

УДК 543.217 : 541.515

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ

С. П. Соловьевников и А. И. Прокофьев

Рассмотрены данные ЭПР-спектроскопии, относящиеся к исследованию строения и электронной структуры анион-радикалов органических соединений. Эти исследования включают в себя распределение плотности неспаренного электрона в анион-радикалах, влияние заместителей на распределение неспаренного электрона, заторможенный характер движения группы и фрагментов в анион-радикалах, влияние растворителя на распределение плотности неспаренного электрона, характер ассоциации анион-радикалов с катионами металлов. Из вопросов химического поведения анион-радикалов рассмотрены реакции электронного обмена между анион-радикалами и исходными молекулами.

Библиография — 124 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1276
II. Электронная структура анион-радикалов	1279
III. Влияние заместителей и среды на электронную структуру анион-радикалов	1288
IV. Ионные пары	1294
V. Реакции электронного обмена	1299

1. ВВЕДЕНИЕ

Представления о переносе электрона в настоящее время широко используют многие химики при объяснении механизмов некоторых химических реакций. Сюда относятся реакции металлизирования, реакция Вюрца, гриньяровского синтеза, гидрирования и некоторые другие¹. В этих реакциях экспериментально регистрируются или предполагаются в качестве промежуточных продуктов анион-радикалы (АР). Хотя истинная роль АР в этих процессах не всегда до конца установлена, само их присутствие вызывает необходимость тщательного изучения их химического поведения.

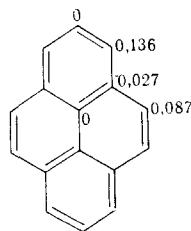
В результате применения радиоспектроскопических, оптических, полярографических, квантово-химических и других методов был получен большой материал о физико-химических свойствах этих частиц. Полученные данные значительно расширили наши представления об электронной структуре молекул, способных восстанавливаться с образованием АР.

Образование ионного продукта при взаимодействии расплавленного калия с нафталином отмечал еще Бертелло² в 1867 г. Однако систематические исследования в этой области начинаются работами Шленка³ в первой четверти двадцатого века. Он обнаружил, что ароматические кетоны и углеводороды реагируют со щелочными металлами в эфирных растворах с образованием окрашенных продуктов, имеющих свободно-радикальный характер. Свободно-радикальный характер металл-кетилов подтвердил в 1934 г. Сегден⁴, установивший их парамагнетизм. В 30-х годах исследование реакций щелочных металлов с ароматическими углеводородами продолжил Скотт⁵, который начал широко применять в качестве растворителя 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) и показал его исключительную эффективность в реакции между ароматическими углеводородами и щелочными металлами. Ряд работ⁶⁻⁸ был посвящен выяснению

состава комплексов ароматических углеводородов со щелочными металлами. На примере комплексов антрацена с литием, натрием и калием было показано, что в зависимости от количества введенного в реакцию металла M состав комплекса с антраценом А меняется от AM до AM_2 . Важным свойством растворов этих комплексов является их высокая электропроводность.

Электронное строение продуктов реакции ароматических углеводородов со щелочными металлами было установлено с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронных спектров поглощения. Анализ этих данных показал, что в растворе одним из первичных продуктов взаимодействия ароматических соединений со щелочными металлами являются моно- и дианионы этих соединений, в той или иной степени связанные с катионом металла. Сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР свидетельствует о полном переносе неспаренного электрона со щелочного металла на молекулу ароматического углеводорода и высокую степень делокализации неспаренного электрона. Простое приближение метода молекулярных орбиталей (МО) часто оказывается достаточным для описания характера делокализации неспаренного электрона. Как показывает анализ большого числа спектров ЭПР углеводородных π -электронных радикалов, величина сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на протонах (a_n) оказывается пропорциональной плотности неспаренного электрона на соответствующем атоме углерода⁹. На рис. 1 представлена зависимость величины a_n от плотности неспаренного электрона на атомах углерода (ρ_c), находящейся на нижней несвязывающей орбитали АР и рассчитанной простым методом МО. Эта линейная зависимость является обоснованием известного соотношения Мак-Коннела¹⁰: $a_n = Q\rho_c$ ($-Q = 22,5 - 30 \text{ гс}$).

Однако имеются случаи, когда простая МО-теория предсказывает нулевые значения плотности неспаренного электрона на атомах углерода, в то время как в спектрах ЭПР наблюдается СТС от атомов водорода, связанных с этими углеродными атомами. В качестве примера на диаграмме, представленной ниже, приведено распределение плотности неспаренного электрона в АР пирена^{9, 11}, полученное с помощью простой МО-теории:



Как видно из диаграммы, нулевые плотности неспаренного электрона соответствуют концевым протонам пирена. Тем не менее в спектрах ЭПР этого АР наблюдается СТС от указанных протонов с константами СТВ 1 гс.

Такое различие простой МО-теории и данных ЭПР связано с тем, что МО-теория дает значения зарядовой плотности неспаренного электрона, в то время как СТС спектров ЭПР обусловлена взаимодействием спиновой плотности неспаренного электрона (СП) с парамагнитными ядрами в радикале.

Практические методы расчета распределения СП в π -электронных радикалах предложил Мак-Лачлан¹¹. Не имея возможности подробно излагать существование этих методов, укажем лишь, что в их основе лежит

учет взаимодействия неспаренного электрона с заполненными π -оболочками. Это взаимодействие приводит к частичному «распариванию» электронов с α - и β -спинами в заполненных оболочках, в результате которого они двигаются по разным орбиталам, отличным от орбиталей, предсказанных МО-теорией. В этом случае СП на атоме углерода является суммой плотности неспаренного электрона, вычисленной простой МО-теорией, и СП электронов, соответствующим α - и β -спинам.

Когда МО-теория дает нулевые значения плотности неспаренного электрона, суммарная величина СП может иметь «отрицательный» знак по отношению к направлению спина неспаренного электрона.

Дальнейшие исследования показали, что существует также связь между величинами СТВ на ядрах ^{13}C и ^{14}N и распределением СП¹². Эти зависимости носят более сложный характер, тем не менее они хорошо согласуются с представлениями о делокализации неспаренного электрона на нижней несвязывающей орбитали АР.

С этих же позиций могут быть рассмотрены электронные спектры поглощения анионов и дианионов¹³⁻¹⁵. Электронные спектры этих частиц имеют характерные полосы в видимой области, а в УФ-области поглощение аналогично поглощению исходного углеводорода. Поглощение в видимой области обусловлено переходами неспаренного электрона, находящегося на нижней несвязывающей орбитали.

За последнее десятилетие выполнено огромное число работ по изучению АР, причем большая часть с применением метода

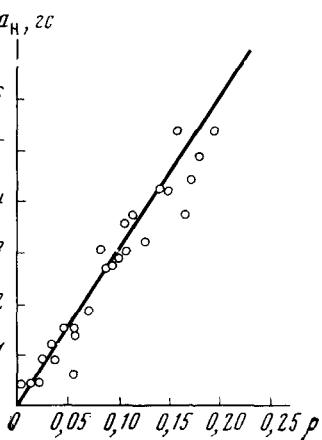


Рис. 1. Зависимость величин констант СТВ на протонах в спектрах ЭПР анион-радикалов бензола, циклооктатетраэна, нафталина, антрацена, нафтацена, пентацена, перилена, коронена, фенантрена и дифенила от плотности неспаренного электрона на соответствующем атоме углерода, вычисленной методом молекулярных орбиталей

ЭПР. Одним из важнейших химии свободных радикалов явилось обнаружение АР в процессе полярографического восстановления, проводимом непосредственно в спектрометре ЭПР¹⁶. Эта методика, разработанная Маки и Геске, значительно расширила возможности получения АР. Если восстановление щелочными металлами проводят в основном в эфирных растворах, то электрохимическое восстановление позволяет использовать большее число растворителей. В ряде случаев помимо таких аprotонных растворителей, как диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АЦ) оказалось возможным применение таких растворителей, как спирт и вода¹⁷.

Круг вопросов, решаемых с использованием ЭПР, весьма широк: распределение СП в различных АР, влияние заместителей на распределение спиновой плотности (СП), влияние растворителя и заторможенного характера вращения отдельных групп на величину СТВ, изучение реакций электронного обмена, исследование ионных ассоциатов, изучение стабильности АР и влияние на нее природы металла и растворителя, химические превращения с участием АР.

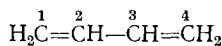
Мы решили выделить лишь несколько главных направлений в исследовании АР, не претендую на полное освещение огромной научной литературы, накопившейся за последнее время. Сюда входит изучение

электронной структуры АР различных классов химических соединений, влияние заместителей и среды на электронную структуру АР, образование ионных ассоциатов. Из вопросов, связанных с химией АР, подробно будут рассмотрены лишь реакции электронного обмена, поскольку в этой области накоплен большой и интересный материал. В отечественной литературе до последнего времени отсутствовали обзоры или монографии по рассматриваемому вопросу. Из обзоров, вышедших за рубежом, следует особо отметить обзор Геске¹⁸, работу Шварца¹⁹ и сборник²⁰.

II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АНИОН-РАДИКАЛОВ

В настоящее время изучены спектры ЭПР АР огромного числа органических соединений: полиенов, ароматических соединений с различными функциональными группами, гетероциклических и элементоорганических соединений. При описании этого большого экспериментального материала мы решили выделить наиболее важные классы химических соединений, АР которых подробно изучены, а также выделить некоторые направления в этой области.

Обзор экспериментальных данных следует начать с бутадиена, как наиболее простого примера. АР бутадиена получили Леви и Мейер²¹ электрохимически в жидком аммиаке. Спектр ЭПР этого АР изображен на рис. 2 и представляет собой квинтиплет тройныхts равными $a_1 = a_4 = 7,617 \text{ Гц}$ и $a_2 = a_3 = 2,791 \text{ Гц}$



Распределение СП хорошо описывается волновой функцией $\Psi_3 = 0,600 \times \varphi_1 - 0,371 \varphi_2 - 0,371 \varphi_3 + 0,600 \varphi_4$, полученной простым методом (МО) Хюкеля. Отношение констант СП $a_1/a_2 = 2,729$, а отношение величин СП $\rho_1/\rho_2 = 0,600^2 : (0,371)^2 = 2,615$.

Картина распределения СП в АР бутадиена подтверждается анализом спектров АР производных бутадиена²²: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Значительное число исследований было посвящено АР производных бензола. Сюда входят алкил-, циано-, карбонил-, нитро-, а также некоторые элементоорганические производные бензола. Распределение СП в некоторых из этих АР может быть истолковано на основе свойств молекулярных орбиталей бензола⁹. Из шести $2p_z$ атомных орбиталей углерода может быть образовано шесть молекулярных орбиталей: три связывающие и три разрыхляющие. Относительные энергии этих орбиталей и электронные плотности показаны на схеме 1.

Здесь пунктирные линии обозначают положение узлов π -орбиталей. Высшая связывающая и низшая разрыхляющая орбитали оказываются вырожденными. В АР бензола неспаренный электрон равнораспределен между двумя вырожденными орбиталами. Распределение электрона на вырожденных орбиталах показано в схеме. Эти две орбитали могут быть классифицированы как симметричная и антисимметричная в соответствии с их поведением при отражении в плоскости, перпендикулярной бен-

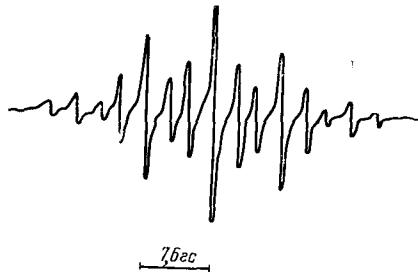
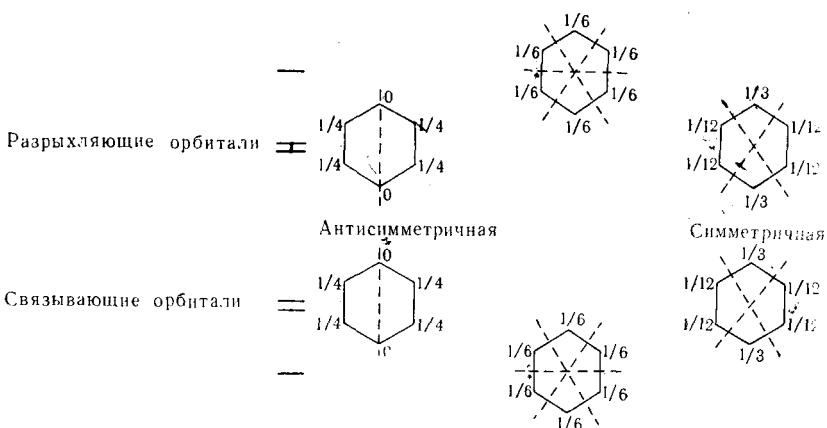


Рис. 2. Спектр ЭПР анион-радикала бутадиена в жидком аммиаке при -78°

СХЕМА 1

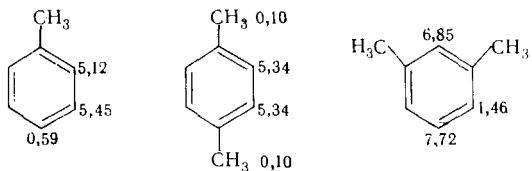


зольному кольцу и проходящей через противоположные атомы. СП на каждом атоме углерода в АР бензола равна $1/6$, и спектр ЭПР состоит из семи линий с биномиальным соотношением интенсивностей и с расстоянием между линиями $3,75 \text{ гс}$ ²³. В АР замещенных бензола, у которых симметрия ниже третьего порядка, вырождение снимается. Если возмущение, вносимое заместителем, не очень велико, то в этом случае распределение неспаренного электрона оказывается близким к распределению на одной из вырожденных орбиталей бензола. Наиболее просто это влияние заместителей может быть рассмотрено в случае чисто индуктивного характера возмущения⁹. Если заместитель электроположителен, то неспаренный электрон будет занимать антисимметричную орбиталь, и спектр ЭПР АР будет состоять из квинтиплета, обусловленного взаимодействием неспаренного электрона с орто- и мета-протонами, с константой СТВ $\sim 5 \text{ гс}$. Как видно из схемы, СП на антисимметричной разрыхляющей орбитали распределена поровну между четырьмя атомами углерода. СТВ от протона в пара-положении и от ядер заместителя должно быть малым.

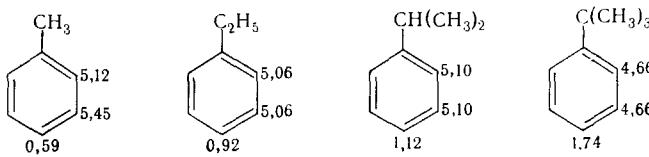
В случае электроотрицательного заместителя неспаренный электрон будет занимать симметричную орбиталь. Здесь спектр ЭПР будет сложным, но он должен характеризоваться значительным дублетным расщеплением ($\sim 8 \text{ гс}$) от протона в пара-положении с дальнейшим подрасщеплением компонент дублета, обусловленным орто- и мета-протонами.

Эти простые представления в применении к некоторымmono- и ди-пара-замещенным бензола оказались в хорошем согласии с экспериментом. Аналогичные представления развивались для орто- и мета-производных бензола⁹.

Экспериментальные данные по спектрам ЭПР АР алкилзамещенных бензола представляют наглядную иллюстрацию этих идей. На рис. 3 в качестве примера представлен спектр ЭПР АР толуола. Константы СТВ в АР толуола и *p*-ксилола²³⁻²⁶, указанные ниже на схеме, оказываются близкими к тем, которые предсказываются на основании рассмотрения антисимметричной орбитали, а в АР *m*-ксилола распределение СП лучше соответствует симметричной орбитали²⁴⁻²⁶.



Интересные особенности возникают при сравнении спектров ЭПР следующих АР:



Видно, что при переходе от толуола к *трет*.-бутилбензолу происходит заметное увеличение константы СТВ на протонах в пара-положении и уменьшение на орто- и мета-протонах⁹. Можно указать три причины, приводящие к такому изменению в распределении СП: конфигурационное взаимодействие, вибрационное взаимодействие и термическое равновес-

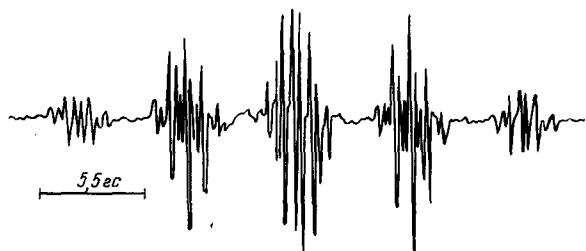
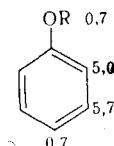


Рис. 3. Спектр ЭПР АР толуола в диметоксистане с камфорой

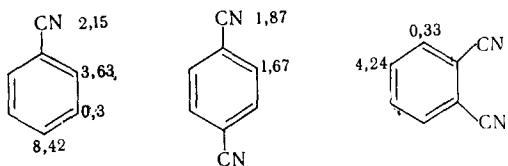
сие между двумя состояниями, близкими к вырождению. Эти механизмы должны приводить к тому, что в волновой функции неспаренного электрона наряду с антисимметричной волновой функцией будет присутствовать примесь симметричной волновой функции. Значительная константа СТВ на атоме водорода в пара-положении в АР *трет*.-бутилбензола рассматривается как результат смещения двух состояний. Роль вибрационного взаимодействия антисимметричного и симметричного состояний уменьшается по мере того, как увеличивается расстояние между этими двумя состояниями. Если расстояние между уровнями становится сопоставимым с kT , то возможно термическое заселение высшей вакантной орбитали при комнатной температуре. При выполнении этого условия константы СТВ должны зависеть от температуры. Такую зависимость обнаружили Татл²⁷, де Бур и Колла²⁸. Суммы констант СТВ a_{H} (пара) + $+a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$ уменьшаются при понижении температуры, а сумма констант a_{H} (ортого) + a_{H} (мета) на столько же увеличивается. Константы СТВ в АР *p*-ксилола не зависят от температуры, что можно объяснить большим расстоянием между уровнями²⁸. Оценки расстояния между двумя состояниями дают для толуола 384 см⁻¹ и для *p*-ксилола 868 см⁻¹.

Другим примером, иллюстрирующим действие электроположительных заместителей на вырожденные орбитали бензола, являются изученные Грандбергом и сотр.²⁹ спектры ЭПР АР аллокси-производных бензола:



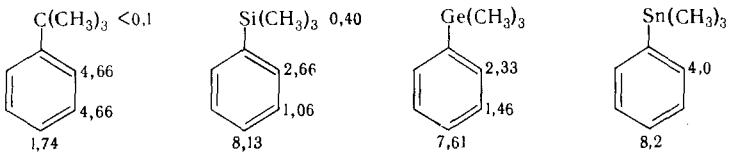
где R = CH₃, C₂H₅.

Циангруппа обладает заполненной π -связывающей и свободной анти-связывающей орбиталами, взаимодействие которых с π -орбиталями бензола необходимо учитывать при анализе спектров ЭПР АР циан-замещенных бензолов. Однако и здесь развитые выше представления оказываются применимыми при анализе данных ЭПР АР бензонитрила, терефталонитрила и фталонитрила:



В АР бенzonитрила и терефталонитрила циангруппа понижает энергию симметричной орбитали, а в АР фталонитрила — энергию антисимметричной орбитали⁹.

Представления об орбитальном вырождении уровней бензола оказываются полезным при рассмотрении другого ряда замещенных бензола^{30, 31}:



Выше было показано, что неспаренный электрон в АРmonoалкилзамещенных бензола занимает антисимметричную орбиталь. Анализ СТБ спектров ЭПР АР производных бензола, содержащих кремний, германий³⁰ и олово³¹, указывает на то, что в этих АР симметричная орбиталь расположена ниже антисимметричной. Те простые представления, которые были развиты выше, позволяют классифицировать указанные выше заместители как электроотрицательные. Однако нельзя не учитывать некоторые особенности в спектрах ЭПР, возможно связанные с сопряжением. Так, значительные константы СТБ на протонах метильных групп в АР триалкилсилилбензола могут отражать наличие некоторого взаимодействия между свободными d -орбиталями кремния и π -электронами бензольного кольца.

Рассмотренные примеры иллюстрируют такие случаи снятия вырождения, когда неспаренный электрон находится либо на симметричной, либо на антисимметричной орбитали. Однако при слабом возмущении, вносимом заместителем, может происходить лишь незначительное перераспределение СП между этими орбиталями. Такую картину наблюдали Френкель и сотр.³² в АР бензола-1-D, в котором один атом водорода замещен на дейтерий. В отличие от АР бензола, в котором найдена константа СТБ 3,75 гс, в АР бензола-1-D зафиксированы следующие константы СТБ: $a^2_H = a^3_H = a^5_H = a^6_H = 3,92 \pm 0,01$ гс, $a^4_H = 3,41$ гс, $a^1_D = 0,55 \pm 0,01$ гс. Введение дейтерия приводит к несколько большему заселению антисимметричной орбитали по сравнению с симметричной. Конлейну и сотр.³³ удалось снять вырождение в самом АР бензола соответствующим подбором условий. Спектр ЭПР АР бензола в смеси тетрагидрофуран (ТГФ) — ДМЭ (2 : 1) при повышении температуры выше -20° изменяется, и вместо семи линий с биномиальным распределением интенсивностей наблюдается основной триплет ($a^1_H = 6,5$ гс) с дополнительным подрасщеплением каждой компоненты триплета на квинтиплет ($a^2_H = 1,75$ гс). Авторы полагают, что снятие вырождения происходит за счет

обменного взаимодействия с катионом металла, в результате которого неспаренный электрон занимает симметричную орбиталь.

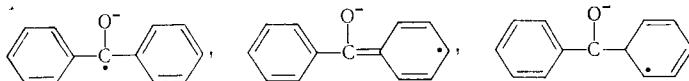
Помимо бензола были исследованы АР ряда соединений с симметрией D_{3h} , D_{6h} и D_{8h} , электронное состояние которых вырождено: трифенилена, *симм*-трицианотриазола³⁴, *симм*-триметилсилилбензола³⁵, тринитробензола³⁶, коронена³⁷ и циклооктатетраена³⁸. При химическом методе генерации АР *симм*-трицианотриазола, *симм*-триметилсилилбензола и тринитробензола наблюдается отклонение в распределении СП от симметрии исходных молекул. Эти отклонения связываются с устраниением орбитального вырождения и с распределением СП по одной из вырожденных орбиталей. В качестве одной из возможных причин снятия вырождения рассматривают взаимодействие катиона металла с одной из функциональных групп³⁶.

Циклооктатетраен (ЦОТ) легко принимает два электрона, переходя в дианион. Спектр ЭПР АР ЦОТ состоит из девяти линий с биномиальным распределением интенсивностей и константой СТВ $3,2 \text{ гс}$ ³⁸. Существует представление, согласно которому при присоединении одного электрона происходит уплощение ЦОТ, так что АР становится плоской структурой с симметрией D_{8h} . Электронное состояние плоского ЦОТ должно быть орбитально вырождено. Однако исследование ЭПР АР монодимерированного ЦОТ не выявило признаков снятия вырождения³⁹. Мак-Лечлан³⁹ объясняет отсутствие этих признаков тем, что колебания С—С-связей, приводящие к растяжению или сжатию молекулы, более эффективно взаимодействуют с электронным движением, нежели другие типы колебаний. Эти взаимодействия приводят к появлению орбиталей, соответствующих полносимметричному распределению СП.

Применение вышеописанных представлений оказывается неудовлетворительным при исследовании спектров ЭПР АР замещенных бензола с заместителями, имеющими собственные π-электроны. В этих АР орбитали неспаренного электрона сильно отличаются от орбиталей бензола, и необходим независимый расчет для трактовки спектров ЭПР. К этим заместителям относятся карбонильная, нитрозо-, нитро- и некоторые другие более сложные функциональные группы. Удовлетворительное описание распределения СП в АР указанных соединений может быть проведено методом Мак-Лечлана¹¹ при соответствующем выборе параметров для кулоновского и обменного интегралов (МО-параметры).

Спектры ЭПР *p*-бензосемихинона⁴⁰, *o*-бензосемихинона⁴¹, 1,4-нафтоsemихинона, 9,10-антрасемихинона, *o*-фенантрахинона и др.⁴² хорошо описываются в рамках метода Мак-Лечлена, если для МО-параметров принять следующие значения: $\alpha_0 = \alpha_C + 1,2\beta$, $\beta_{CO} = 1,56\beta$.

Основные черты распределения СП в АР карбонильных соединений могут быть рассмотрены на примере валентных схем АР бензофенона:



из которых следует, что в спектре ЭПР АР бензофенона должна наблюдаться основная СТС от протонов в орто- и пара-положениях, а СТС от мета-протонов должна быть малой. Действительно, Казакова и Сыркин⁴³ получили константы СТВ для орто- и пара-протонов, равные $2,1 \text{ гс}$, а для мета-протонов $0,7 \text{ гс}$.

Интересные особенности проявляются в спектрах ЭПР АР некоторых карбонильных соединений. В АР ацетофенона, бензальдегида⁴⁴, терефталевого альдегида^{45, 46}, 1,4-диацетилбензола⁴⁶ обнаружено нару-

ТАБЛИЦА 1
Константы СТВ и СП в АР карбонилсодержащих соединений

АР	По ожиданию	α_{H} , г^{-1}	СП (эксп.)	СП (расчет)
	1a (CH_3) 1b 1 2 3 4 5 6	6,73 — — 4,251 1,070 6,397 0,875 3,712	0,2476 — — 0,1794 —0,0451 0,2784 —0,0369 0,1566	0,2540 0,1323 0,090 0,1775 —0,0554 1,2605 —0,0446 0,1591
Ацетофенон				
	1a (CHO) 1b 1 2 3 4 5 6	8,507 — — 4,685 1,307 6,471 0,750 3,393	0,3589 — — 0,1977 —0,0551 0,2730 —0,0316 0,1432	0,3555 0,1155 0,0525 0,1904 —0,0632 0,2425 —0,0365 0,1433
Бензальдегид				
	1a (CHO) 1b 1 2 5	3,81 — — 1,16 1,54	0,1607 — — 0,0489 0,065	0,1602 0,0871 0,1434 0,0451 0,0641
цик - Терефталевый альдегид				
	1a (CHO) 1b 1 2 3	3,89 — — 2,08 0,70	0,1641 — — 0,0878 0,0295	0,1590 0,0869 0,1444 0,0799 0,0298
транс - Терефталевый альдегид				

шение в симметрии СТВ относительно оси, проходящей через карбонильный атом углерода и атом углерода в пара-положении. В табл. 1 представлены константы СТВ в спектрах ЭПР некоторых карбонильных АР.

Такая неэквивалентность констант СТВ в орто- и мета-положениях вызвана взаимодействием протонов бензольного кольца с карбонильными группами. Вращение карбонильной группы заторможено и происходит, по-видимому, с частотой, меньшей некоторой характеристической частоты, определяемой из спектров ЭПР (10^7 – 10^6 Гц). Заторможенный характер вращения карбонильной группы приводит к существованию цис- и транс-форм АР терефталевого альдегида и 1,4-диацетилбензола⁴⁶. Свободная энергия перехода цис-формы в транс-форму $\Delta F_{293^\circ} = -200 \pm 25 \text{ кал/моль}$ в АР терефталевого альдегида, и $210 \pm 90 \text{ кал/моль}$ в АР 1,4-диацетилбензола, а отношение $N_{\text{цик}}/N_{\text{транс}} = 1,4$. Удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретически рассчитанных значений СП были получены при следующем выборе МО-параметров: $\alpha_0 = \alpha_{\text{C}} + 1,55\beta$, $\beta_{\text{CO}} = 1,5\beta$, $\beta_{\text{CC}^*} = 1,1\beta$, где β_{CC^*} — обменный интеграл между карбонильным атомом углерода и атомом углерода бензольного кольца. Асимметрия в распределении СП достигалась введением отрицательной коррекции к кулоновскому интегралу атома углерода в положении 6 ($\delta = -0,05 \div -0,15$).

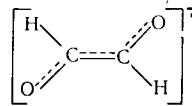
Подобная асимметрия в константах СТВ наблюдалась в спектрах ЭПР АР *транс*-стильбена⁴⁷ и *транс*-азобензола⁴⁸:

	5	6	α	6'	5'	4'	2'	3	4	5	6	α
Стильбен	3,03	0,83	4,00	0,80	1,94	4,51	gs					
Азобензол	2,81	0,78	2,81	0,78	2,03	4,84	gs					

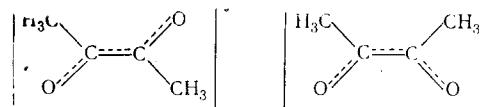
Учет взаимодействия между атомами в положениях 2 и α , а также 2' и α' , которое изменяет кулоновские интегралы атомов в положениях 2 и 2', позволяет добиться совпадения теоретически рассчитанных и экспериментальных значений СП. Однако, как и в случае карбонильных АР, физический смысл этого взаимодействия остается невыясненным. Маки⁴⁵ высказал предположение, что причина асимметрии кроется, возможно, в поляризации π -электронного облака электрическим дипольным моментом карбонильной группы.

Ригер и Френкель⁴⁶ описали спектры ЭПР целого ряда АР, содержащих карбонильную группу. Эти АР относятся к ароматическим, резонансно-стабилизированным парамагнитным частицам. Однако были исследованы и менее устойчивые алифатические кетиляны, полученные в частности, из гексаметилацетона, пентаметилацетона⁴⁹ и диэтилпинаколина⁵⁰.

В последнее время Рассел с сотр.²⁰ провели широкое исследование парамагнитных частиц, образующихся при восстановлении сопряженных дикетонов, и получивших название семидионы. Восстановление сопряженных три- и тетракетонов приводит к соответствующим АР: семитрионам и тетраонам. Простейшим представителем семидионов является АР, образующийся при восстановлении глиоксала⁵¹.



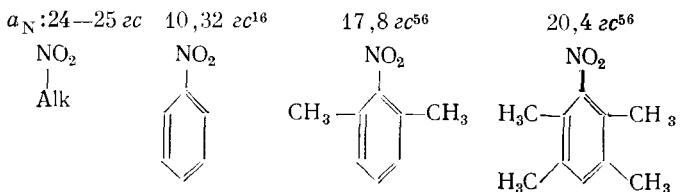
Спектр ЭПР этого АР представляет собой тройной, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с двумя атомами водорода. Анализ этого спектра позволил оценить распределение СП, согласно которому максимальная величина СП находится на карбонильных атомах углерода. При восстановлении диацетила с помощью спектров ЭПР было установлено образование двух парамагнитных частиц⁵²:



с соотношением интенсивностей сигналов 20 : 1. Исследование температурной зависимости этих сигналов позволило определить разницу в стабильности изомерных семидионов. Оказалось, что *транс*-изомер более стабилен, чем *цикло*-изомер. Большие величины констант СТВ для *цикло*-изомера объясняются образованием «более плотной» ионной пары и, вследствие этого, соответствующим увеличением спиновой плотности на карбонильных атомах углерода. Введение объемных заместителей (изо-

пропил, трет.-бутил) приводит к образованию только *транс*-изомеров⁵³. Исследование многочисленных производных семидионов дает наглядную картину того, как в зависимости от конформаций, углов связей и других причин происходит изменение в константах СТВ на β -протонах. Эти вопросы более подробно рассмотрены в следующей главе.

Легкость электрохимического генерирования АР, содержащих нитрогруппу, позволило детально исследовать спектры ЭПР АР большого числа нитросоединений. Локализация неспаренного электрона на нитрогруппе обусловлена ее высокой электроотрицательностью. На приведенных ниже диаграммах показано, как строение нитросоединений влияет на величину СТВ с ядром азота нитрогруппы:



где $\text{Alk} = \text{CH}_3^{54}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9^{55}$.

Если в АР алифатических нитросоединений СП целиком локализована на нитрогруппе, то в АР нитробензола примерно половина СП оттянута в бензольное кольцо за счет сопряжения. Уменьшение этого сопряжения в результате выведения нитрогруппы из плоскости бензольного кольца в АР орто-диметилнитробензола и нитродурола приводит к большей локализации неспаренного электрона на нитрогруппе по сравнению с нитробензолом. Удовлетворительное согласие теоретически рассчитанного распределения СП в АР нитросоединений с экспериментом было достигнуто со следующими параметрами $a_N = a + 2,2 \beta$; $\beta_{\text{CN}} = 1,2 \beta$; $a_0 = a + 1,7 \beta$; $\beta_{\text{NO}} = 1,67 \beta$, найденными Ригером и Френкелем⁵⁷. Константа СТВ на атоме азота (a_N) описывается выражением $a_N = A \rho_N^\pi + 2B \rho_O^\pi$, где $A = (99 \pm 10) \text{ гс}$, $B_0 = -(35,8 \pm 5,9) \text{ гс}$, ρ_N^π и ρ_O^π — СП на атомах азота и кислорода.

По-разному ведут себя при восстановлении алифатические нитро- и полинитросоединения. Если мононитроалканы дают относительно устойчивые первичные АР, то полинитросоединения при восстановлении способны образовывать парамагнитные дианионы. Так, Лагеркранц⁵⁸ при восстановлении тетранитрометана дитионитом в щелочной среде обнаружил образование дианион-радикала нитроформа $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^\cdot$. Образование такого дианиона было подтверждено восстановлением калиевой соли нитроформа. Спектр ЭПР дианиона нитроформа состоит из семи линий с константой СТВ на ядрах азота 8,4 гс и соотношением интенсивностей, соответствующем взаимодействию неспаренного электрона с тремя эквивалентными ядрами азота. В процессе восстановления калиевой соли нитроформа, помимо $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^\cdot$, наблюдается образование нового дианион-радикала $[\text{CH}(\text{NO}_2)_2]^\cdot$ с константами СТВ $a_N = 9,6 \text{ гс}$, $a_H = 4,1 \text{ гс}$. При электрохимическом восстановлении различных производных динитроалканов наблюдается разрыв C—C- или C—X-связей с образованием соответствующих дианион-радикалов⁵⁹. Образование парамагнитных дианионов было обнаружено Сыркиным и сотр. при восстановлении *p*-динитродифенилметана⁶⁰.

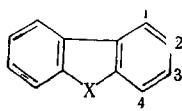
Ряд работ был посвящен изучению АР диарильных систем типа $\text{Ar}-\text{Ar}$ и $\text{Ar}-\text{X}-\text{Ar}$. Одним из вопросов, связанных со строением этих

соединений, является степень нарушения сопряжения между ароматическими кольцами, соединенными одинарной C—C-связью. Такое нарушение возможно за счет отталкивания водородных атомов и выведения арильных фрагментов из плоскости сопряжения. Исследование дифенила⁶¹, 1,1'-динафтила⁶², 9,9'-диантрила⁶³, у которых угол между арильными плоскостями составляет соответственно $\sim 30^\circ$, $\sim 70^\circ$ и $\sim 90^\circ$, показало, что в АР дифенила и динафтила неспаренный электрон делокализован по обоим ароматическим фрагментам, а в АР диантрила лишь в одном.

Изучение мостиковых АР интересно с точки зрения проводимости различных группировок —Х—. С этой целью были исследованы АР дифенилметана^{64–66}, дифенилэтана^{64–66}, дифенилового эфира⁶⁶, *p*-циклофанов^{66, 67}, *p*-динитродифенилметана^{68, 69}, *p*-динитродифенилового эфира⁶⁸, *p*-динитродифенилсульфида⁶⁸. Как показали Сыркин и сотр.⁶⁵, первоначально сделанные выводы⁶⁴ о возможности делокализации неспаренного электрона в АР дифенилметана и дифенилэтана были основаны на ошибочных экспериментальных данных, связанных с регистрацией спектров ЭПР вторичных АР. Данные по исследованию *p*-циклофанов и *p*-динитродифенилметана неоднозначны. Различия в спектрах АР, полученных из *p*-динитродифенилметана, обусловлены высокой подвижностью атомов водорода группы —CH₂—. Как указывают Сыркин и сотр.⁶⁹, в зависимости от условий можно наблюдать спектры ЭПР моноанион-радикала, в котором, по их данным, отсутствует сопряжение, и дианион-радикала *p*-динитродифенилметила, характеризующегося полной делокализацией неспаренного электрона по всей молекуле. Однозначное заключение можно сделать о делокализации неспаренного электрона между нитрогруппами через —CF₂— группу в АР динитродифторметана на основании анализа простого спектра ЭПР⁷⁰, который представляет собой триплет квинтиплетов, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с двумя ядрами азота ($a_N = 12,9$ гс) и двумя ядрами фтора ($a_F = 14,8$ гс). Делокализацию неспаренного электрона наблюдали в АР дифенилсульфона Кайзер с сотр.⁷¹, а также Джердил и Люкен⁷². Распределение СП в фенильных кольцах этого АР подобно распределению в АР дифенила.

Интенсивное исследование АР ароматических углеводородов и ароматических соединений, содержащих атомы кислорода и азота, в значительной степени определяется простотой теоретического анализа их спектров ЭПР. Включение в ароматические системы многоэлектронных атомов, таких, как сера, фосфор, селен приводит к определенным затруднениям при трактовке спектров. Одним из немногих подходов к учету влияния этих атомов на электронную структуру таких элементоорганических молекул является включение в рассмотрение *d*-орбиталей. Квантовомеханический способ учета взаимодействия *d*-электронов с *p*-электронами, предложенный Лонге-Хиггинсом⁷³, позволяет уподобить атом серы двойной связи в этилене. Такое рассмотрение, по мнению Лонге-Хиггинса, дает возможность понять ароматический характер тиофена. Поскольку сам тиофен не восстанавливается, для проверки этих представлений был выбран дibenзотиофен и родственные соединения. Ниже представлены константы СТВ от протонов бензольных ядер⁷⁴:

X	a_1	a_2	a_3	$a_4, \text{гс}$
O	4,87	0,98	4,87	1,96
S	4,48	0,86	5,16	1,46
Se	4,27	1,02	5,27	1,02
—CH=CH—	0,32	2,88	0,72	3,60



Расчет констант СТВ в рамках схемы Лонге-Хиггинаса, учитывающей взаимодействие p - и d -электронов, дал следующие значения для бензо-тиофена: $a_1=1,36$ гс; $a_2=2,30$ гс; $a_3=0,02$ гс; $a_4=2,63$ гс (d -модель). Параллельно был проведен второй расчет, учитывающий взаимодействие π -электронов ароматической части молекулы с неподеленной парой p -электронов серы и кислорода. Полученные константы СТВ лучше согласуются с экспериментом, нежели в случае учета d -электронов:

	a_1	a_2	a_3	a_4 , гс
Дибензотиофен	3,99	-1,23	5,03	0,75
Дибензофуран	4,78	-1,41	4,80	1,86 (p -модель)

На основании этих результатов Джердил и Люкен сделали вывод, что взаимодействие d -орбиталей атома серы с π -орбиталями ароматической системы невелико.

Урберг и Кайзер²⁰ сравнили участие различных валентных состояний серы в сопряжении на примере тиоксантона и его сульфона. Данные свидетельствуют о том, что в обоих случаях атом серы слабо участвует в сопряжении по сравнению с карбонильной группой. Из анализа спектров ЭПР АР *bis*(p -нитрофенил)-сульфида, сульфоксида и сульфона сделан вывод, что распределение неспаренного электрона в этих соединениях мало зависит от валентного состояния серы.

Проблему d - π -сопряжения обсуждали при исследовании АР пиазтиола и пиазселенола Стром и Рассел⁷⁵, Соловьев и Тодрес⁷⁶. Однако данных в пользу d - π -взаимодействия не было получено. Эта проблема возникает также при исследовании АР, содержащих атом фосфора, таких, как ароматические и алифатические фосфины и фосфиноксиды⁷⁷. Поиски более отчетливого проявления участия d -орбиталей в сопряжении привело к исследованию спектров ЭПР АР неароматического типа^{78, 79}, таких как $[R_2Si]_n$. Спектры ЭПР АР циклов $[(CH_3)_2Si]_6$ и $[(C_2H_5)_2Si]_6$ свидетельствуют о взаимодействии неспаренного электрона с 6 атомами кремния и 12 атомами углерода. Такую делокализацию авторы работы⁷⁸ связывают с взаимодействием d -орбиталей атомов кремния, на которых, по их мнению, находится неспаренный электрон.

III. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ АНИОН-РАДИКАЛОВ

Следует специально остановиться на обзоре работ по исследованию влияния заместителей, растворителя и заторможенного характера движения функциональных групп в АР на их спектры ЭПР. Некоторые из этих вопросов рассматривались на ряде примеров в предыдущем разделе. В частности, было показано, что полуэмпирические квантовохимические методы позволяют удовлетворительно описывать влияние заместителей на распределение СП. В настоящем разделе мы остановимся на некоторых специальных методах подхода к влиянию заместителей.

Ригер и Френкель⁸⁰ показали, что отношение величин СП в орто- и пара-положениях АР связано с величиной π -энергии неспаренного электрона:

$$\rho_{\text{орт}}^{\pi} / \rho_{\text{пара}}^{\pi} = 1/4(x_0^2 - 2)^2$$

где x_0 — корень секулярного уравнения. В случае слабого взаимодействия заместителя с кольцом $x_0 \rightarrow 1$, а отношение $\rho_{\text{орт}}^{\pi} / \rho_{\text{пара}}^{\pi}$ приближается к $1/4$, т. е. орбиталь неспаренного электрона становится близкой к симметричной орбитали бензола. В случае сильных электроакцепторных

групп x_0 стремится к нулю, а отношение $\rho^{\pi}_{\text{орт}} / \rho^{\pi}_{\text{пара}}$ к 1. Для АР нитробензола и бензонитрила это отношение равно 0,83 и 0,43 соответственно. Таким образом, отношение СП в орто- и пара-положениях является качественной мерой, характеризующей электроотрицательность заместителя. Однако этот метод не получил широкого распространения.

Были сделаны попытки учесть влияние заместителей на величину констант СТВ, используя уравнение Гамметта. В табл. 2 приведены зна-

ТАБЛИЦА 2

**Константы СТВ на ядре азота и σ_p -константы Гамметта для АР
пара-замещенных нитробензолов**

Заместитель	a_N , эс	σ_p	Заместитель	a_N , эс	σ_p
NH ₂	12,18	-0,172	Br	9,70	0,238
OCH ₃	11,57	-0,111	CONH ₂	8,37	—
CH ₃	10,79	-0,129	COOCH ₃	7,73	0,385
F	10,76	-0,056	CN	7,15	0,674
H	10,32	0,00	COCH ₃	7,02	0,502
C ₆ H ₅	9,84	—	SO ₃ CH ₃	6,90	—
Cl	9,83	0,238	CHO	5,83	0,50
			NO ₂	1,74	0,778

чения констант СТВ на ядре азота (a_N) в АР паро-замещенных нитробензолов⁸¹ и σ_p -констант Гамметта (по Беккуму⁸²).

Проведенный Боуэрсом²⁰ анализ таких данных дал следующие значения ρ в уравнении Гамметта $\lg(a_N^X/a_N^H) = \rho \cdot \sigma_n$ для различных растворителей: —0,833 в ДМФ, —0,888 в ДМСО, —0,750 в АЦ. Корреляция a_N - и σ_n -констант не достаточно удовлетворительна, тем не менее следует отметить определенное соответствие между этими величинами.

Бродский и сотр.^{83, 84} нашли, что для АР паро-замещенных нитродифенилов зависимость a_N от σ_n удовлетворительно описывается уравнением

$$a_N^H - a_N^X = \Delta a_N^X = 3,60 \sigma - 0,3$$

с коэффициентом корреляции ($r = 0,958$). Записав a_N для АР нитродифенилов как функцию от a_N для АР паранитробензолов при использовании данных работы⁸¹, эти авторы оценили степень ослабления влияния заместителя на величину a_N при введении второго бензольного кольца:

$$a_N = 5,61 + 0,424 a_N'$$

откуда следует, что отношение углов наклона (ρ) в уравнениях Гамметта для этих двух рядов составляет $\sim 0,4$. Это соответствует тому, что влияние заместителя в рассматриваемых АР при введении второго бензольного кольца ослабляется в 2,5 раза.

В первом разделе обзора были рассмотрены некоторые примеры проявления заторможенного характера вращения функциональных групп на спектры ЭПР АР. Асимметрия в спектрах карбонильных соединений азобензола, стиленана свидетельствует об отсутствии свободного перехода между *цикло*- и *транс*-формами. Эти примеры относятся к «статическим» случаям, когда барьер между двумя конформациями достаточно высок, а переходы совершаются с низкой частотой и не влияют на спектры ЭПР. Однако имеются примеры, где при анализе данных ЭПР необходимо учитывать характер движения различных групп в АР. Это наглядно показали Стоун и Маки⁸⁵ при анализе констант СТВ в АР нитроалканов RR'CHNO₂^{17, 18, 85}.

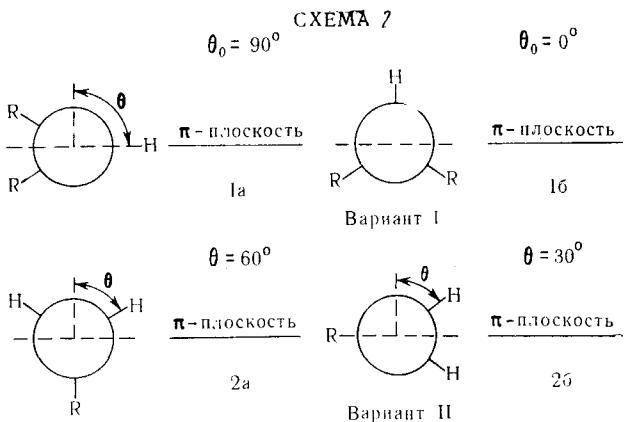
ТАБЛИЦА 3

Константы СТВ в АР некоторых нитроалканов

R	R'	$a_N, \text{гс}$	$a_H^\beta, \text{гс}$	Вариант
CH ₃	H	25,5	9,75	II
C ₂ H ₅	H	24,8	9,98	II
n-C ₃ H ₇	H	24,2	9,76	II
n-C ₅ H ₁₁	H	25,1	10,1	II
CH ₃	CH ₃	25,2	4,6	I
C ₂ H ₅	CH ₃	24,7	3,19	I
C ₂ H ₅	CH ₂ OH	24,7	3,26	I

Как видно из табл. 3, величины констант СТВ на ядре азота (a_N) почти не зависят от заместителей R и R'. Там, где R'=H, $a_H^\beta = 9,9 \pm 0,14 \text{ гс}$ и не зависит от R. В АР с одним β -протоном a_H^β значительно меньше, чем в случае двух β -протонов. Резкое изменение величин констант СТВ на β -протоне при переходе от RCH₂NO₂ к RR'CHNO₂, где R и R' — алкильные заместители, связывается с проявлением заторможенного характера вращения RR'CH-группы вокруг C—N-связи. Угловая зависимость константы СТВ на β -атомах водорода в RR'CH—X описывается выражением: $a_H^\beta = Q(\theta) \rho_X^\pi$ ⁸⁶, где $Q(\theta) = B_0 + B_2 \cos^2 \theta$, ρ_X^π — СП на $2p_z$ -орбитали, θ — угол между $2p_z$ -орбиталью и CH-связью, спроектированными на плоскость, перпендикулярную C—X-связи. Хорс菲尔д, Мортон и Виффен⁸⁷ определили константы B_0 и B_2 при исследовании радикала CH₃CHCO₂H, которые равны 3,2 и 43,5 гс соответственно. Так как $B_0 \ll B_2$, то $Q(\theta) \approx B_2 \cos^2 \theta$. В жидкой фазе алкильные группы жестко не фиксированы, и Q изменяется с вращением алкильных групп. В этом случае уравнение, описывающее угловую зависимость констант СТВ от β -протонов, должно быть модифицировано $a_H^\beta = \langle Q(\theta) \rangle \rho_X^\pi$, где $\langle Q(\theta) \rangle$ — усредненное значение Q. В общем случае $\langle Q(\theta) \rangle$ есть квантовомеханическое усреднение $\cos^2 \theta$ по соответствующим вращательным волновым функциям $\psi(\theta)$. В пределе свободного вращения $\langle Q(\theta) \rangle = (1/2) B$ и $a_H^\beta = 1/2 B \rho_C^\pi$.

Можно различать несколько равновесных конформаций (схема 2):



Качественное рассмотрение этих конформаций показывает, что $a_H^\beta (1b) > a_H^\beta (1a)$ и $a_H^\beta (2b) > a_H^\beta (2a)$.

ТАБЛИЦА 4

Константы расщепления в анион-радикалах некоторых нитрофтороганических соединений

R	R'	a_N , гс	a_F^β , гс	Вариант
H	F	20,05	28,8	II
CF_3	F	19,25	24,85	II
CF_3OCH_3	F	19,7	49,0	II
$\begin{array}{c} \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_2-\text{CFNO}_2 \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$		15,9	93,3	I
	Cl	21,6	42,1	I

Различия в константах СТВ, по-видимому, связаны с существованием разных равновесных конформаций и с различным влиянием заторможенного движения на величину $\langle Q(\theta) \rangle$.

Усреднение в классическом и квантово-механическом приближении качественно приводит к одинаковым результатам. Увеличение амплитуды колебаний в классическом случае приводит к уменьшению $\langle Q(\theta) \rangle$ для равновесных положений вблизи 0 и 30° и к увеличению для углов 60 и 90° . Аналогичный эффект вызывает уменьшение высоты барьера в квантово-механическом рассмотрении.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что для варианта I $a_H^\beta \neq 0$ и $\theta \neq 90^\circ$ это приводит к конформации Iб. Из приведенных конформаций следует, что a_H^β (Iб) $>$ a_H^β (2а), но это противоречит эксперименту, т. е. приходится предположить, что β -протоны не фиксированы, а имеют некоторую свободу вращения.

Заторможенный характер вращения оказывает, по-видимому, существенное влияние на величины констант СТВ в спектрах ЭПР АР нитрофтороганических соединений⁸⁸ $\text{RR}'\text{CFNO}_2$. Можно полагать, что для этих анионов справедливо выражение:

$$a_F^\beta \approx (B_0 + B \cos^2 \theta) \rho_N^\pi + Q_F \rho_F^\pi$$

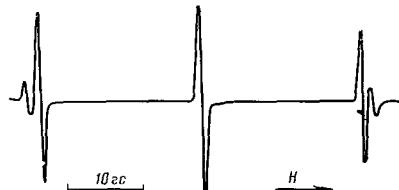
В связи с тем, что в большинстве АР, приведенных в табл. 4, a_N постоянно в

пределах 2 гс, вклад члена $Q_F \rho_F^\pi$ в Рис. 4. Спектр ЭПР АР тетраизопропенилнитробензола в ацетонитриле величину расщепления на β -атомах пилнитробензола в ацетонитриле

фтора в CF_2 , по-видимому, одинаков.

Интересный пример конформационных различий в строении АР 2,3,5,6-тетраизопропилнитробензола обнаружили Мак-Кинни и Геске⁸⁹. В спектре ЭПР этого АР появляются линии СТВ, соответствующие двум различным «поворотным изомерам» А и В. На рис. 4 показан спектр ЭПР, возникающий при восстановлении тетраизопропилнитробензола в ацетонитриле. Частицы А и В характеризуются константами СТВ на ядре азота 23,6 и 22,0 гс соответственно. Поскольку g -факторы частиц А и В одинаковы, то центральные компоненты их спектров сливаются. Константа равновесия $K = B/A$ равна 2,3, а $\Delta G^{298^\circ} = (-5,0 \pm 1) \cdot 10^2$ кал/моль.

Заторможенный характер движения фрагментов циклогекса-1,2-семидиона обнаружил Лоун⁹⁰. При 25° спектр ЭПР этого АР содержит пять линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с



четырьмя эквивалентными α -протонами ($a_H = 10,34 \text{ гс}$ в ДМЭ). Однако при охлаждении до -96° появляется спектр, состоящий из семи линий и отвечающий двум парам эквивалентных протонов с $a_H = 14,2 \text{ гс}$ и $a_H = 6,9 \text{ гс}$. Отсюда следует, что при понижении температуры происходит замедление конверсии, и экваториальные и аксиальные протоны становятся различимыми. При 25° частота конверсии равна $(14,2 - 6,9) \cdot 2,8 \cdot 10^6 = 2 \cdot 10^7 \text{ гц}$, т. е. время жизни АР в одной конформации менее $5 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$. Рассел и Стром⁹¹ показали, что в спектрах ЭПР АР в ряду от циклогепта-1,2-семидиона до циклопентадекан-1,2-семидиона при 25° присутствуют сигналы от двух конформаций. Это свидетельствует о том, что при такой температуре время жизни одной конформации $> 10^{-7} \text{ сек}$.

Талати и Рассел⁹² нашли, что введение заместителей в циклогекса-1,2-семидион существенно изменяет величины констант СТВ экваториальных и аксиальных протонов. Однако сумма этих величин остается практически постоянной (см. табл. 5). Эти данные позволяют сде-

ТАБЛИЦА 5

Константы СТВ (гс) для 4-замещенных алкилцикло-1,2-семидионов при 25° в диметилсульфоксиде

4-Заместитель	$a_{\text{акс.}}$	$a_{\text{экв.}}$	$a_{\text{акс.}} + a_{\text{экв.}}$
H	9,83	9,83	19,66
CH_3	12,33	7,34	19,67
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	12,63	7,02	19,65
трет.-бутил	13,02	6,64	19,66
транс-4,5- $(\text{CH}_2)_4$	13,18	6,59	19,77

лать вывод, что наблюдаемые константы СТВ ($a_{\text{экв.}}, a_{\text{акс.}}$) коррелируют с истинными константами ($a_{\text{акс.}}^0 = 13,18 \text{ гс}, a_{\text{экв.}}^0 = 6,59 \text{ гс}$) простыми уравнениями:

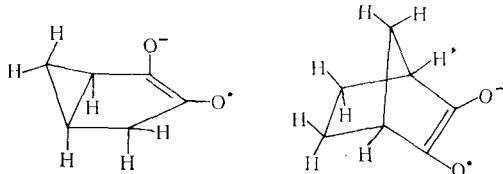
$$a_{\text{акс.}} = 13,18f + 6,69(1-f)$$

$$a_{\text{экв.}} = 6,59f + 13,18(1-f)$$

где f — доля молекул в одной из стабильных конформаций.

Расчет с помощью этих уравнений показал, что с увеличением размеров заместителей все большая часть молекул находится в стабильном состоянии, и доля конверсирующих частиц падает.

Особый интерес представляют семидионы, полученные из бициклических дикстонов:



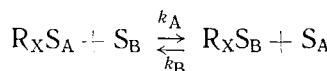
Сверхтонкая структура спектров ЭПР этих АР содержит компоненты от всех имеющихся протонов. Отнесение констант СТВ сделано на основе исследования соответствующих алкилзамещенных семидионов^{20, 93, 94}. Вопрос о механизме передачи спиновой плотности на дальние протоны подробно не выяснен, однако авторы полагают, что здесь имеет место гомогиперконъюгация.

Аналогичные эффекты влияния пространственного расположения атомов на спектры ЭПР обнаружил Рассел²⁰ на примере семидионов, по-

лученных из производных декалина, стероидальных кетонов, бициклических углеводородов и др.

Измеряемые в спектрах ЭПР константы СТВ АР, строго говоря, относятся к определенному растворителю и зависят от его природы. Людвиг с сотр.⁹⁵ обнаружили изменение в константах СТВ на ядре азота в АР нитробензола от 10,32 гс в АЦ до 9,7 гс в ДМФ. Аналогично ведут себя АР замещенных нитробензола⁹⁶. Отметим, что изменение констант СТВ от протонов ароматического кольца невелики. Однако в АР семихинонов протонные константы СТВ изменяются на 2—45% при переходе от ДМСО к водно-спиртовым растворам⁹⁷.

Одной из причин, вызывающей изменение в константах СТВ, по-видимому, является перераспределение спиновой плотности в АР за счет специфической сольватации функциональных групп и образования водородных связей. Джендел, Фрид, Френкель⁹⁸, предположив существование равновесия между различными типами комплексов АР с растворителями, смогли удовлетворительно описать зависимость величин констант СТВ от состава раствора. В чистых растворителях S_A и S_B существуют комплексы R_XS_A и R_XS_B радикала R_X с одной молекулой S_A и S_B. В смеси растворителей имеется равновесие



Может оказаться, что константа СТВ от рассматриваемого ядра в комплексе R_XS_A(a_A) будет отличаться от величины СТВ в комплексе R_XS_B(a_B). Наблюдаемые спектры ЭПР будут зависеть от скорости обменной реакции. В случае медленного обмена время жизни радикальных комплексов $\tau \gg |\gamma(a_A - a_B)|^{-1}$, (γ — гиромагнитное отношение для электронов), и спектр будет содержать компоненты, относящиеся как к комплексу R_XS_A, так и к R_XS_B. Такой случай наблюдали Корвайя и Жиагометти на примере АР *m*-нитрофенола в смесях воды и ДМФ⁹⁹. В случае быстрого обмена будет наблюдаться лишь один спектр с константой СТВ, равной усредненному значению

$$\tilde{a} = p_A a_A + p_B a_B,$$

где p_A и p_B — доли комплексов R_XS_A и R_XS_B:

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} = \frac{1}{1 + K \cdot \alpha}; \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} = \frac{K \cdot \alpha}{1 + K \cdot \alpha}$$

Время жизни τ_A и τ_B комплексов R_XS_A и R_XS_B зависят от констант скоростей и концентраций:

$$\tau_A = \frac{1}{k_A [S_B]}; \quad \tau_B = \frac{1}{k_B [S_A]}; \quad \alpha = \frac{[S_B]}{[S_A]},$$

константа равновесия

$$K = \frac{k_A}{k_B} = \frac{[R_X S_B] [S_A]}{[R_X S_A] [S_B]}.$$

Средняя наблюдаемая константа СТВ (\tilde{a}) для быстрого обмена может быть выражена несколько преобразованной формулой:

$$\tilde{a} = \frac{1}{2} (a_A + a_B) + \frac{1}{2} [(K \cdot \alpha - 1)/(K \cdot \alpha + 1)] \cdot \Delta,$$

где $\Delta = (a_B - a_A)$. Если это уравнение изобразить графически в координатах a , $\frac{2\delta\tilde{a}}{\Delta}$, где $2\delta\tilde{a} = 2[\tilde{a} - \frac{1}{2}(a_A + a_B)]$, то для $K = 10$ получится кривая, изображенная на рис. 5. Значение K выбрано произвольно для иллюстрации вида выражения⁹⁸.

Это значение K соответствует случаю, когда комплекс с растворителем S_B значительно прочнее, чем комплекс с растворителем S_A . Значение a меняется быстро от a_A в чистом растворителе S_A ($\alpha=0$), так как с добавлением малых количеств сильнокомплексующего растворителя и для малых значений K имеем линейную функцию для \tilde{a} от констант СТВ в чистых растворителях:

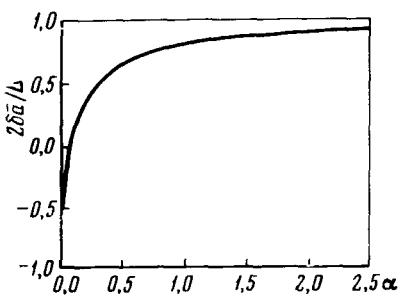


Рис. 5. Зависимость константы СТВ от состава раствора (см. текст)

изменении констант СТВ на ядре азота нитрогруппы в АР нитробензола, *p*-нитроанилина, *p*-нитроанилина в водно-ацитонитрильных смесях⁹⁸. Добавление малых количеств воды приводит к заметному увеличению константы СТВ на ядре азота. При увеличении процентного содержания воды эта величина изменяется мало, и при достаточно большой концентрации остается постоянной, что свидетельствует о полной «сольватации» АР молекулами воды.

IV. ИОННЫЕ ПАРЫ

Изучение образования ионных пар до сих пор проводилось методами электрохимии и УФ-спектроскопии и только недавно в этой области начали применять радиоспектроскопические методы: Симонс¹⁰⁰ проанализировал различные данные ЭПР-спектроскопии, позволяющие прямо или косвенно судить об образовании ионных пар в растворе: 1) анализ зависимости констант СТВ от диамагнитного противоиона, 2) изменение свойств АР, в частности изменение симметрии в распределении СП, 3) изменение формы линии ЭПР, 4) анализ спектров ЭПР парамагнитных димеров, находящихся в триплетном состоянии.

Рассмотрим отдельно эти данные. СТВ от ионов щелочных металлов часто наблюдается в спектрах ЭПР АР в эфирных растворителях. Этот эффект обнаружили Адам и Вейсман¹⁰¹. Исследуя спектр ЭПР натриевого кетила бензофенона, они обнаружили расщепление каждой компоненты спектра на четыре линии, возникшие в результате взаимодействия неспаренного электрона с магнитным моментом ядра Na^{23} , имеющего спин $\frac{3}{2}$. В дальнейшем такое взаимодействие наблюдалось в спектрах ЭПР многих АР, полученных восстановлением щелочными металлами. Во всех случаях СП на катионе мала, тем не менее регистрация малого расщепления позволяет сделать вывод об образовании ионной пары. В табл. 6, взятой из работы Симонса, собраны данные о константах СТВ на ядрах катионов металла (a_M) в различных растворителях, и вычислены СП на этих ядрах (ρ_{ns}).

ρ_{ns} принято равным $a_M/a_{\text{атом}}$, т. е. отношению констант СТВ на катионе металла и на свободном металле в газовой фазе. Анализ величин

констант СТВ на катионах указывает на то, что природа растворителя играет определяющую роль в образовании ионных пар. Это связано с большей или меньшей сольватацией ионов. Количественно, к сожалению, этот вопрос недостаточно исследован, и сейчас можно лишь отметить, например, что константы СТВ от катиона Na^+ в ионных парах с АР нафтилина увеличиваются в ряду ДМЭ, ТГФ, диэтиловый эфир (ДЭЭ).

Строение АР также играет существенную роль. Величина магнитного взаимодействия зависит от перекрывания s -орбитали катиона с орбиталью неспаренного электрона в анионе. Как отмечает Симонс, предположительными местами локализации катиона будут положения с максимальным значением отрицательного заряда.

Асертон и Вейсман¹⁰² нашли заметное увеличение константы СТВ на ^{23}Na в натрийнафтилине, растворенном в различных эфирах, при повышении температуры. В ТГФ при понижении температуры эта величина стремится к нулю. Авторы предполагают, что при понижении температуры катион располагается в узле волновой функции неспаренного электрона между положениями 9, 10, так что перекрывание волновой функции неспаренного электрона АР с s -орбиталью катиона равно нулю. При повышении температуры катион начинает колебаться относительно своего положения, что приводит к увеличению перекрывания и констант СТВ.

Другое объяснение этого эффекта состоит в том, что при понижении температуры усиливается сольватация катиона и увеличивается расстояние между катионом и парамагнитным ионом¹⁰³. Эта зависимость рассматривается как результат равновесия $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$, где A — ионная пара

с константой СТВ на ядре Na $a_{\text{Na}} = 1,5 \text{ гс}$, а B — ионная пара с $a_{\text{Na}} = 0$. При больших значениях k_1 и k_{-1} будет наблюдаться усредненный спектр. Если две различные ионные пары имеют разные константы СТВ a_A^{Na} и a_B^{Na} и вероятности нахождения форм A и B равны p_A и p_B , то константа равновесия (K) может быть выражена через эти величины

$$K = \frac{p_B}{p_A} = \frac{\tau_B}{\tau_A} = \frac{k_1}{k_{-1}},$$

где τ_A и τ_B — времена жизни форм A и B . В случае быстрого обмена между формами a_{Na} будет зависеть от температуры в соответствии с формулой

$$a_{\text{Na}} = p_A a_A^{\text{Na}} + p_B a_B^{\text{Na}} = \frac{a_A^{\text{Na}} + K a_B^{\text{Na}}}{1 + K}.$$

Для ряда систем, согласно этому выражению были определены теплоты равновесия и изменения энтропии (см. табл. 7).

Из температурной зависимости ширины линий ЭПР были определены константы k_1 , k_{-1} и энергии активации реакций образования ионных пар (см. табл. 8).

Условие быстрого обмена между ионными парами выполняется не всегда. Так, спектр ЭПР натрийнафтилина в ДЭЭ при низких температурах (ниже -80°) соответствует двум различным ионным парам с различными значениями констант СТВ от ядра натрия $a_{\text{Na}} = 0,8 \text{ гс}$ и $a_{\text{Na}} = 0,06 \text{ гс}$. Хирота¹⁰³ относит большие константы СТВ к контактным ионным парам, а меньшие — к ионным парам, разделенным молекулами растворителя.

ТАБЛИЦА 6

Константы СТВ на ядрах катионов (a_M) в ионных парах парамагнитных анионов (M^+A)

Анион	Катион	Растворитель	a_M , эс	ρ_{1S}
Нафталин	Li	ТГП	0,37	0,26
	Na	ТГП	1,26	0,40
	Rb	ТГП	0,09	0,026
	Cs	ТГП	1,81	0,14
	Na	ТГФ	1,05	0,32
Дифенил	Li	ТГП	0,136	0,095
	Na	ТГП	0,079	0,025
	K	ТГП	0,083	0,101
	Rb	ТГП	0,33	0,091
	Cs	ТГП	1,16	0,142
Антрацен	Li	ДЭЭ	1,7	0,0
	Na	ТМЭД	2,083	0,66
	K	ТМЭД	0,157	0,19
	Na	МеTГФ	4,5	0,47
	Na	МеTГФ (-100°)	0,5	0,16
	Na	ТГП	0,08	0,025
	Cs	ТГП	0,54	0,066
Азулен	Li	ТГФ	0,174	0,12
	Na	ТГФ	0,538	0,17
	K	ТГФ	0,2	0,24
Пирацен	Na	МеTГФ (-80°)	0,176	0,056
	Cs	ТГФ (-100°)	-0,2	-0,024
	Cs	ТГФ (-20°)	-0,7	+0,085
Дурохинон	Li	трет.-АМОН	0,22	0,45
	Na	трет.-АМОН	0,85	0,27
<i>p</i> -Бензохинон <i>o</i> -Бензохинон	Na	трет.-БиОН	0,2	0,06
	Li	трет.-БиОН	0,3	0,21
	Na	трет.-БиОН	0,2	0,06
Гексаметилацетон Бензофенон	(Na) ₂	ТГФ (-70°)	1,7	0,54
	Li	ДМЭ	0,67	0,47
	(Li) ₂	ДМЭ	1,125	0,79
<i>t</i> -Динитробензол	Na	ТГФ	0,26	0,082
	K	ТГФ	0,2	0,24
	Rb	ТГФ	0,9	0,25
	Cs	ТГФ	2,45	0,30

Приложение: ТГП — тетрагидропиран, ДЭЭ — диэтиловый эфир, ТМЭД — тетраметилэтоксилен-диамин, МеTГФ — 2-метилтетрагидрофуран, ДМЭ — диметоксиэтан, ТГФ — тетрагидрофуран, трет.-АМОН — трет.-амиловый спирт, трет.-БиОН — трет.-бутиловый спирт. Во второй колонке в скобках указана температура измерений, в остальных случаях опыты проводились при комнатной температуре.

ТАБЛИЦА 7

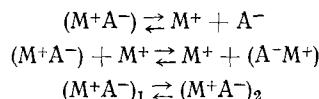
	Натрий—антрацен в MeTГФ	Натрий—антрацен TГФ—MeTГФ (1:1)	Натрий—нафталин TГФ	Натрий—нафталин TГФ—ДЭЭ (1:1)
a_A^{Na} , гс	1,55	1,55	1,45	1,00
a_B^{Na} , гс	0	1,15	0	0
ΔH° , ккал/моль	$-4,6 \pm 0,3$	$-6,2 \pm 0,5$	$-4,8 \pm 0,5$	$-6,4 \pm 0,8$
ΔS° , энтр. ед.	-23 ± 3	-25 ± 3	-20 ± 4	-33 ± 4

ТАБЛИЦА 8

	Натрий—антрацен в MeTГФ	Натрий—нафталин в TГФ—ДЭЭ (1:3)
k_1 , сек. $^{-1}$	$5 \cdot 10^7 (-60^\circ)$	$1 \cdot 10^8 (-80^\circ)$
k_{-1} , сек. $^{-1}$	$4 \cdot 10^8 (-80^\circ)$	$7 \cdot 10^8 (-80^\circ)$
ΔE_1 , ккал/моль	3·0	6·0
ΔH_{-1} , ккал/моль	7,4	11,5

Образование ионных пар проявляется также в изменении констант СТВ на ядрах АР в зависимости от природы катиона, растворителя или по сравнению со свободным ионом. Под свободным анионом понимается парамагнитная частица, полученная электрохимическим восстановлением с использованием в качестве фона тетраалкиламмониевых солей. В этом случае с большой степенью достоверности можно пренебречь образованием ионных пар. В одних случаях, как например, на протонах в положениях 9, 10 аниона антрацена (катионы Na, K, растворители ТГФ, тетраметилэтилендиамин) изменение констант СТВ составляет всего несколько процентов¹⁰⁰. В других случаях эти изменения бывают значительно больше. Спектр ЭПР литиевой соли дуросемихинона в трет.-амиловом спирте характеризуется двумя различными константами СТВ от протонов метильных групп. Таким образом, можно полагать, что катион лития относительно долго пребывает у одного атома кислорода¹⁰⁴. Аналогичная картина возникает в АР *m*-динитробензола при образовании ионной пары с катионом щелочного металла. Возмущение, вносимое катионом приводит к тому, что константа СТВ на одном ядре азота составляет ~ 10 гс, в то время как на другом $\sim 0,2$ гс¹⁰⁰.

Интересная информация о кинетических характеристиках ионных ассоциаций может быть получена при изучении специфических уширений линий СТС. Рассмотрим отдельно уширения, связанные с изменением констант СТВ от ядер щелочного металла и ядер АР. Причиной изменения констант СТВ от ядер металлов могут быть реакции¹⁰⁰:



Эти реакции влияют на время жизни парамагнитной частицы в определенном спиновом состоянии, что, в свою очередь, приводит к уширению линий. Первые две реакции приводят к равномерному уширению всех линий. Хирота и Вейсман¹⁰⁵ нашли, что добавление иодида натрия к натриевому кетилю ксантона приводит к заметному уширению линий. Третья реакция представляет собой переход от ионной пары I с констан-

той СТВ (A_1) к ионной паре 2 с константой (A_2). Существенным обстоятельством является то, что переход от одного типа ионной пары к другой происходит с участием одного катиона. При этом не происходит исчезновения расщепления от металла. Рис. 6 иллюстрирует характер уширения линий, вызываемой третьей реакцией, для ионных пар, находящихся в равновесии и имеющих константы СТВ на металле a_1 и a_2 ¹⁰⁰. В случае медленного обмена будут наблюдаться два набора линий, как это видно из рис. 6 (1). При увеличении скорости обмена каждая пара

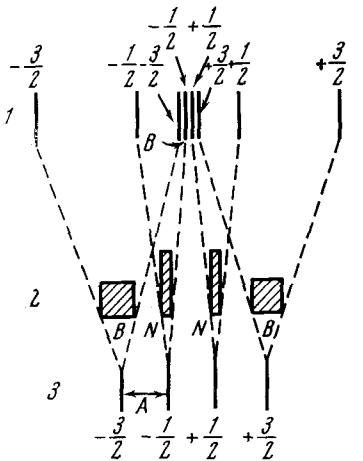


Рис. 6. Расщепление от катиона на металле ($I = \frac{3}{2}$) в спектре ЭПР двух ионных пар, имеющих константы СТВ A_1 и A_2 : 1 — медленный обмен, 2 — промежуточный случай, 3 — быстрый обмен

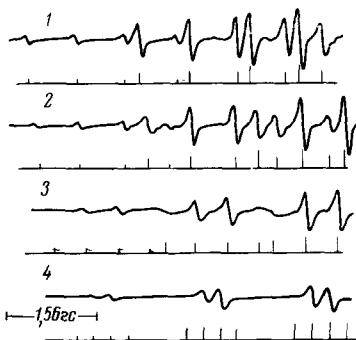


Рис. 7. Температурная зависимость ширин линий в спектре ЭПР АР нафталина с калием в смешанных растворителях тетрагидрофуран (25%) и диэтиловый эфир (75%). Под спектрами приведены ожидаемые относительные интенсивности линий в отсутствие эффектов уширения, связанных с обменными процессами — -60° (1), -75° (2), -85° (3), -95° (4)

линий будет уширяться до взаимного перекрывания, и в результате мы получим одну уширенную линию, соответствующую каждому спиновому состоянию. Так как линии $\pm \frac{3}{2}$ (см. рис. 6) разнесены в поле значительно сильнее нежели линии $\pm \frac{1}{2}$, то уширение линий $\pm \frac{3}{2}$ будет значительно сильнее по сравнению с линиями $\pm \frac{1}{2}$ (2). При быстром обмене будет наблюдаться лишь квадруплет узких линий (3). На рис. 7 (Хирота¹⁰³) имеется наглядная иллюстрация такого рода уширений компонент СТС от Na в натрийнафталине в смешанном растворителе из ТГФ и ДЭЭ при различных температурах. Отчетливо видно, что две крайние компоненты от Na резко уширены при -100° .

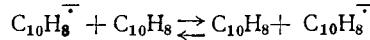
О динамическом характере сольватации может свидетельствовать специфическое уширение линий СТС самого АР. Оно выражается в альтернировании ширин линий СТС. Одной из причин альтернирования может быть миграция катиона между двумя эквивалентными функциональными группами в анионе. Стационарная картина этого процесса представляется в неэквивалентности величин констант СТВ от ядер, входящих в эти функциональные группы. Например, в ионных парах АР *m*-динитробензола с катионами щелочных металлов константа СТВ от одного ядра азота составляет 10 gs , а от другого 0,2 gs ¹⁰⁰. Ситуация здесь осложняется тем, что к таким же эффектам может привести либо

флуктуация сольватной оболочки, либо конформационные переходы в молекуле¹⁰⁶.

Другим процессом ионной ассоциации является образование парамагнитных димеров, обнаруженное Вейсманом и сотр.^{107, 108}. Наглядным примером таких структур является комплексообразование АР 2,2'-бипиридила и родственных лигандов с двухвалентными катионами (Be^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}). Спектры ЭПР этих систем в твердой фазе при -196° характеризуются наличием триплетных состояний, соответствующих строению хелатных комплексов двух молекул АР с катионом двухвалентного металла. Определение констант нулевого расщепления из спектров ЭПР парамагнитных димеров позволило оценить значение среднего расстояния между анионами в этих димерах. В димере АР 4,7-дифенил-1, 10-фенантролина, 2,2'-бихинолина и 2,2'-бипиридила с катионами Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} это расстояние равно примерно 7 Å¹⁰⁸. Расстояние между АР гексаметилацетона в комплексе с катионами Na^+ равно 5,6 Å¹⁰⁷. Сопоставление этих расстояний с радиусами катионов позволяет предположить, что димеры имеют строение либо $\text{A}-\text{M}^{2+}\text{A}^-$, либо $\text{A}-\text{M}_2^+\text{A}^-$.

V. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА

Вард и Вейсман¹⁰⁹ обнаружили сильное уширение компонент СТС в спектре ЭПР АР нафтилина при добавлении в раствор АР свободного нафтилина. На рис. 8 приведены оригинальные спектры ЭПР АР нафтилина, полученные этими авторами, до и после прибавления свободного нафтилина. Это явление они связали с реакцией обмена электрона между АР и молекулой нафтилина:



Положение линии СТС в спектре определяется значениями спиновых квантовых чисел протонов m_a и m_β , в α - и β -положениях в молекуле. Переход электрона с АР на нейтральную молекулу приводит к смене значений m_a и m_β на m'_a и m'_β . Этот процесс будет сопровождаться смещением резонансной линии согласно новым значениям m'_a и m'_β . В соответствии с теорией Андерсона¹¹⁰ вклад такого обменного процесса в ширину линий будет описываться выражением $1/\tau = 2\pi\delta_v$, где δ_v — вклад в ширину линии за счет обмена, τ — время жизни между обменами. При этом предполагается, что линия имеет лоренцовую форму, а частота обмена мала по сравнению с разностью частот соседних линий СТС $v_i - v_j$. Когда же $1/\tau > v_i - v_j$, будет наблюдаться обменное сужение.

На практике оказалось удобнее измерять не ширину линии, а интенсивность, поскольку они связаны между собой

$$\frac{I_{(N)}}{I_{(0)}} = \left(\frac{\Delta H_0}{\Delta H_0 + \Delta H_N} \right)^2; \quad \sqrt{\frac{I_{(0)}}{I_{(N)}}} = 1 + \frac{\Delta H_N}{\Delta H_0}$$

где $I_{(0)}$ и ΔH_0 — интенсивность и ширина линии до добавления, а $I_{(N)}$ — после добавления нейтральных молекул, ΔH_N — вклад в ширину линии за счет обмена электронов. Простые преобразования приводят к выражению, связывающему $k_{\text{обм}}$, константу скорости бимолекулярной реакции обмена, с интенсивностью линии и концентрацией нафтилина [N]

$$\sqrt{\frac{I_{(0)}}{I_{(N)}}} = 1 + \frac{k_{\text{обм}} \cdot [N]}{\sqrt{3\pi} 2,83 \cdot 10^6 \Delta H_0}$$

где ΔH_0 — ширина линий ЭПР между точками максимального наклона. На рис. 9 отложена зависимость $\sqrt{I_{(0)}/I_{(N)}}$ от $[N]/\Delta H_0$ для натрийнафталина в ТГФ. В табл. 9 приведены константы скорости обмена ($k_{обм}$) в различных растворителях с различными противоионами. Данные, приведенные в этой таблице, подтверждают, что природа растворителя и металла оказывает существенное влияние на скорость обменных реакций¹⁰⁹.

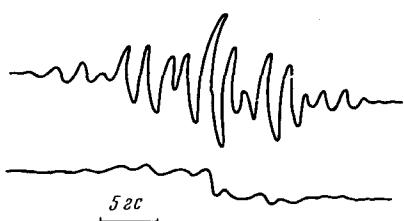


Рис. 8. Спектр ЭПР АР нафталина в диметоксистане с калием. Концентрация АР $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Верхний спектр снят в отсутствие нейтрального нафталина. Нижний — после добавления 0,218 моля нафталина

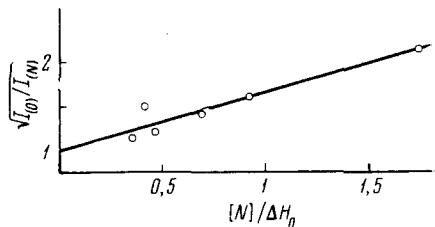
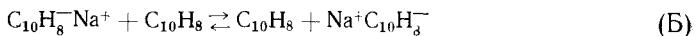
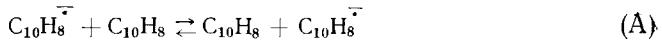


Рис. 9. Зависимость $I_{(0)}/I_{(N)}$ от $[N]/\Delta H_0$ для нафталина с натрием в ТГФ

Дальнейшие исследования Вейсмана и Зандстра¹¹¹ показали, что скорость обменной реакции весьма различна для свободных ионов и ионных пар. Проведенные ими исследования реакций



в ТГФ, ТГП, МеТГФ свидетельствуют о том, что реакция (А), значительно быстрее реакции (Б). В табл. 10 приведены значения констант скоростей и энергий активаций этих реакций. Любопытные изменения в скорости реакции (Б) в ТГФ наблюдаются при понижении температуры. При понижении температуры ниже 300° К скорость реакции начинает увеличиваться, и при 280° К становится выше скорости реакции (А) при той же температуре. В качестве объяснения этого эффекта допускается ассоциация ионных пар с нафталином. По мнению Шварца¹⁹, энергии активации, приведенные в табл. 10, слишком велики, а объяснение аномального поведения константы скорости обмена (Б) в ТГФ при низкой температуре не удовлетворительно, и этот эффект требует дополнительного исследования.

Аналогичную картину наблюдал Хирота¹⁰³ при изучении скоростей обмена в антрацен-натрии, в ДМЭ, МеТГФ и в смесях МеТГФ и ТГФ.

Для определения скоростей реакций реакции (А) и (Б) в одном и том же растворителе с одним и тем же противоионом необходимо иметь равновесие между свободными ионами и ионными парами, причем скорости обмена между этими частицами должны быть достаточно малыми, чтобы не наблюдалась усредненная картина.

ТАБЛИЦА 9
Константы скорости обмена между металлонафталином и нафталином

Катион	Раствори-тель	$k_{обм}$ в $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\text{сек}^{-1}$
K ⁺	ДМЭ	$(7,6 \pm 3)10^7$
K ⁺	ТГФ	$(5,7 \pm 1)10^7$
Na ⁺	ДМЭ	$\sim 10^9$
Na ⁺	ТГФ	$\sim 10^7$
Li ⁺	ТГФ	$(4,6 \pm 3)10^8$

ТАБЛИЦА 10
Константы скоростей и энергии активации обменной реакции между натрийнафталином и нафталином

Растворитель	Частицы	Энергия активации, ккал/моль	Темп., °С	$k \cdot 10^{-6}$, л/моль ⁻¹ сек ⁻¹
Тетрагидропиран	Ионные пары	17,7±0,9	21	4,4±0,1
	Свободные ионы	18,5±2,2	-23	9,7±4,5
МеTГФ	Ионные пары	12,8±3,2	-23	2,8±0,7
	Свободные ионы	12,4±3,6	21	4,5±0,1
ТГФ	Ионные пары	4,6±0,5	50	34,0±0,8
		-6,8±0,5	-16	71,0±15
	Свободные ионы	13,2±1,5	13	38,0±14

Чанг и Джонсон¹¹² обнаружили, что различие в скоростях может быть обнаружено с помощью ЭПР и в том случае, когда не удается разделить спектры ЭПР ионных пар и свободных ионов. Работая в условиях так называемого «быстрого обмена», когда $1/\tau > v_i - v_j$ и когда обмен приводит к сужению линий, эти авторы нашли резкое различие в сужении линий в спектре свободных АР и ионных пар. На рис. 10 узкая линия соответствует свободным АР, а широкая — ионным парам. Полученные из этих спектров константы обмена находятся в удовлетворительном согласии с данными Вейсмана и Зандстра¹¹¹.

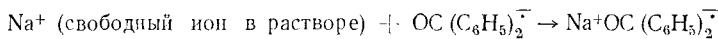
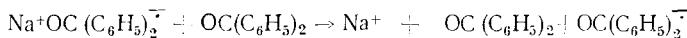
Исследование скоростей обмена на более широком классе соединений показало, что структура молекул и характер взаимодействия АР с растворителем оказывает сильное влияние на скорость обмена в различных ароматических системах¹¹³. В табл. 11 приведены данные, иллюстрирующие влияние строения обменивающихся частиц на константу скорости электронного обмена.

Интересное сопоставление провели Адамс и сотр. между величинами расщепления на ядре азота в АР нитроароматических соединений и скоростями электронного обмена¹¹³. С увеличением констант СТВ заметным образом уменьшается $k_{\text{обм}}$. За этим сопоставлением можно проследить по данным, приведенным в табл. 12.

Такое же влияние на $k_{\text{обм}}$ наблюдается при добавлении воды к ДМФ. Увеличение a_h при добавлении H_2O сопровождается уменьшением $k_{\text{обм}}$. Эти данные приведены в табл. 13.

Интересные подробности о механизме реакции переноса были получены Адамом и Вейсманом¹⁰¹ при исследовании обмена между натриевым кетилом бензофенона и бензофеноном в ДМЭ. Для реакции обмена можно представить два пути:

1. Перенос электрона с ионной пары на молекулу кетона:



2. Перенос атома натрия:

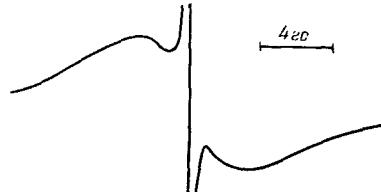
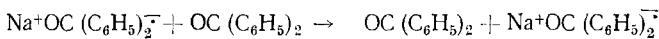


Рис. 10. Спектр ЭПР АР нафталина с калием в тетрагидрофуране после прибавления 1,4 моля нафталина

Если реакция протекает по первому пути, то при больших концентрациях бензофенона должна наблюдаться синглетная линия; если реакция протекает по второму пути, то должен наблюдаться квадруплет от ядра натрия. Наблюдение квадруплета от атома натрия с константой СТВ 1,1 g_s (вместо 1,0 g_s в разбавленном растворе кетила бензофенона) свидетельствует о переносе атома натрия и увеличении СП на ядре натрия за счет обмена.

ТАБЛИЦА 11

$k_{\text{обм}}$ в ДМФ измеренные для различных ароматических систем

Обменивающиеся системы A/A'	$k_{\text{обм}}$ л/моль·сек
Антрацен	$4,8 \cdot 10^8$
<i>p</i> -Бензохинон	$3,8 \cdot 10^8$
Дугохинон	$6,2 \cdot 10^7$
1,4-Нафтохинон	$4,2 \cdot 10^8$
Нитробензол	$3,0 \cdot 10^7$
Бензонитрил	$2,9 \cdot 10^8$
<i>m</i> -Нитробензонитрил	$1,6 \cdot 10^8$
Бензофенон	10^8

скорости переноса электрона от АР дифенила к нафталину, фенантрену, *p*-терфенилу, пирену и антрацену очень велики и лежат в пределах $(0,26-6,4) \cdot 10^9$ л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$.

ТАБЛИЦА 12

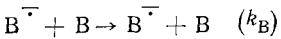
$k_{\text{обм}}$ в ДМФ для нитроароматических соединений

Обменивающиеся системы A/A'	a_N , g_s	$k_{\text{обм}}$
Нитробензол	9,83	$3,0 \cdot 10^7$
<i>p</i> -Динитробензол	1,47	$6,0 \cdot 10^8$
<i>m</i> -Динитробензол	4,68	$5,2 \cdot 10^8$
<i>p</i> -Хлор-нитробензол	9,18	$7,9 \cdot 10^7$
<i>m</i> -Хлор-динитробензол	8,75	$8,8 \cdot 10^7$
3,5-Дихлорнитробензол	7,63	$1,6 \cdot 10^8$

ТАБЛИЦА 13
Влияние сольватации на $k_{\text{обм}}$ между АР нитробензола и нитробензолом

Растворитель	a_N , g_s	$k_{\text{обм}}$
ДМФ—1,6% H_2O	10,47	$9 \cdot 10^6$
ДМФ—4,8% H_2O	10,82	$2,7 \cdot 10^6$
ДМФ—8,0% H_2O	11,26	$2,7 \cdot 10^6$
ДМФ—10% H_2O	11,35	$3,2 \cdot 10^6$
ДМФ—32% этилацетат	9,8	$3,1 \cdot 10^7$

С точки зрения теории реакций электронного переноса, большой интерес представляет сопоставление констант скоростей обмена между А и В (k_{AB}) с константами скоростей обмена реакций



Как следует из теории Маркуса¹¹⁶, между этими величинами существует определенная связь:

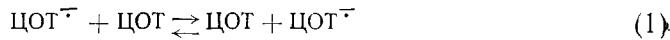
$$k_{AB} = (k_A \cdot k_B \cdot K_{AB} \cdot f)^{1/2}$$

где K_{AB} — константа равновесия реакции обмена между А и В, $f=1$, если $K_{AB}=1$. Применимость теории Маркуса для реакции электронного обмена была проверена Брюнингом и Вейсманом¹¹⁷ на примере оптически чистого 1- α -нафтил-1-фенилэтана и соответствующего АР, а также на примере рацемической смеси. Первая система дает одинако-

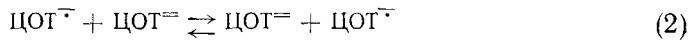
вые константы скорости для реакции обмена оптических изомеров со своими АР ($k_d = k_l$), а вторая дает константы скорости обмена АР одного изомера с нейтральной молекулой другого (k_{dl}): $A_d^- + A_l \rightleftharpoons A_d + A_l^-$.

Если теория Маркуса верна, то $k_d = k_l = k_{dl}$. Константы скорости были определены для калиевой соли: в ДМЭ $k_d = 0,7 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; $k_{dl} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, в ТГФ $k_d = 0,2 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; $k_{dl} = 0,2 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Эти данные свидетельствуют о применимости указанной теории, развитой в основном на реакциях электронного переноса между ионами переменной валентности к реакциям переноса электрона между органическими соединениями.

Обращает на себя внимание тот факт, что быстрый обмен наблюдается между тождественными частицами. Резкое замедление скорости электронного обмена происходит в тех случаях, когда возникают структурные изменения при переходе электрона к нейтральной молекуле. Так обстоит дело с АР циклооктатетраена (ЦОТ). В опытах Катца и Штрауса³⁸ при добавлении малых количеств калия к раствору, содержащему 0,7 мол/л ЦОТ, наблюдается хорошо разрешенный спектр ЭПР АР ЦОТ. Малая скорость обмена между АР ЦОТ и нейтральной молекулой



связана с тем, что АР ЦОТ имеет плоское строение в отличие от неплоской структуры нейтральной молекулы. Дальнейшее добавление калия приводит к смазыванию СТС за счет реакции



Оценка констант скоростей реакций (1) и (2) приводит к значениям $\sim 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $\sim 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно. Поскольку АР ЦОТ и дианион (ЦОТ²⁻) имеют одинаковую плоскую структуру, константы скорости обмена между ними значительно выше, чем константы обмена между АР и нейтральной молекулой¹¹⁸.

ЭПР — не единственный метод измерения констант электронного обмена. В ряде случаев успешно использовался метод ЯМР. Применение метода ЯМР основано на изучении влияния электронного обмена на ширину линий протонов в спектрах ЯМР. Вклад в ширину линии ЯМР (ΔT_2^{-1}) за счет электронного обмена описывается выражением¹¹⁹:

$$\Delta T_2^{-1} = \frac{f_P \tau_P a^2 / 4}{1 + f_D \tau_P^2 a^2 / 4 + 2 \tau_P T_{1e}^{-1}}$$

где τ_P и τ_D — времена жизни в парамагнитном и диамагнитном состояниях, $f_P = 1/k|D|$, $\tau_D = 1/k|P|$, k — константа обмена, $|P|$ и $|D|$ — концентрация молекул в парамагнитном и диамагнитном состояниях, a — константа СТВ на протоне, f_D и f_P — доли парамагнитных и диамагнитных молекул, T_{1e} — время электронной спин-решеточной релаксации. Различают два предельных случая медленного и быстрого обменов: медленный обмен, когда $f_D \tau_P^2 a^2 / 4 \gg \gg 1 + 2 \tau_P T_{1e}^{-1}$ и быстрый обмен, когда $f_D \tau_P^2 a^2 / 4 + 2 \tau_P T_{1e}^{-1} \ll 1$. Формулы, соответствующие этим предельным случаям, значительно упрощаются: для медленного обмена $\Delta T_2^{-1} = \tau_D^{-1} = k|P|$, а для быстрого обмена $\Delta T_2^{-1} =$

$= f_{PTP} a^2 / 4 = \frac{[P]}{[D]^2} \frac{a^2}{4k}$. Эти два предельных случая должны различаться температурными зависимостями ширины линии. В случае медленного обмена повышение температуры должно приводить к большому уширению линий, а в случае быстрого обмена должно происходить сужение линий ЯМР.

Оба эти случая наблюдали де Бур и Мак-Линн¹¹⁹ при изучении спектров ЯМР *p*-ксилола в присутствии АР *p*-ксилола. Линии протонов кольца уширялись при повышении температуры, а линии протонов метильных групп сужались. Так как константа СТВ для протонов метильных групп отличается больше, чем на порядок от константы СТВ для протонов бензольного ядра в спектре ЭПР АР *p*-ксилола, то для первых выполняется условие быстрого обмена, а для вторых — условие медленного обмена. Температурные исследования ширины линий позволили определить предэкспонент и энергию активации реакции электронного обмена АР *p*-ксилола и нейтральной молекулы $k = \exp(-6200/R\bar{T})$ л. моль⁻¹ · сек⁻¹.

Вильямс¹²⁰ нашел, что константы скорости обмена для АР *p*-бензосемихинона, дurosемихинона, измеренные с помощью метода ЯМР, находятся в удовлетворительном согласии с константами, определенными методом ЭПР.

* * *

Можно сделать вывод, что в исследовании электронной структуры и строения АР достигнут значительный прогресс. Однако этот прогресс в настоящее время находится в известной мере в отрыве от развивающейся химии АР^{1, 19, 121, 122}. Это связано, по-видимому, с тем, что реакционная способность АР до сих пор остается еще малоизученной областью. Между тем, беглый обзор немногочисленных данных о превращениях АР приводит к выводу о том, что в химии АР важную роль играют такие факторы, как характер распределения неспаренного электрона¹²³, ассоциации аниона и катиона¹²⁴, влияние растворителя на электронную структуру и на превращение АР. Значительный интерес представляют также сопоставление кинетических данных по реакциям электронного обмена и реакциям электронного переноса с АР на молекулу другого строения. Выяснение влияния этих факторов на кинетическое поведение АР несомненно является одним из необходимых этапов в изучении роли переноса электрона в органических реакциях, и большой имеющийся материал о строении и электронной структуре АР в будущем должен сыграть свою положительную роль в решении этой актуальной проблемы химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Билевич, О. М. Охлобystин, Усп. химии, **37**, 2162 (1969).
2. M. Berthelot, Ann. Chem., **12**, 155 (1867).
3. W. Schlenk, Ber., **44**, 1182 (1911); **46**, 2840 (1913); **47**, 473 (1914).
4. S. Sugden, Trans. Faraday Soc., **30**, 18 (1934).
5. N. D. Scott, J. F. Wolker, J. Am. Chem. Soc., **58**, 2442 (1936).
6. W. A. Holmes, A. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1955**, 720.
7. J. P. V. Gravy, A. Ubbelohde, Там же, **1955**, 4089.
8. T. L. Chu, S. C. Yu, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3367 (1954).
9. A. Carrington, Quart. Rev., **17**, 67 (1963).
10. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **24**, 264 (1956).
11. A. D. McLachlan, Mol. Phys., **3**, 233 (1960).
12. M. Karpplus, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **35**, 1312 (1961).
13. E. de Boer, S. I. Weissman, Rec. trav. chim., **76**, 824 (1957).
14. P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. Schreurs, Там же, **76**, 813 (1957).
15. P. Balk, S. de Brujin, G. J. Hoijtink, Там же, **76**, 907 (1957).
16. D. H. Geske, A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2671 (1960).

17. L. H. Piette, P. Ludwig, P. N. Adams, Там же, **84**, 4212 (1962).
18. D. H. Geske, Progress in Physical organic chemistry, **4**, 125, 1967.
19. M. Szwarc, Там же, **6**, 323 (1968).
20. Сб. Radical-ions, N. Y., Interscience Publ., 1968.
21. D. H. Levy, R. J. Myers, J. Chem. Phys., **41**, 1062 (1964).
22. W. H. Tolles, D. W. Moore, Там же, **46**, 2102 (1967).
23. T. Tuttle, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5342 (1958).
24. В. Б. Воеводский, С. П. Соловьевников, В. М. Чибрикин, ДАН, **129**, 1082 (1959).
25. T. Tuttle, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2839 (1962).
26. J. R. Bolton, A. Carrington, Mol. Phys., **4**, 497 (1961).
27. T. Tuttle, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1492 (1962).
28. E. de Boer, J. P. Colpa, J. Phys. Chem., **71**, 21 (1967).
29. И. Грандберг, В. Б. Голубев, О. В. Хролова, А. Б. Дмитриев, А. П. Краснощек, В. А. Москаленко, ЖХХ, **4**, 1429 (1968).
30. J. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington, Trans. Faraday Soc., **59**, 53 (1962).
31. С. П. Соловьевников, Е. А. Чернышев, Тр. совещ. по физическим методам исследования органических соед. и химических процессов, «Илим», Фрунзе, 1964, стр. 196.
32. R. G. Lawler, J. R. Bolton, G. K. Fraenkel, T. H. Brown, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1520 (1964).
33. W. Köhnlein, R. W. Böddeker, U. Schindenwolf, Angew. Chem., **79**, 318 (1967).
34. A. Carrington, H. C. Lonquet-Higgins, P. F. Todd, Mol. Phys., **9**, 211 (1965).
35. Н. В. Елисеева, С. П. Соловьевников, Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, «Наука», М., 1967, стр. 116.
36. R. L. Ward, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1296 (1961).
37. J. R. Bolton, A. Carrington, Mol. Phys., **4**, 271 (1961).
38. T. J. Katz, H. L. Strauss, J. Chem. Phys., **32**, 1873 (1960).
39. A. D. McLachlan, Там же, **36**, 1159 (1962).
40. B. Venkataraman, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2707 (1955).
41. R. H. Hoskins, J. Chem. Phys., **23**, 1975, 2461 (1955).
42. G. Vincent, G. K. Fraenkel, Там же, **34**, 1333 (1961).
43. В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ДАН, **131**, 346 (1960).
44. N. Steinberg, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **40**, 723 (1964).
45. A. H. Maki, Там же, **35**, 761 (1961).
- 46. R. H. Rieger, G. K. Fraenkel, Там же, **37**, 2811 (1962).
47. N. M. Atherton, F. Gerson, J. N. Ockwell, J. Chem. Soc., **A**, 1966, 109.
48. E. J. Geels, R. Konaka, G. A. Russell, Chem. Comm., **1965**, 13.
49. N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4424 (1960).
50. В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ДАН, **133**, 112 (1960).
51. G. A. Russell, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., **86**, 744 (1964).
52. G. A. Russell, R. D. Stephans, J. Phys. Chem., **70**, 1320 (1966).
53. G. R. Luckhurst, L. E. Orgel, Mol. Phys., **7**, 297 (1963).
54. E. W. Stone, A. H. Maki, J. Chem. Phys., **37**, 1326 (1962).
55. T. M. McKinney, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2806 (1967).
56. D. H. Geske, J. L. Ragle, Там же, **83**, 3532 (1961).
57. P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **39**, 609 (1963).
58. C. Lagercrantz, Acta chem. scand., **18**, 382 (1964).
59. А. И. Прокофьев, С. П. Соловьевников, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 428.
60. Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ДАН, **165**, 619 (1965).
61. K. Möbius, Naturforsch., А, **20**, 1117 (1965).
62. С. П. Соловьевников, Ю. Б. Закс, С. Т. Иоффе, И. И. Кабачник, Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях, Сб., «Наука», М., 1967, стр. 106.
63. С. П. Соловьевников, Ю. Б. Закс, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1375.
64. С. П. Соловьевников, Ж. структ. химии, **2**, 282 (1961).
65. В. М. Казакова, Б. И. Шапиро, И. Г. Макаров, Я. К. Сыркин, ДАН, **165**, 1340 (1965).
66. S. I. Weissmann, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6462 (1958).
67. A. Ishitani, S. Nagakura, Mol. Phys., **39**, 778 (1963).
68. J. E. Harriman, A. H. Maki, J. Chem. Phys., **39**, 778 (1963).
69. Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, **6**, 540 (1965).
70. Я. К. Сыркин, Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, А. А. Файнзильберг, В. М. Хуторецкий, Л. В. Охлобыстина, ДАН, **181**, 621 (1968).
71. E. T. Kaiser, M. N. Urberg, D. M. Eargle, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1037 (1966).

72. R. Gerdil, E. A. C. Lucken, Mol. Phys., **9**, 529 (1965).
 73. H. C. Lonquet-Higgins, Trans. Faraday Soc., **45**, 173 (1949).
 74. R. Gerdil, E. A. C. Lucken, J. Am. Chem. Soc., **87**, 213 (1965).
 75. E. T. Strom, G. A. Russel, Там же, **87**, 3326 (1965).
 76. С. П. Соловьев, З. В. Тодрес, Химия гетероциклических соединений, **5**, 811 (1967).
 77. М. И. Кабачник, В. В. Воеводский, Т. А. Мастрюкова, С. П. Соловьев, Т. А. Мелентьева, ЖХХ, **34**, 3234 (1964).
 78. G. R. Husk, R. West, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3993 (1965).
 79. В. В. Бухтияров, С. П. Соловьев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1012.
 80. P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **37**, 2795 (1962).
 81. A. H. Maki, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1852 (1961).
 82. H. Van Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Webster, Rec. trav. chim., **78**, 815 (1959).
 83. Л. С. Дегтярев, Л. Н. Ганюк, А. М. Голубенкова, А. И. Бродский, ДАН, **157**, 1406 (1964).
 84. А. И. Бродский, Л. А. Гордиенко, Л. С. Дегтярев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **11**, 196 (1966).
 85. E. W. Stone, A. H. Maki, J. Chem. Phys., **37**, 1326 (1962).
 86. C. Heller, H. M. McConnell, Там же, **32**, 1535 (1960).
 87. A. Horsfield, J. R. Morton, D. H. Whiffen, Mol. Phys., **4**, 425 (1961).
 88. В. В. Бухтияров, Н. Н. Бубнов, Теор. эксп. химия, **4**, 267 (1968).
 89. T. M. McKinnon, D. H. Geske, J. Chem. Phys., **44**, 2277 (1966).
 90. J. W. Low, Canad. J. Chem., **43**, 3294 (1965).
 91. G. A. Russell, E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc., **86**, 744 (1964).
 92. E. R. Talaty, G. A. Russell, Там же, **87**, 4867 (1965).
 93. G. A. Russell, K.-Y. Chang, Там же, **87**, 4381 (1965).
 94. G. A. Russell, E. R. Talaty, R. H. Horrocks, J. Org. Chem., **32**, 353 (1967).
 95. P. Ludwig, T. Layoff, P. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4568 (1964).
 96. J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **37**, 1156 (1962).
 97. E. W. Stone, A. H. Maki, Там же, **36**, 1944 (1962).
 98. J. Gendell, J. H. Freed, G. K. Fraenkel, Там же, **37**, 2832 (1962).
 99. C. Corvaja, G. Giagometti, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2736 (1964).
 100. M. C. R. Symons, J. Phys. Chem., **71**, 172 (1967).
 101. F. C. Adam, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1518 (1958).
 102. N. M. Atherton, S. I. Weissman, Там же, **83**, 1330 (1961).
 103. N. Hirota, J. Phys. Chem., **71**, 129 (1967).
 104. T. E. Gough, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc., **62**, 271 (1966).
 105. N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2537 (1964).
 106. J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **41**, 699 (1964).
 107. N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2538 (1964).
 108. I. M. Brown, S. I. Weissman, L. C. Snyder, J. Chem. Phys., **42**, 1105 (1965).
 109. R. L. Ward, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2086 (1957).
 110. P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).
 111. P. J. Zandstra, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4408 (1962).
 112. R. Chang, C. S. Johnston, Там же, **88**, 2338 (1966).
 113. P. A. Malachesky, T. A. Miller, T. Layoff, P. N. Adams, Proc. of the symposium on exchange reactions, N.-Y., International atomic energy agency, Vienna, 1965.
 114. J. M. Fritsch, T. Layoff, R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1724 (1965).
 115. S. Arai, D. A. Grev, L. N. Dorgman, J. Chem. Phys., **46**, 2532 (1967).
 116. K. A. Marcus, J. Phys. Chem., **67**, 853 (1963).
 117. W. Bruning, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **88**, 373 (1966).
 118. T. J. Katz, Там же, **82**, 3785 (1960).
 119. E. de Boer, C. McLean, J. Chem. Phys., **44**, 1334 (1966).
 120. W. G. Williams, Mol. Phys., **16**, 69 (1969).
 121. Мак-Леланд, Усп. химии, **35**, 508 (1966).
 122. А. И. Шатеншнейдер, Э. С. Петров, Там же, **36**, 269 (1967).
 123. А. И. Прокофьев, Исследование распределения плотности неспаренного электрона в радикалах и их реакционная способность, Канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1969.
 124. Ю. Т. Закс, Спектры ЭПР, строение и химические превращения некоторых дирильных анион-радикалов, Канд. дис. ИНЭОС АН СССР, М., 1969.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР,
Москва