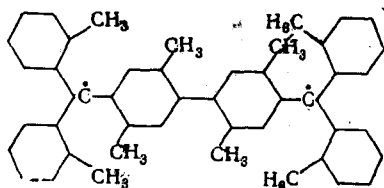
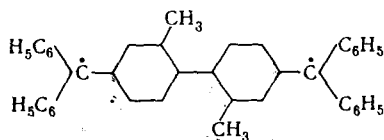


ТАБЛИЦА 4

Магнитная восприимчивость 2,5-2',5'-тетраметил-4,4-бис(дитолилметил)-дифенила
в α -метилнафталине (М) и бензоле (Б)

Концентрация, %	Температура, °С	Х _{опытн.} —Х _{вычисл.}	Содержание бирадикала, %	Концентрация, %	Температура, °С	Х _{опытн.} —Х _{вычисл.}	Содержание бирадикала, %
М, 1,5	20	+2493	97	Б, 4,0	80	+2142	100
	50	+1809	96		99	+1972	98
	80	+2141	100		20	+2518	99
	105	+1948	98		51	+2329	100
М, 4,6	20	+2494	97		82	+2119	100

В свое время Тейлакер и Ожеговский³¹ предположили, что для нарушения копланарности достаточно не четырех, а двух замещающих групп. Они синтезировали соединение (XVIII) — углеводород Тейлакера, раствор которого очень чувствителен к воздуху и обнаруживает зелено-красный дихроизм. На этом основании авторы полагали, что они имели в растворе бирадикальную форму (XVIII):



(XVIII)

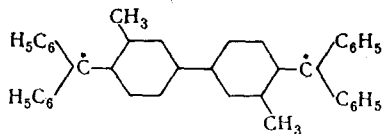
Лишь много позже были получены данные о процентном содержании бирадикала (XVIII) в результате измерений магнитной восприимчивости этого углеводорода в α -метилнафталине⁹ (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Концентрация, %	Процент бирадикальной формы		
	20°	51°	82°
5,12	4	10	21
4,96	4	8	19
5,05	5	10	21
2,05	5	12	25
2,07	5	12	28

Замена метильных групп на атомы фтора приводит к меньшему процентному содержанию бирадикала и, следовательно, равновесие хинодиметан \rightleftharpoons бирадикал сильнее смещено влево (табл. 6)⁹.

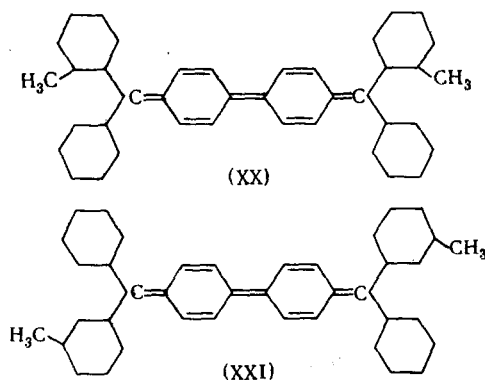
Однако стерическое влияние, очевидно, не является единственным фактором в этих случаях, так как вещество (XIX) с метильными группами в мета-положении относительно центральной связи также парамагнитно и даже более парамагнитно, чем углеводород Тейлакера^{9,32} (данные табл. 7):



(XIX)

Вероятно, помимо пространственных эффектов, в данном случае существенную роль играет и присутствие заместителей в дифенильной системе, которые уменьшают энергию возбуждения, соответствующую переходу в триплетное бирадикальное состояние.

Соединения (XX) и (XXI) оказались диамагнитными³²:



Следует указать, что данные о проценте бирадикальной формы в атропизомерах, приведенные в таблицах, получены в предположении о полной независимости обеих половин бирадикала ($\chi_p = 2560 \times 10^{-6}$ эл.-стат. ед). Однако в некоторых случаях углы между половина-

ТАБЛИЦА 6

2,2'-Дифтор-4,4'-бис (дифенилметил)-дифенил в α -метилнафталине

Концентрация, %	Процентное содержание бирадикальной формы				
	21°	53°	80°	105°	130°
5,00	1	—	8	11	2
5,33	3	—	12	13	11
5,11	2	—	9	13	11
2,62	3	4	9	—	—

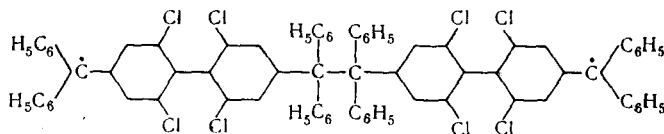
ТАБЛИЦА 7

3,3'-Диметил-4,4'-бис(дифенилметил)-дифенил в α -метилнафталине

Концентрация, %	Процентное содержание бирадикальной формы		
	21°	55°	84°
5,05	14	31	47
4,18	15	32	47
2,23	17	39	50
2,01	18	38	46

ми бирадикала могут принимать промежуточные значения от 0 до 90°, что должно приводить к слабой π -связи. Поэтому данным, полученным в предположении о полном отсутствии подобной связи, не следует придавать абсолютного значения.

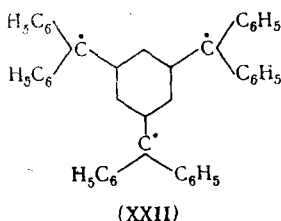
О величине взаимодействия между неспаренными электронами можно было бы судить по данным спектров ЭПР, но, к сожалению, единственный изученный этим методом бирадикал (XVI) в значительной степени ассоциирован в растворе¹⁶, образуя открытые бирадикальные димеры (или полимеры) типа:



Естественно, что подобная ассоциация препятствует правильной интерпретации спектров ЭПР.

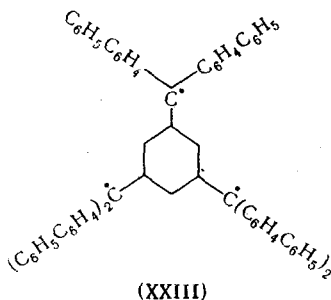
V. ПОЛИРАДИКАЛЫ

В 1965 г. появилось краткое сообщение о том, что немецкими авторами³³ была повторена попытка Лео получить углеводородный трирадикал вида:



Однако продукт не имел определенной точки плавления и, по данным элементарного анализа и измерений молекулярного веса, представляет собой ассоциированный полимер. При растворении в бензоле наблюдается спектр ЭПР с разрешенной сверхтонкой структурой.

Замена фенильных групп на дифенильные дает трирадикал (XXIII):

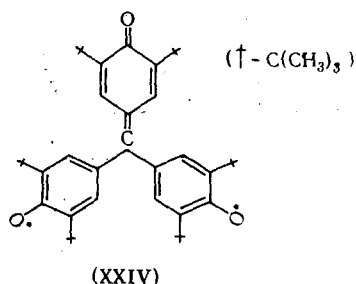


представляющий собой красно-фиолетовые кристаллы. Он дает сигнал ЭПР, однако сверхтонкая структура не разрешена ни в твердом радикале, ни при растворении его в бензоле. В растворе также присутствуют как мономерные, так и полимерные молекулы.

VI. БИРАДИКАЛЫ С ГЕТЕРОАТОМАМИ

В последнее время методом ЭПР начали интенсивно изучать и бирадикалы с гетероатомами. За исключением известного ранее порфирина, большинство бирадикалов представляет собой совершенно новые классы органических парамагнитных молекул. Как и в случае углеводородных бирадикалов, этот метод дает возможность определить по числу сверхтонких компонент спектра ЭПР и величине g -фактора тип бирадикала, к которому относится изучаемое соединение, т. е. выяснить, является ли оно просто удвоенным монадикалом или находится в триплетном состоянии, как углеводород Чичибабина.

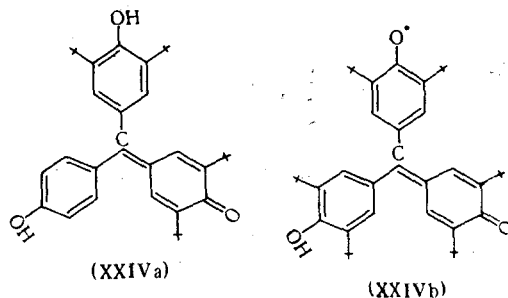
Янг и Кастро³⁴ сообщили о синтезе вещества с предполагаемой структурой (XXIV):



Методом МОХ был произведен расчет этой молекулы³⁵ в предположении, что фенильные кольца выведены из плоскости и повернуты на 30° , как и в трифенилметиле. Расчет привел к выводу, что два последние электрона должны занимать вырожденную несвязывающую орбиту при условии равенства всех кулоновских интегралов и вырожденную орбиту с энергией $0,542 \beta$, если для атома кислорода кулоновский интеграл положить равным $\alpha_o = \alpha_c + 1,5\beta$, так что в обоих случаях основное состояние является триплетным. Наиболее существенным результатом оказался предсказанный теоретически (и найденный экспериментально в спектрах поглощения) переход при очень длинных волнах ($20\,000 \text{ \AA}$). Переход этот происходит со связывающего уровня с энергией $0,827\beta$ на частично заполненные связывающие вырожденные уровни ($0, 542 \beta$), на которых находятся неспаренные электроны молекулы.

Измерения статической магнитной восприимчивости дали величину парамагнитного вклада $3,1 \times 10^{-3} \text{ см}^3/\text{моль}$. Однако, по мнению авторов, здесь возможна большая экспериментальная ошибка.

Спектр ЭПР бирадикала Янга состоит из семи перекрывающихся линий (константа СТС $A_H = 0,86 \text{ эрст}$), что указывает на взаимодействие неспаренных электронов с шестью эквивалентными протонами³⁶. Очевидно, обмен спинов происходит весьма быстро, и каждый электрон взаимодействует с шестью мета-протонами трех ароматических колец. Добавление к бирадикалу исходного вещества (XXIVa) в метилтетрагидрофуране приводит к образованию монарадикала (XXIVb):



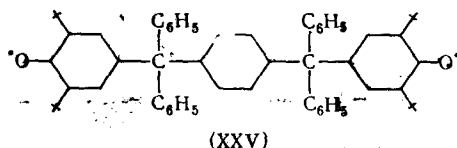
Очевидно, происходит реакция диспропорционирования:



При охлаждении раствора, содержащего бирадикал, линии спектра ЭПР уширяются, и при -50° спектр состоит из одной широкой линии. В замороженном растворе — стекле при -160° — наблюдается дипольное расщепление, причем происходит наложение линий от монарадикала и бирадикала (большее дублетное расщепление). Величина этого

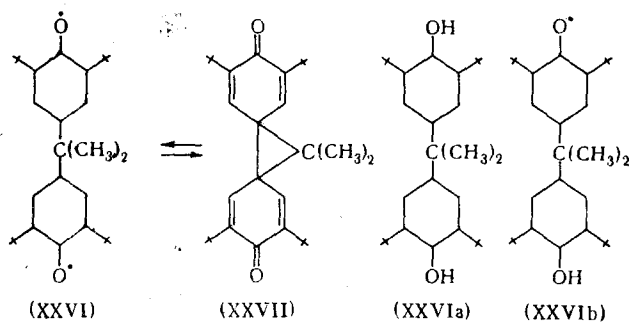
расщепления зависит от дипольного взаимодействия между неспаренными электронами, которое обратно пропорционально кубу расстояния между магнитными диполями. Таким образом, расстояние между интенсивными линиями дублета дает возможность (см. работу³⁷) определить расстояние между двумя неспаренными спинами, которое в данном случае равно 9 Å.

Другой бис-ароксильный бирадикал (XXV) был изучен Мюллером и сотр.³⁸. Измерение статической магнитной восприимчивости в бензоле показало, что в растворе содержится 88% бирадикальных молекул. Спектр ЭПР этого бирадикала состоит из трех линий, которые можно приписать двум протонам феноксильного ядра. Отсюда следует, что неспаренные электроны локализованы только в обрамляющих молекулу феноксильных группировках, не взаимодействуют друг с другом через изолирующие группы $C(C_6H_5)_2$, и бирадикал ведет себя просто как удвоенный монорадикал:

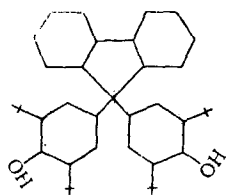


Попытка Чандросса и Крейлика³⁹ обнаружить методом ЭПР бирадикал (XXVI), полученный окислением **XXVIa**, не увенчалась успехом, хотя монорадикал (XXVIb) давал отчетливый спектр ЭПР, состоящий из триплета (два эквивалентных мета-протона с константой СТС, равной 1,67 эрст), расщепленного более слабым взаимодействием с шестью эквивалентными протонами изопропилиденовой группы (константа СТС равна 0,38 эрст.).

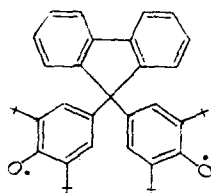
Отсутствие сигнала ЭПР в бирадикале (XXVI) может быть приписано равновесию бирадикальной формы с диамагнитным спиродиеноном (XXVII):



Замена гем-диметильной группы в **XXVIa** на 2,2-дифениленовую приводит к соединению (XXVIIIa)⁴⁰. Был исследован спектр ЭПР в процессе окисления этого вещества. Сначала появлялись три линии монорадикала (константа СТС 1,65 эрст). По мере окисления интенсивность сигнала увеличивалась, а затем уменьшалась, но не исчезала полностью. При -180° в спектре возникали две группы линий, соответствующие переходу $|\Delta m| = 1$ с расщеплениями в 126 и 30 эрст и поглощение, отвечающее $|\Delta m| = 2$ при половинном значении поля. Бóльшее расщепление приписано бирадикалу (XXVIII), а меньшее — димеру, содержащему две молекулы **XXVIII**, соединенные, по-видимому, перекисной связью:



(XXVIIIa)

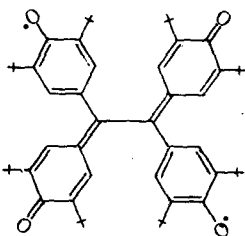


(XXVIII)

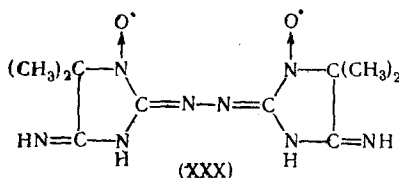
Хотя образование подобной связи довольно необычно в данном случае (из-за наличия объемистых заместителей в фенильных кольцах), концентрационная зависимость расщепления в нулевом поле подтверждает наличие димеризации. При растворении интенсивность меньшего расщепления уменьшается и исчезает гораздо быстрее, чем интенсивность большего расщепления, которое сохраняется достаточно долго. Положение линий указывает, что среднее расстояние между неспаренными электронами в XXVIII составляет 6 Å, а в димере 9,8 Å.

Недавно Чандросс⁴¹ получил интересный устойчивый бирадикал (XXIX), названный им *бис-гальвиноксидом*. Это темное кристаллическое вещество с металлическим блеском. В твердом состоянии бирадикал очень устойчив, но в инертных растворителях (10^{-3} — 10^{-4} М) обесцвечивается воздухом за несколько часов. Спектр *бис-гальвиноксида*, снятый в стеклах при 77°K, ясно указывает на то, что вещество находится в триплетном состоянии. В метилтетрагидрофуране появляется сверхтонкая структура линий, причем наблюдаются как переходы с $|\Delta m| = 1$, так и переходы при 1635 эрст, соответствующие $|\Delta m| = 2$. Используя модель двух точечных диполей, можно показать, что расщепление при $|\Delta m| = 1$ соответствует среднему межэлектронному расстоянию, равному 6 Å.

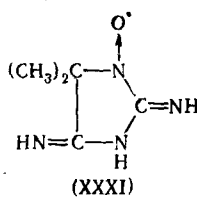
В отличие от бирадикалов (XXIV) и (XXIX), спектры ЭПР которых свидетельствуют о том, что в этих соединениях имеются два неспаренных электрона в различных частях молекулы, взаимодействующих друг с другом, в спектре ЭПР порфиридина (XXX) нет явных доказательств взаимодействия между двумя неспаренными электронами⁴².



(XXIX)



(XXX)



(XXXI)

В диметилсульфоксидном растворе этого вещества спектр состоит из трех групп линий с константой сверхтонкой структуры ~ 10 эрст. Каждая из линий расщеплена еще на четыре компоненты с константой СТС порядка 3 эрст (рис. 8). Основное расщепление вызвано, очевид-

но, взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома азота. В отличие от этого в этаноле при 300° К спектр XXX состоит только из двух линий, хотя порфиреоксид (XXXI), представляющий собой как бы половину порфиридина, при этих же условиях дает спектр ЭПР, состоящий из трех линий. Возможно, что в данном случае проявляется зависимость обменного взаимодействия от растворителя и температуры.

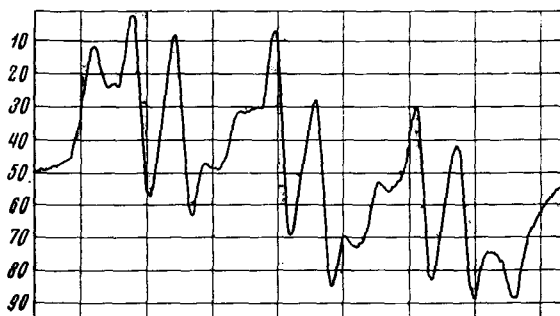
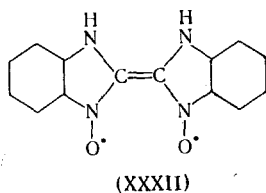


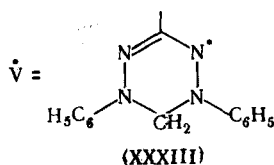
Рис. 8. Спектр ЭПР бирадикала (XXX) в диметилсульфоксиде при 80°

Обнаруженное ранее методом магнитной восприимчивости уменьшение парамагнетизма порфиридина с понижением температуры наблюдается и для NO-индиго⁴³:

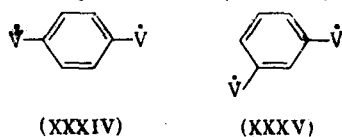


При комнатной температуре доля бирадикальных молекул велика, и восприимчивость этого соединения на 10% выше восприимчивости, вычисленной для удвоенного монорадикала. Но при температуре жидкого азота оно диамагнитно. Очевидно, в данном случае диамагнитная форма NO-индиго, как и диамагнетизм порфиридина при низких температурах, связан со сдвигом равновесия между диамагнитной и парамагнитной формами в сторону первой. Диамагнитной формой может быть либо полимер, либо, что более вероятно, диамагнитный мономер.

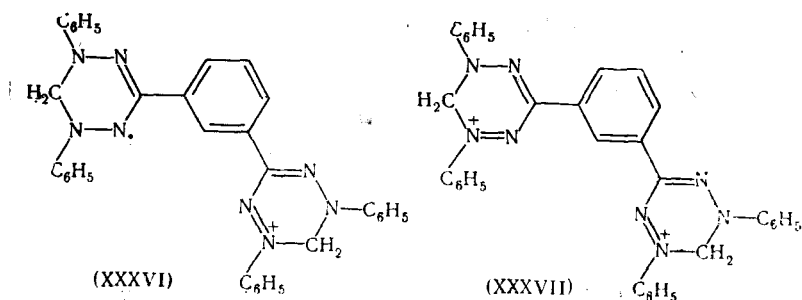
На основе фрагмента



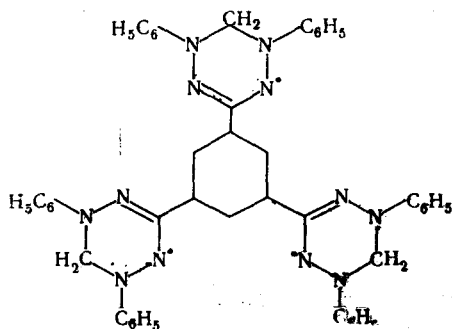
были получены зеленые бирадикалы (XXXIV) и (XXXV)⁴⁴:



Если мономерный радикал (XXXIII) дает 9 линий в спектре ЭПР, которые можно объяснить взаимодействием с двумя атомами азота, то в бирадикале (XXXIV) и (XXXV) число линий иное, соответствующее обмену между двумя неспаренными электронами. Обратимое полярографическое окисление приводит к монокаатиону (XXVI) фиолетового цвета, в котором снова можно наблюдать 9 линий монорадикала, а затем — к диамагнитному дикатиону (XXXVII):



На основе XXXIII был получен также интересный трирадикал (XXXVIII)⁴⁵:



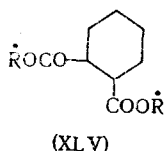
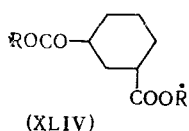
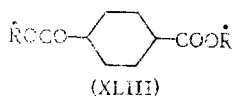
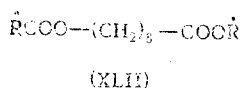
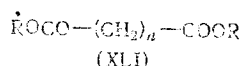
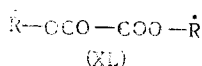
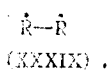
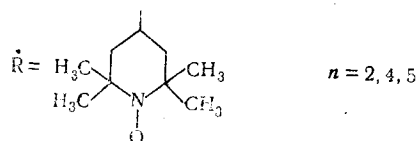
Для трех неспаренных независимых электронов результирующий спиновый магнитный момент молекулы равен $\mu = \sqrt{9\mu_B}$. Как видно из табл. 8, в отличие от порфирина и NO-индиго парамагнетизм трирадикала не убывает вплоть до температуры жидкого азота. Это дает основание полагать, что три электрона трирадикала независимы. Сверхтонкая структура спектра ЭПР трирадикала не разрешена.

ТАБЛИЦА 8

$T, ^\circ K$	μ/μ_B
298	$2,96 \pm 0,06$
195	2,97
77	3,01

Для рассмотренных выше углеводородных бирадикалов наличие изолирующей группировки между двумя половинами молекулы приводило к отсутствию обмена между ними, т. е. система σ -связей мостика препятствовала взаимодействию электронов. Ту же роль играет изолирующий мостик и в бирадикалах с гетероатомами. Однако было высказано предположение, что обмен неспаренными электронами может осуществляться и при наличии изолирующих группировок, но по другому механизму. Розанцев, Бучаченко и др.^{46, 49}, а также Лемэр, Расса, Дюпейр^{50, 51} получили и исследовали иминоксильные бирадикалы, обладающие исключительной устойчивостью и в твердом состоянии и в растворах.

В качестве фрагмента, несущего неспаренный электрон, иминоксильные бирадикалы содержат остаток:



В отсутствие обмена между неспаренными электронами в двух половинах иминоксильного бирадикала каждый электрон взаимодействует с ядром атома азота „своей половины”, и бирадикал ведет себя

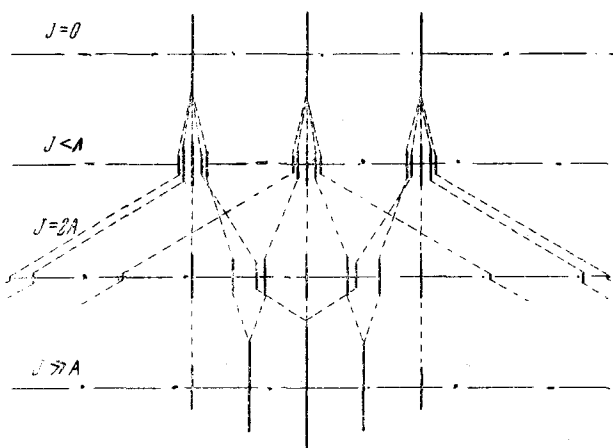


Рис. 9. Теоретический спектр в зависимости от наличия обменного взаимодействия

как удвоенный монарадикал. Спектр ЭПР в этом случае состоит из 3 линий с константой СТС, равной A . Если же между двумя электронами существует сильное обменное взаимодействие, то спектр состоит из 5 линий с константой СТС, равной $A/2$ (см. стр. 870 и рис. 9).

В отличие от монарадикала \dot{R} , сверхтонкая структура которого состоит из триплета от ядра N^{14} (константа СТС $A_N = 15,6$ эрст), расщепленного β -протонами ($A_H = 0,35$ эрст), в бирадикалах между компонентами триплетного спектра появляются дополнительные линии. Их число и интенсивность зависят от строения бирадикала. Так, в биради-

кале (XXXIX), где группы NO расположены очень близко, спектр ЭПР состоит из 5 линий, которые считаются обусловленными взаимодействием с двумя эквивалентными ядрами N^{14} . В бирадикале (XL), где имеется группа $—OCO—OCO—$, дополнительные линии не появляются

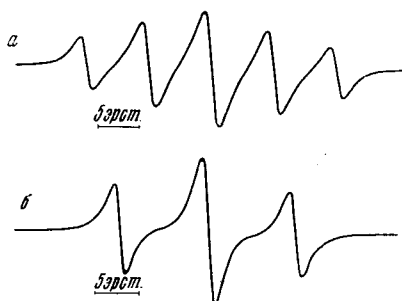
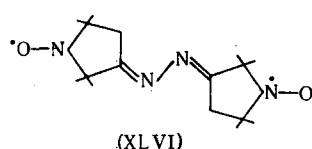
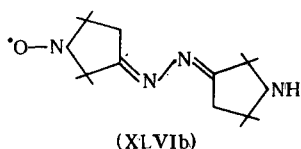
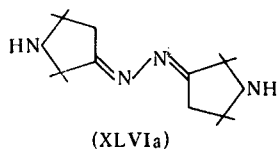


Рис. 10. Спектр ЭПР бирадикала (XLVII): а — незамещенный бирадикал, б — бирадикал, содержащий N^{15}

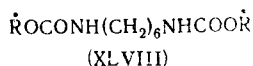
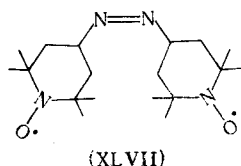
и спины ведут себя как независимые. В спектре ЭПР бирадикалов (XLI) появляются 4 дополнительные линии, что, по мнению авторов ⁴⁸, вызвано усилением взаимодействия между неспаренными электронами. У XLIII и XLIV спектры триплетные, без дополнительных линий, а у XLV снова возникает 5 линий, которые интерпретируются как указание на взаимодействие между двумя атомами азота.

Окислением азина (XLVIa) получены монарадикал (XLVIb) и бирадикал (XLVI), представляющий собой большие желтые кристаллы ⁵⁰. Интенсивность спектра ЭПР поликристаллического бирадикала в 2,16 раз больше интенсивности поликристаллического монарадикала, содержащего такое же число молекул. Монарадикал в диметилформамиде дает классический триплет с $A_N = 14,4$ эрст и $g = 2,0055$, а бирадикал — хорошо разрешенный триплет с $A_N = 7,2$ эрст. Эти данные авторы



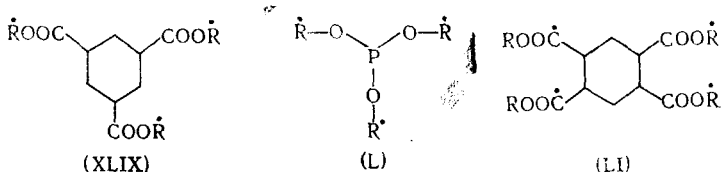
объясняют наличием обменного взаимодействия, частота которого больше частоты сверхтонкого взаимодействия, т. е. $J \gg A$. Ширина линии бирадикала (2,4 эрст) не очень отличается от ширины линии, измеренной в монарадикале при этих же условиях (2,2 эрст). Это значит, что связь между неспаренными электронами еще не столь сильна, чтобы уширить линию ЭПР за счет дипольного взаимодействия.

Аналогичный спектр дает и бирадикал (XLVII) (рис. 10, а) ⁵¹. При замене атома азота в иминоксильных группах на изотоп N^{15} в спектре появляются 3 линии (рис. 10, б). Это объясняют взаимодействием неспаренного электрона с двумя ядрами атомов азота N^{15} , имеющими ядерный спин $I = 1/2$ (случай $J \gg A$, рис. 1). Отсутствие расщепления от атомов азота азинового мостика показывает, что обмен электронами осуществляется не по системе σ -связей. Об этом же свидетельствует спектр ЭПР бирадикала (XLVIII), в котором отсутствует дополнительное расщепление на ядрах N^{14} гетероцепного мостика ⁴⁸:



Спектры ЭПР иминоксильных бирадикалов зависят и от температуры и от природы растворителя. Так, для **XL** при повышении температуры в спектре возникают добавочные линии, интенсивность которых увеличивается с температурой. На рис. 11 приведены спектры бирадикала (**XLII**)⁴⁷ в различных растворителях. Очевидно, в данном случае на вид спектра влияет не только вязкость растворителя, но и различные сольватационные эффекты.

Недавно было сообщено о синтезе на основе мономерного бирадикала R^{\bullet} полирадикалов⁵² вида



Все они изучены методом ЭПР.

Интересно отметить, что g -факторы иминоксильных бирадикалов совпадают с g -факторами соответствующих монарадикалов, и ни в одном случае не удалось наблюдать сигналы ЭПР при $g=4$, что соответствовало бы переходам $[\Delta m]=2$.

Окончательно истинный механизм обмена, наблюдаемого в иминоксильных бирадикалах, еще не выяснен. Авторы работ⁴⁶⁻⁴⁹ полагают, что перекрывание π -орбит неспаренных электронов и тем самым обмен между половинами бирадикала осуществляется в результате изгиба молекулы и деформации химических связей и углов между ними, т. е. имеет место «конформационное» обменное взаимодействие при тесных внутримолекулярных сближениях парамагнитных фрагментов бирадикала.

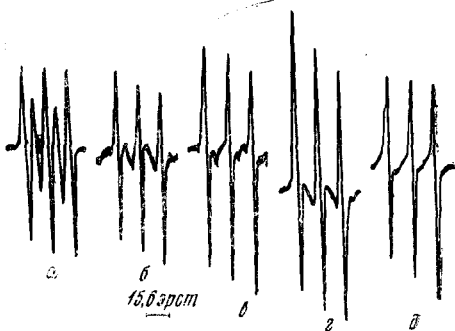
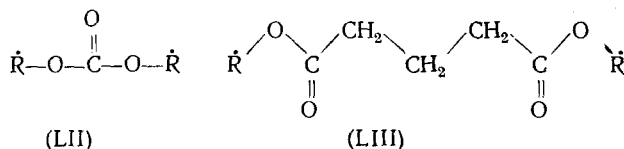


Рис. 11. Спектры ЭПР бирадикала (**XLII**) в гексане (*a*), бензоле (*б*), хлороформе (*в*), CCl_4 (*г*), уксусной кислоте (*д*)

Влияние обменного взаимодействия на ширину линии изучено на примере бирадикалов (**LII**) и (**LIII**)⁵³ (рис. 12):



В том случае, когда величина J изменяется таким образом, [что ее среднее значение \bar{J} все еще больше, чем A , ширина центральной линии и двух внешних линий остается постоянной, так как их положение не зависит от изменений J . Другие, промежуточные линии уширяются. Это уширение вызвано модуляцией обменного интеграла J . Если обратиться к записи обменного интеграла в виде (3), то видно, что величина обменного интеграла зависит от величины перекрывания двух волновых функций Φ_A (1) Φ_B (2), где Φ_A (1) — орбита неспаренного электрона в одной половине молекулы, а Φ_B (2) — в другой. Когда это перекрывание велико, интеграл имеет большую величину и, соот-

ветственно, уменьшение перекрывания приводит к уменьшению J . Поскольку бирадикал не является жесткой молекулой, он может принимать различные конфигурации, каждой из которых соответствует своя величина перекрывания Φ_A (1) Φ_B (2) и различное значение интеграла J . Эта модуляция обменного интеграла J внутримолекулярными конформационными изменениями и является релаксационным механизмом, влияющим на ширину линий бирадикала.

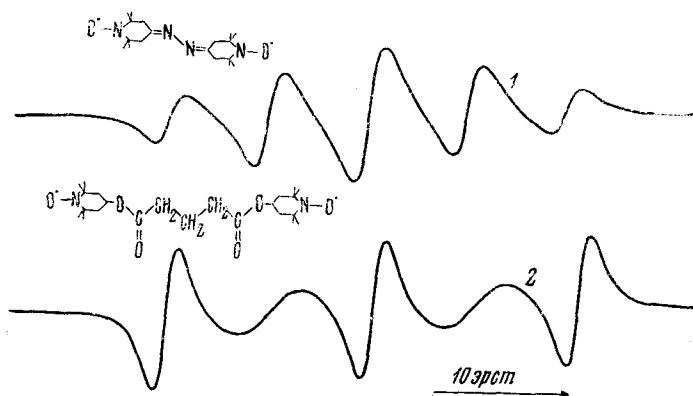
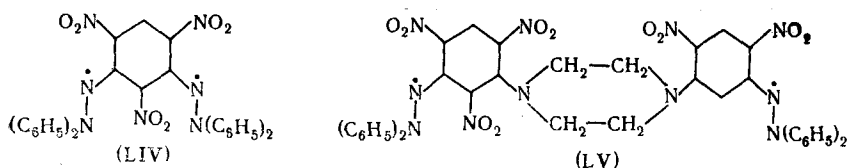


Рис. 12. Спектр ЭПР бирадикалов (XLVII) (1) и (LIII) (2)

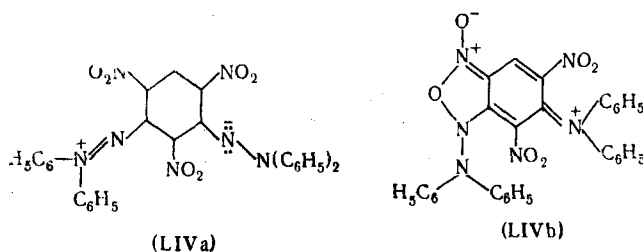
Недавно синтезированы и изучены методом ЭПР бирадикалы гидразинового ряда (LIV) и (LV)^{54, 55}.



Для бирадикала (LIV) теоретический спектр согласуется с опытным (рис. 13) при условии, что неспаренные электроны локализованы на своих половинах и каждый электрон взаимодействует лишь с двумя неэквивалентными атомами азота, причем $A_{N_1}/A_{N_2}=0,64$ и $A_{N_1} + A_{N_2}=17,13$ эрст. Это позволяет считать, что $J \ll A$, и таким образом не наблюдается взаимодействия элект-

ронов через мостик. Интересно отметить, что Гайдбергу и Вейлю⁵⁶

не удалось обнаружить бирадикальную форму LIV при окислении монорадикала бигидразина, и основное синглетное состояние полученного соединения они приписали наличию ионных структур типа:



У бирадикала (LV) наблюдается спектр ЭПР, состоящий из 9 компонент СТС (рис. 14). Теоретический спектр из девяти компонент с отношением интенсивностей 1:4:10:16:19:16:10:4:1 соответствует четырем эквивалентным атомам азота. Очевидно, неспаренные электроны не связаны каждый со своей гидразильной группой, а мигрируют с одной половины молекулы на другую, т.е. в данном случае $J \gg A$ и электроны взаимодействуют друг с другом. Поскольку в данном случае взаимодействие через σ -связи мостика

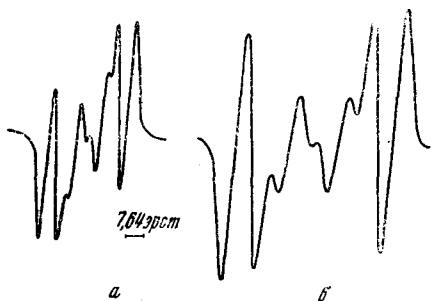


Рис. 13. Спектры ЭПР бирадикалов (LIVa) и (LIVb)

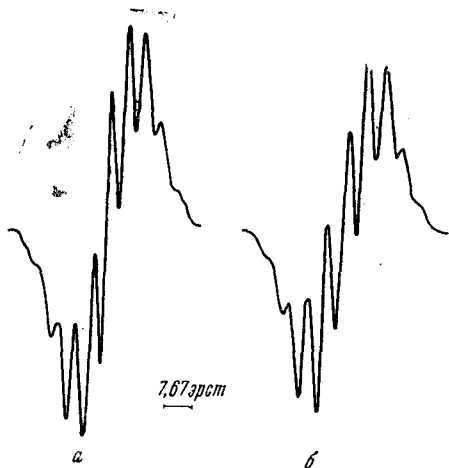
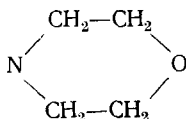
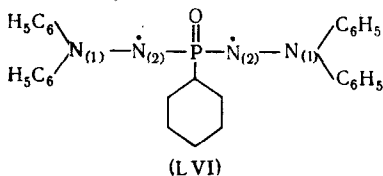


Рис. 14. Спектры ЭПР бирадикала (LV): а — экспериментальный спектр, б — теоретический спектр

исключено, то можно думать, что механизм обмена здесь, вероятно, такой же, как и в иминоксильных бирадикалах. Температурной зависимости интенсивности спектра бирадикала (LV) в интервале от $+60^\circ$ до -50° обнаружить не удалось. Дальнейшее понижение температуры приводит к уширению линий ЭПР и исчезновению сверхтонкой структуры. В переохлажденном растворе наблюдается одна линия ЭПР с шириной между точками перегиба ~ 20 эрст и g -фактором, равным 2,0035. Других линий, характерных для $S=1$, так же, как и переходов $|\Delta m|=2$, не обнаружено. Это может быть связано либо с малой интенсивностью перехода $|\Delta m|=2$, который на три порядка слабее переходов

да $|\Delta m|=1$, либо с нарушением внутримолекулярной обменной связи между половинами молекулы при переходе к переохлажденному состоянию. Анизотропная СТС в этом случае, по-видимому, не разрешается из-за дипольного уширения.

Получен также бирадикал на основе фосфонгидразина⁵⁵:

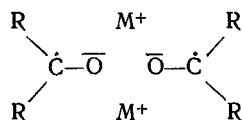


В начале окисления наблюдается спектр ЭПР монадикала, состоящий из семи компонент сверхтонкой структуры. Результат сравнения с теоретическим спектром показал, что экспериментальный спектр представляет собой

наложение двух квинтетов. Пять линий в каждом квинтете обусловлены равновероятным взаимодействием неспаренного электрона с двумя атомами гидразина. Изотропная константа СТС $A_N = 6$ эрст. Дублет с константой $A_p = 10$ эрст следует отнести к ядру фосфора. При дальнейшем окислении семикомпонентный спектр становится квинтетным с соотношением интенсивностей 1:2:3:2:1. Пять линий сверхтонкой структуры соответствуют делокализации каждого электрона только по своей половине молекулы при условии взаимодействия с двумя атомами азота гидразина. Как можно судить по виду спектра, ядро атома фосфора в расщеплении не участвует. Причин неучастия атома фосфора в сверхтонком расщеплении может быть несколько и, вероятно, основной из них является нарушение $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения при изменении фосфорного окружения при переходе от монарадикала к бирадикалу. Величина констант A_{N_1} и A_{N_2} становится в 1,5 раза больше по сравнению с монарадикалом, и суммарное расщепление $A_{N_1} + A_{N_2}$ увеличивается от 12,2 до 17,6 эрст. В переохлажденном растворе наблюдается анизотропная сверхтонкая структура, уширенная дипольными взаимодействиями. Никаких дополнительных линий, отличных от $g \simeq 2$, обнаружено не было.

VII. БИРАДИКАЛЫ МЕТАЛЛКЕТИЛОВ

При изучении спектров ЭПР кетиллов гексаметил- и пентаметилацетона оказалось, что СТС кетиллов состоит из структуры, обусловленной расщеплениями от протонов кетонной части и, кроме того, неспаренный электрон связан с двумя эквивалентными ядрами щелочного металла⁵⁸. Объяснить этот факт можно на основе димерной структуры молекулы кетила, в которой два органических радикала соединены через два эквивалентных иона щелочного металла:



Наличие димеров подтверждается и оптическими спектрами^{57, 59}, которые сильно зависят от концентрации кетиллов. Так, для флуоренона-Na-кетила в метилтетрагидрофуране при высокой концентрации наблюдается пик при 450 мμ, а с уменьшением концентрации он появляется при 525 мμ. Очевидно, в растворе существует мономер-димерное равновесие, а так как спектры димеров и мономеров практически одинаковы, то это свидетельствует о том, что при димеризации не происходит никаких изменений в электронной структуре. Молекулы димеров, таким образом, являются своего рода бирадикальными системами, в которых каждый электронный спин принадлежит преимущественно половине димера, но поделен между двумя ядрами щелочного металла. Спектр ЭПР твердых растворов кетиллов при 77°K, приведенный на рис. 15, — характерный спектр триплетных систем. Спектр, соответствующий переходу $|\Delta m| = 1$, состоит из суперпозиции двух спектров — центрального узкого синглета и широкого дублета. С увеличением размеров иона щелочного металла наблюдается уменьшение дублетного расщепления от 118 эрст для кетила Li-флуоренона до 82 эрст для K-кетила флуоренона. Оптические спектры при 77°K указывают на существование и мономерной и димерной формы. Центральный синглетный пик можно приписать мономерам (или димерам с малой величиной дипольного взаимодействия), а дублет — димерам с большим дипольным взаимодействием. Помимо перехода $|\Delta m| = 1$, наблюдается пик поглощения

при половинном значении поля. Это переход $|\Delta m|=2$ (рис. 15, *e*). Интенсивность его порядка 10^{-3} от интенсивности перехода $|\Delta m|=1$.

В жидком растворе СТС спектров димеров с большим дипольным взаимодействием уширяется релаксацией, а димеры с малым дипольным взаимодействием дают хорошо разрешенную структуру. Если провести анализ сверхтонких расщеплений в димерах кетиллов по типу Райтца и Вайссмана¹⁰, то оказывается, что и расщепление от ядер C^{13} и протонные расщепления спектров ЭПР двухвалентных и трехвалентных кетиллов соответствуют условию $A \gg J$. Скорость спинового обмена между двумя половинами ионной пары, таким образом, гораздо меньше, чем частота сверхтонкого взаимодействия, и спектр димера аналогичен спектру мономера. Температурная зависимость интенсивности поглощения согласуется с малой величиной J .

По величине дублетного расщепления можно судить о возможных структурах димерных кетиллов. Двухвалентные кетилы, кроме барий- и стронций-флуоренона, имеют полуширину $\sim 10-15$ эрст. Так как двухвалентные кетилы не диссоциируют, то можно считать, что дипольное взаимодействие в них составляет около 10 эрст. Возможная структура такого димера дана на рис. 16, *a*. В трехвалентных кетилах (рис. 16, *d*) наблюдаемая полуширина линии в 25 эрст указывает на большее дипольное взаимодействие. Для тех случаев, когда линия шире и дипольное взаимодействие сильнее, могут осуществляться структуры типа *b*, *c* (рис. 16). По всей вероятности, существует некоторое равновесие между димерными формами, и наиболее стабильная структура будет определяться несколькими факторами: структурой исходного кетона, зарядом и размерами атома металла, а также природой растворителя.

Весь изложенный материал позволяет сделать следующие выводы. Наибольшую пользу принесло применение ЭПР для определения бирадикального характера тех соединений, парамагнетизм которых не был доказан однозначно методами статической магнитной восприимчивости и орто-пара-конверсии водорода.

В отношении бирадикалов, состоящих из частей, разделенных изолирующими группировками, метод ЭПР позволяет сделать некоторые структурные выводы о распределении неспаренных электронов. Как следует из анализа СТС спектров бирадикалов этого типа, каждый неспаренный электрон локализован только в своей половине и бирадикал представляет собой удвоенный монарадикал.

Однако до сих пор нет убедительных экспериментальных данных, которые позволили бы проанализировать свойства систем типа углеводорода Чичибабина в триплетном состоянии (с «сильным обменным взаимодействием» между двумя электронами). Возможно, что отсутствие СТС в спектре ЭПР некоторых бирадикалов такого типа (а иногда и отсутствие сигнала ЭПР при комнатной температуре) связано с механизмом уширения, основной вклад в который вносится спин-решеточной

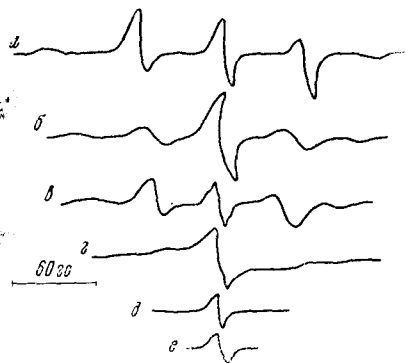


Рис. 15. Спектры парамагнитных кетиллов в метилтетрагидрофуране при 77° К. $|\Delta m|=1$, Li-флуоренон (*a*), Na-флуоренон (*b*), Li-ксантон (*в*), Ba-флуоренон (*г*), Mg-флуоренон (*д*); $|\Delta m|=2$, Li-флуоренон (*е*)

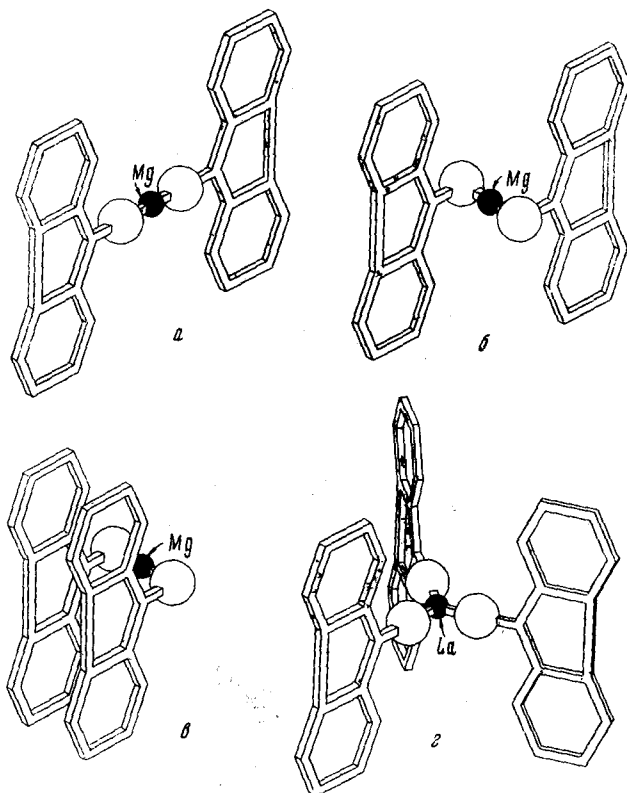


Рис. 16. Возможные структуры парамагнитных кетиллов

релаксаций. Поэтому только при очень низких температурах наблюдались переходы $|\Delta m| = 2$, соответствующие триплетному состоянию в этих бирадикалах, а также в бирадикалах металлкетиллов.

Совершенно не изучены атропизомеры, хотя несомненно, что по СТС спектров ЭПР можно было бы судить о степени копланарности двух половин бирадикала.

Необходимо также дальнейшее более детальное изучение механизма так называемого, «конформационного обмена».

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, *Acta phys. chim. USSR*, **85**, 23 (1946).
2. М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, *Усп. химии*, **16**, 29 (1947).
3. C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, **99**, 479 (1959).
4. В. Н. Сакун, А. А. Бучаченко, И. В. Александров, *ТЭХ*, **2**, 269 (1965).
5. E. Müller, I. Müller-Rodloff, *Ann.*, **517**, 134 (1935).
6. G. M. Schwab, N. Agliardi, *Ber.*, **73**, 95 (1940).
7. C. A. Hutchinson, A. Kowalsky, R. C. Pastor, G. W. Wheland, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1485 (1952).
8. G. J. Sloan, W. R. Vaughan, *J. Org. Chem.*, **22**, 70 (1957).
9. W. Theilacker, H. Schulz, U. Baumgarte, H. G. Drossler, W. Rohde, F. Thater, H. Uffman, *Angew. Chem.*, **69**, 332 (1957).
10. H. S. Jarrett, G. J. Sloan, W. R. Vaughan, *J. Chem. Phys.*, **25**, 697 (1956).
11. D. C. Reitz, S. I. Weissman, *Там же*, **27**, 968 (1957).
12. H. McConnell, *Там же*, **33**, 115 (1960).
13. H. McConnell, *Там же*, **33**, 1868 (1960).
14. R. Versohn, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 382 (1960).
15. А. Н. Бурштейн, Ю. М. Наберухин, *ДАН*, **140**, 1106 (1961).
16. R. K. Waring, G. J. Sloan, *J. Chem. Phys.*, **40**, 772 (1964).
17. G. Wittig, M. Leo, *Ber.*, **61**, 854 (1928).

18. G. Wittig, M. Leo, Ber., **62**, 405 (1929).
19. R. W. Selwood, P. B. Preckel, J. Am. Chem. Soc., **65**, 895 (1943).
20. E. Müller, Angew. Chem., **51**, 6621 (1938).
21. E. Müller, W. Bunge, Ber., **69**, 2164 (1936).
22. М. Блойс, Г. В. Браун, Д. Малинг, Свободные радикалы в биологических системах, ИЛ, М., стр. 150.
23. В. В. Воеводский, Л. А. Блюменфельд, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 457 (1962).
24. С. П. Солодовников, Кандид. диссерт., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1962, Ж. структ. химии, **2**, 282 (1961).
25. Я. К. Сыркин, В. М. Казакова, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 382.
26. В. М. Казакова, Б. И. Шапиро, И. Г. Макаров, Я. К. Сыркин, ДАН, **165**, 1340 (1965).
27. Б. И. Шапиро, Кандид. диссерт., МИТХТ им. Ломоносова, М., 1966.
28. E. Müller, H. Neuhoft, Ber., **72**, 2063 (1939).
29. G. M. Schwab, J. Voithländer, Naturwiss., **40**, 439 (1953).
30. G. M. Schwab, A. Bäumel, Ztschr. Phys. Chem., **10**, 347 (1957).
31. W. Theilacker, W. Ozegowski, Ber., **73**, 33, 898 (1940).
32. B. Pullman, A. Pullman, La théories electronique de la chimie organique, Masson, Paris, 1952.
33. G. Schmauss, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Angew. Chem., **77**, 619 (1965).
34. N. C. Jang, A. J. Castro, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6208 (1960).
35. D. Kearns, S. Ehrenson, Там же, **84**, 739 (1962).
36. R. Kreilick, J. Chem. Phys., **43**, 308 (1965).
37. G. E. Pake, Там же, **16**, 327 (1948).
38. E. Müller, R. Mayer, K. Scheffler, Naturforsch., **13B**, 825 (1958).
39. E. A. Chandross, R. Kreilick, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2530 (1963).
40. E. A. Chandross, R. Kreilick, Там же, **86**, 1260 (1964).
41. E. A. Chandross, Там же, **86**, 1263 (1964).
42. K. H. Hausser, Naturforsch., **14A**, 425 (1959).
43. R. Kuhn, W. Blau, J. Lieb, Ann., **615**, 99 (1958).
44. R. Kuhn, Angew. Chem., **76**, 691 (1964).
45. R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Trischmann, Там же, **77**, 43 (1965).
46. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 393.
47. Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Ю. В. Коханов, Там же, **1965**, 572.
48. А. А. Бучаченко, В. А. Голубев, А. А. Меджидов, Э. Г. Розанцев, ТЭХ, **1**, 249 (1965).
49. Э. Г. Розанцев, Докт. диссерт., Ин-т хим. физики АН СССР, 1967.
50. R. M. Dupeyre, H. Lemair, A. Rassat, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3771 (1965).
51. R. Briere, R. M. Dupeyre, H. Lemair, C. Morat, A. Rassat, Bull. Soc. chim. France, **11**, 3290 (1965).
52. А. А. Бучаченко, В. А. Голубев, М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, ДАН, **163**, 1416 (1965).
53. G. R. Luckhurst, Mol. Phys., **10**, 543 (1966).
54. Ю. М. Рыжманов, Ю. В. Яблоков, Б. М. Козырев, Я. И. Сташков, Р. О. Матевосян, ДАН, **164**, 1073 (1965).
55. Ю. М. Рыжманов, Кандид. диссерт., КГУ, Казань, 1967.
56. J. Heidberg, J. A. Weil, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5173 (1964).
57. N. Hirota, S. I. Weissman, Там же, **86**, 2538 (1964).
58. N. Hirota, S. I. Weissman, Там же, **82**, 4424 (1960).
59. N. Hirota, S. I. Weissman, Там же, **83**, 3533 (1961).

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР, Казань
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва