

УДК 543.217:541.515

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ

*С. П. Солодовников 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 групп 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 другие<sup>1</sup>. 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.

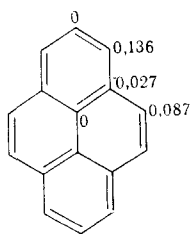
В результате применения радиоспектроскопических, оптических, полярографических, квантово-химических и других методов был получен большой материал о физико-химических свойствах этих частиц. Полученные данные значительно расширили наши представления об электронной структуре молекул, способных восстанавливаться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

Образование ионного продукта при взаимодействии расплавленного калия с нафталином отмечал еще Бертелло<sup>2</sup> в 1867 г. Однако систематические исследования в этой области начинаются работами Шленка<sup>3</sup> 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-кетиллов подтвердил в 1934 г. Сегден<sup>4</sup>, установивший их парамагнетизм. В 30-х годах исследование реакций щелочных металлов с ароматическими углеводородами продолжил Скотт<sup>5</sup>, 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 работ<sup>6-8</sup> 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  $A$  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  $\pi$ -электронных радикалов, величина сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на протонах ( $a_H$ ) оказывается пропорциональной плотности неспаренного электрона на соответствующем атоме углерода<sup>9</sup>. На рис. 1 представлена зависимость величины  $a_H$  от плотности неспаренного электрона на атомах углерода ( $\rho_C$ ), находящейся на нижней несвязывающей орбитали АР и рассчитанной простым методом МО. Эта линейная зависимость является обоснованием известного соотношения Мак-Коннелла<sup>10</sup>:  $a_H = Q\rho_C$  ( $-Q = 22,5 - 30$  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<sup>9, 11</sup>, 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  $\pi$ -электронных радикалах предложил Мак-Лачлан<sup>11</sup>. Не имея возможности подробно излагать существо этих методов, укажем лишь, что в их основе лежит

учет взаимодействия неспаренного электрона с заполненными  $\pi$ -оболочками. Это взаимодействие приводит к частичному «распариванию» электронов с  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинами в заполненных оболочках, в результате которого они двигаются по разным орбиталям, 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  $\alpha$ - и  $\beta$ -спинам. Когда МО-теория дает нулевые значения плотности неспаренного электрона, суммарная величина СП может иметь «отрицательный» знак по отношению к направлению спина неспаренного электрона.

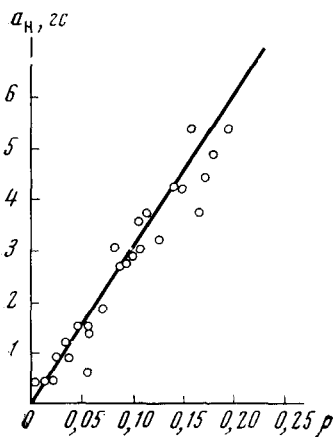


Рис. 1. Зависимость величин констант СТВ на протонах в спектрах ЭПР анион-радикалов бензола, циклооктатетраена, нафталина, антрацена, нафтацена, пентацена, перилена, коронена, фенантрена и дифенила от плотности неспаренного электрона на соответствующем атоме углерода, вычисленной методом молекулярных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

Дальнейшие исследования показали, что существует также связь между величинами СТВ на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{14}\text{N}$  и распределением СП<sup>12</sup>. 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 дианионов<sup>13–15</sup>. 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

ЭПР. Одним из важнейших результатов применения этого метода в химии свободных радикалов явилось обнаружение АР в процессе полярографического восстановления, проводимом непосредственно в спектрометре ЭПР<sup>16</sup>. 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 апротонных растворителей, как диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), ацетонитрил (АЦ) оказалось возможным применение таких растворителей, как спирт и вода<sup>17</sup>.

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.

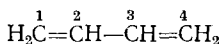
Мы решили выделить лишь несколько главных направлений в исследовании АР, не претендуя на полное освещение огромной научной литературы, накопившейся за последнее время. Сюда входит изучение

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 Геске<sup>18</sup>, работу Шварца<sup>19</sup> и сборник<sup>20</sup>.

## 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 Мейер<sup>21</sup> электрохимически в жидком аммиаке. Спектр ЭПР этого АР изображен на рис. 2 и представляет собой квинтиплет триплетов с константами СТВ ( $a_i$ ) на протонах в положениях 1—4 и 2—3 равными  $a_1 = a_4 = 7,617$  гс и  $a_2 = a_3 = 2,791$  гс



Распределение СП хорошо описывается волновой функцией  $\Psi_3 = 0,600 \chi_{\phi_1} - 0,371 \chi_{\phi_2} - 0,371 \chi_{\phi_3} + 0,600 \chi_{\phi_4}$ , полученной простым методом (МО) Хюккеля. Отношение констант СТВ  $a_1/a_2 = 2,729$ , 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 бутадиена<sup>22</sup>:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

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 бензола<sup>9</sup>. 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  $\pi$ -орбиталей. Высшая связывающая и низшая разрыхляющая орбитали оказываются вырожденными. В АР бензола неспаренный электрон равномерно распределен между двумя вырожденными орбиталями. Распределение электрона на вырожденных орбиталях показано в схеме. Эти две орбитали могут быть классифицированы как симметричная и антисимметричная в соответствии с их поведением при отражении в плоскости, перпендикулярной бен-

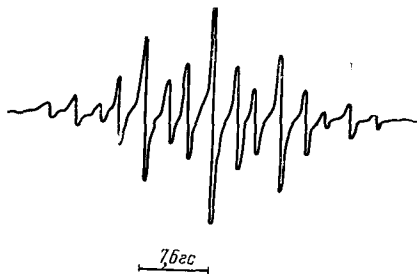
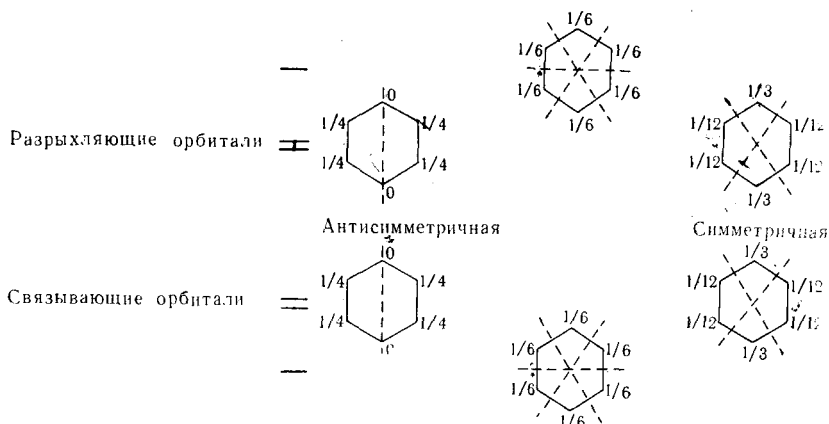


Рис. 2. Спектр ЭПР анион-радикала бутадиена в жидком аммиаке при  $-78^\circ$

СХЕМА 1

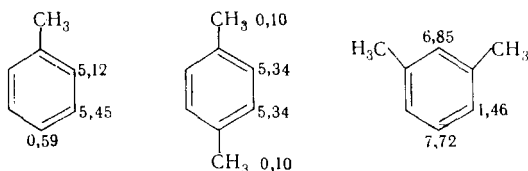


зольному кольцу и проходящей через противоположные атомы. СП на каждом атоме углерода в АР бензола равна  $1/6$ , и спектр ЭПР состоит из семи линий с биномиальным соотношением интенсивностей и с расстоянием между линиями  $3,75 \text{ гс}$  <sup>23</sup>. В АР замещенных бензола, у которых симметрия 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 возмущения <sup>9</sup>. Если заместитель электроположителен, то неспаренный электрон будет занимать антисимметричную орбиталь, и спектр ЭПР АР будет состоять из квинтуплета, 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.

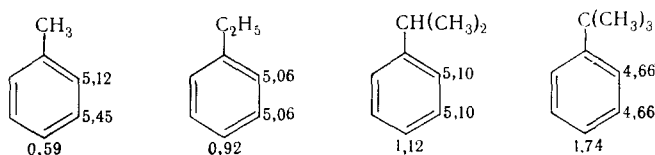
В случае электроотрицательного заместителя неспаренный электрон будет занимать симметричную орбиталь. Здесь спектр ЭПР будет сложным, но он должен характеризоваться значительным дублетным расщеплением ( $\sim 8 \text{ гс}$ ) от протона в пара-положении с дальнейшим под-расщеплением компонент дублета,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

Эти простые представления в применении к некоторым моно- и дипара-замещенным бензола оказались в хорошем согласии с экспериментом. Аналогичные представления развивались для орто- и мета-производных бензола <sup>9</sup>.

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*-ксилола <sup>23-26</sup>, 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 орбитали <sup>24-26</sup>:



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-протонах<sup>9</sup>. Можно указать три причины, приводящие к такому изменению в распределении СП: конфигурационное взаимодействие, вибрационное взаимодействие и термическое равнове-

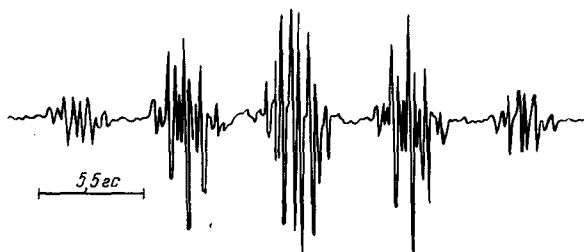
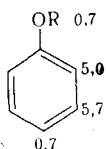


Рис. 3. Спектр ЭПР АР толуола в диметоксиэтаноле с калием

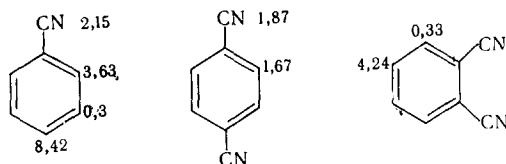
сие между двумя состояниями, близкими к вырождению. Эти механизмы должны приводить к тому, что в волновой функции неспаренного электрона наряду с антисимметричной волновой функцией будет присутствовать примесь симметричной волновой функции. Значительная константа СТВ на атоме водорода в пара-положении 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 Татл<sup>27</sup>, де Бур и Колпа<sup>28</sup>. Суммы констант СТВ  $a_H$  (пара) +  $a_H$  (CH<sub>3</sub>) уменьшается при понижении температуры, а сумма констант  $a_H$  (орто) +  $a_H$  (мета) на столько же увеличивается. Константы СТВ в АР *p*-ксилола не зависят от температуры, что можно объяснить большим расстоянием между уровнями<sup>28</sup>. Оценки расстояния между двумя состояниями дают для толуола  $384\text{ см}^{-1}$  и для *p*-ксилола  $868\text{ см}^{-1}$ .

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



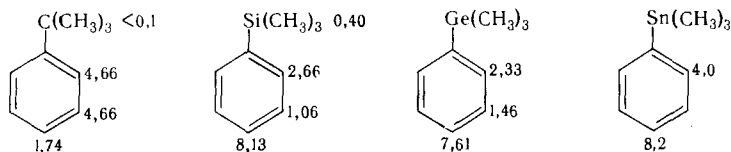
где  $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Циангруппа обладает заполненной  $\pi$ -связывающей и свободной анти-связывающей орбиталями, взаимодействие которых с  $\pi$ -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 бензонитрила и терефталонитрила циангруппа понижает энергию симметричной орбитали, а в АР фталонитрила — энергию антисимметричной орбитали<sup>9</sup>.

Представления об орбитальном вырождении уровней бензола оказывается полезным при рассмотрении другого ряда замещенных бензола<sup>30, 31</sup>.



Выше было показано, что неспаренный электрон в АР моноалкилзамещенных бензола занимает антисимметричную орбиталь. Анализ СТС спектров ЭПР АР производных бензола, содержащих кремний, германий<sup>30</sup> и олово<sup>31</sup>, 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 СТВ на протонах метильных групп в АР триметилсилилбензола могут отражать наличие некоторого взаимодействия между свободными  $d$ -орбиталями кремния и  $\pi$ -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.<sup>32</sup> в АР бензола-1-D, в котором один атом водорода замещен на дейтерий. В отличие от АР бензола, в котором найдена константа СТВ  $3,75$  гс, в АР бензола-1-D зафиксированы следующие константы СТВ:  $a^2_{\text{H}} - a^3_{\text{H}} = a^5_{\text{H}} - a^6_{\text{H}} = 3,92 \pm 0,01$  гс,  $a^4_{\text{H}} = 3,41$  гс,  $a^1_{\text{D}} = 0,55 \pm 0,01$  гс. Введение дейтерия приводит к несколько большему заселению антисимметричной орбитали по сравнению с симметричной. Конлейну и сотр.<sup>33</sup> 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  $-20^\circ$  изменяется, и вместо семи линий с биномиальным распределением интенсивностей наблюдается основной триплет ( $a^1_{\text{H}} \approx 6,5$  гс) с дополнительным под-расщеплением каждой компоненты триплета на квинтет ( $a^2_{\text{H}} = 1,75$  гс). Авторы полагают, что снятие вырождения происходит за счет

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

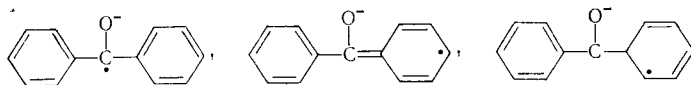
Помимо бензола были исследованы АР ряда соединений с симметрией  $D_{3h}$ ,  $D_{6h}$  и  $D_{8h}$ , электронное состояние которых вырождено: трифенилена, *симм*-трицианотриазола<sup>34</sup>, *симм*-триметилсилилбензола<sup>35</sup>, тринитробензола<sup>36</sup>, коронена<sup>37</sup> и циклооктатетраена<sup>38</sup>. При химическом методе генерации АР *симм*-трицианотриазола, *симм*-триметилсилилбензола и тринитробензола наблюдается отклонение в распределении СП от симметрии исходных молекул. Эти отклонения связываются с устранением 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 групп<sup>36</sup>.

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 гс<sup>38</sup>. Существует представление, согласно которому при присоединении одного электрона происходит уплотнение ЦОТ, так что АР становится плоской структурой с симметрией  $D_{8h}$ . Электронное состояние плоского ЦОТ<sup>•-</sup> должно быть орбитально вырождено. Однако исследование ЭПР АР монодейтерированного ЦОТ не выявило признаков снятия вырождения<sup>39</sup>. Мак-Лечлан<sup>39</sup> 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  $\pi$ -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-Лечлана<sup>11</sup> при соответствующем выборе параметров для кулоновского и обменного интегралов (МО-параметры).

Спектры ЭПР *p*-бензосемихинона<sup>40</sup>, *o*-бензосемихинона<sup>41</sup>, 1,4-нафто-семихинона, 9,10-антрасемихинона, *o*-фенантрахинона и др.<sup>42</sup> хорошо описываются в рамках метода Мак-Лечлана, 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:

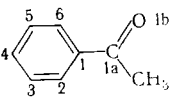
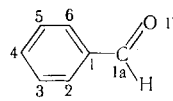
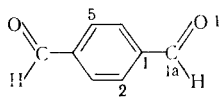
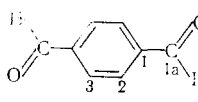


из которых следует, что в спектре ЭПР АР бензофенона должна наблюдаться основная СТС от протонов в орто- и пара-положениях, а СТС от мета-протонов должна быть малой. Действительно, Казакова и Сыркин<sup>43</sup> получили константы СТВ для орто- и пара-протонов, равные 2,1 гс, а для мета-протонов 0,7 гс.

Интересные особенности проявляются в спектрах ЭПР АР некоторых карбонильных соединений. В АР ацетофенона, бензальдегида<sup>44</sup>, терефталевого альдегида<sup>45, 46</sup>, 1,4-диацетилбензола<sup>46</sup> обнаружено нару-

ТАБЛИЦА 1

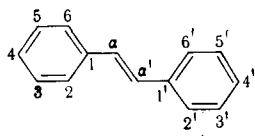
## Константы СТВ и СП в АР карбонилсодержащих соединений

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

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 ( $10^7$ – $10^6$   $\text{гц}$ ). Заторможенный характер вращения карбонильной группы приводит к существованию *цис*- и *транс*-форм АР терефталевого альдегида и 1,4-диацетилбензола <sup>46</sup>. Свободная энергия перехода *цис*-формы в *транс*-форму  $\Delta F_{293^\circ} = -200 \pm \pm 25$  кал/моль в АР терефталевого альдегида, и  $210 \pm 90$  кал/моль в АР 1,4-диацетилбензола, а отношение  $N_{\text{цис}}/N_{\text{транс}} = 1,4$ . Удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретически рассчитанных значений СП были получены при следующем выборе МО-параметров:  $\alpha_O = \alpha_C + 1,55\beta$ ,  $\beta_{CO} = 1,5\beta$ ,  $\beta_{CC^*} = 1,1\beta$ , где  $\beta_{CC^*}$ — 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*-стильбена<sup>47</sup> и *транс*-азобензола<sup>48</sup>:

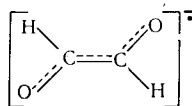


	2	3	4	5	6	$\alpha$
Стильбен	3,03	0,83	4,00	0,80	1,94	4,51 гс
Азобензол	2,81	0,78	2,81	0,78	2,03	4,84 гс

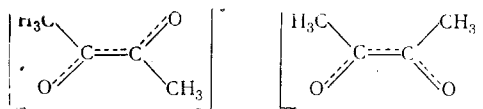
Учет взаимодействия между атомами в положениях 2 и  $\alpha$ , а также 2' и  $\alpha'$ , которое изменяет кулоновские интегралы атомов в положениях 2 и 2', позволяет добиться совпадения теоретически рассчитанных и экспериментальных значений СП. Однако, как и в случае карбонильных АР, физический смысл этого взаимодействия остается невыясненным. Маки<sup>45</sup> высказал предположение, что причина асимметрии кроется, возможно, в поляризации  $\pi$ -электронного облака электрическим дипольным моментом карбонильной группы.

Ригер и Френкель<sup>46</sup> 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 кетилы, полученные в частности, из гексаметилацетона, пентаметилацетона<sup>49</sup> и диэтилпинаколина<sup>50</sup>.

В последнее время Рассел с сотр.<sup>20</sup> провели широкое исследование парамагнитных частиц, образующихся при восстановлении сопряженных diketонов, и получивших название семидионов. Восстановление сопряженных три- и тетракетонов приводит к соответствующим АР: семитрионам и тетраонам. Простейшим представителем семидионов является АР, образующийся при восстановлении глиоксаля<sup>51</sup>.



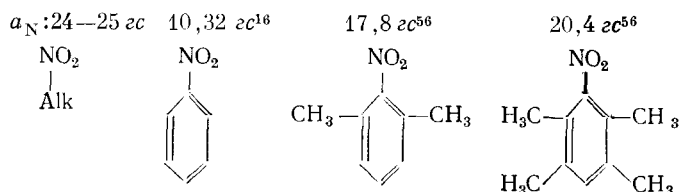
Спектр ЭПР этого АР представляет собой триплет, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с двумя атомами водорода. Анализ этого спектра позволил оценить распределение СП, согласно которому максимальная величина СП находится на карбонильных атомах углерода. При восстановлении диацетила с помощью спектров ЭПР было установлено образование двух парамагнитных частиц<sup>52</sup>:



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 *цис*-изомер. Большие величины констант СТВ для *цис*-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*-изомеров<sup>53</sup>. Исследование многочисленных производных семидионов дает наглядную картину того, как в зависимости от конформаций, углов связей и других причин происходит изменение в константах СТВ на  $\beta$ -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  $\alpha_N = \alpha + 2,2 \beta$ ;  $\beta_{\text{CN}} = 1,2 \beta$ ;  $\alpha_0 = \alpha + 1,7 \beta$ ;  $\beta_{\text{NO}} = 1,67 \beta$ , найденными Ригером и Френкелем<sup>57</sup>. Константа СТВ на атоме азота ( $a_N$ ) описывается выражением  $a_N = A\rho_N^\pi + 2B_0\rho_O^\pi$ , где  $A = (99 \pm 10) \text{ гс}$ ,  $B_0 = -(35,8 \pm 5,9) \text{ гс}$ ,  $\rho_N^\pi$  и  $\rho_O^\pi$  — СП на атомах азота и кислорода.

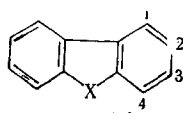
По-разному ведут себя при восстановлении алифатические нитро- и полинитросоединения. Если мононитроалканы дают относительно устойчивые первичные АР, то полинитросоединения при восстановлении способны образовывать парамагнитные дианионы. Так, Лагеркранц<sup>58</sup> при восстановлении тетранитрометана 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, соответствующему 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 С—С- или С—Х-связей с образованием соответствующих дианион-радикалов<sup>59</sup>. Образование парамагнитных дианионов было обнаружено Сыркиным и сотр. при восстановлении *p*-динитродифенилметана<sup>60</sup>.

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 С—С-связью. Такое нарушение возможно за счет отталкивания водородных атомов и выведения арильных фрагментов из плоскости сопряжения. Исследование дифенила<sup>61</sup>, 1,1'-динафтила<sup>62</sup>, 9,9'-диантрила<sup>63</sup>, 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 —X—. С этой целью были исследованы АР дифенилметана<sup>64–66</sup>, дифенилэтана<sup>64–66</sup>, дифенилового эфира<sup>66</sup>, *p*-циклофанов<sup>66, 67</sup>, *p*-динитродифенилметана<sup>68, 69</sup>, *p*-динитродифенилового эфира<sup>68</sup>, *p*-динитродифенилсульфида<sup>68</sup>. Как показали Сыркин и сотр.<sup>65</sup>, первоначально сделанные выводы<sup>64</sup> 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 —CH<sub>2</sub>—. Как указывают Сыркин и сотр.<sup>69</sup>, 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 —CF<sub>2</sub>— группу в АР динитродифторметана на основании анализа простого спектра ЭПР<sup>70</sup>, 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.<sup>71</sup>, а также Джердиль и Люкен<sup>72</sup>. 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-Хиггинсом<sup>73</sup>, 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 дибензотиофен и родственные соединения. Ниже представлены константы СТВ от протонов бензольных ядер<sup>74</sup>:



X	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$ , 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-Хиггинса, учитывающей взаимодействие  $p$ - и  $d$ -электронов, дал следующие значения для бензотиофена:  $a_1=1,36$  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  $\pi$ -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	(р-модель)
Дибензофуран	4,78	-1,41	4,80	1,86	

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

Урберг и Кайзер<sup>20</sup> сравнили участие различных валентных состояний серы в сопряжении на примере тиоксанта 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 бис( $p$ -нитрофенил)-сульфида, сульфоксида и сульфона сделан вывод, что распределение неспаренного электрона в этих соединениях мало зависит от валентного состояния серы.

Проблему  $d$ - $\pi$ -сопряжения обсуждали при исследовании АР пиазтиола и пиазселенола Стром и Рассел<sup>75</sup>, Солодовников и Тодрес<sup>76</sup>. Однако данных в пользу  $d$ - $\pi$ -взаимодействия не было получено. Эта проблема возникает также при исследовании АР, содержащих атом фосфора, таких, как ароматические и алифатические фосфины и фосфиноксиды<sup>77</sup>. Поиски более отчетливого проявления участия  $d$ -орбиталей в сопряжении привело к исследованию спектров ЭПР АР неароматического типа<sup>78,79</sup>, 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 работы<sup>78</sup> 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 Френкель<sup>80</sup> показали, что отношение величин СП в орто- и пара-положениях АР связано с величиной  $\pi$ -энергии неспаренного электрона:

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

где  $x_0$  — корень секулярного уравнения. В случае слабого взаимодействия заместителя с кольцом  $x_0 \rightarrow 1$ , а отношение  $\rho_{\text{орто}}^{\pi}/\rho_{\text{пара}}^{\pi}$  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  $\rho^{\pi}_{\text{орто}}/\rho^{\pi}_{\text{пара}}$  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  $\sigma_p$ -константы Гамметта для АР пара-замещенных нитробензолов

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

чения констант СТВ на ядре азота ( $a_N$ ) в АР пара-замещенных нитробензолов<sup>81</sup> и  $\sigma_p$ -констант Гамметта (по Беккуму<sup>82</sup>).

Проведенный Боуэрсом<sup>20</sup> анализ таких данных дал следующие значения  $\rho$  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  $\sigma_n$ -констант не достаточно удовлетворительна, тем не менее следует отметить определенное соответствие между этими величинами.

Бродский и сотр.<sup>83, 84</sup> нашли, что для АР пара-замещенных нитродифенилов зависимость  $a_N$  от  $\sigma_n$  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  $a_N^H$  для АР паранитробензолов при использовании данных работы<sup>81</sup>, эти авторы оценили степень ослабления влияния заместителя на величину  $a_N$  при введении второго бензольного кольца:

$$a_N = 5,61 + 0,424 a_N^H.$$

откуда следует, что отношение углов наклона ( $\rho$ ) 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, стибена свидетельствует об отсутствии свободного перехода между *цис*- 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 Маки<sup>85</sup> при анализе констант СТВ в АР нитроалканов  $RR'CHNO_2$ <sup>17, 18, 85</sup>.

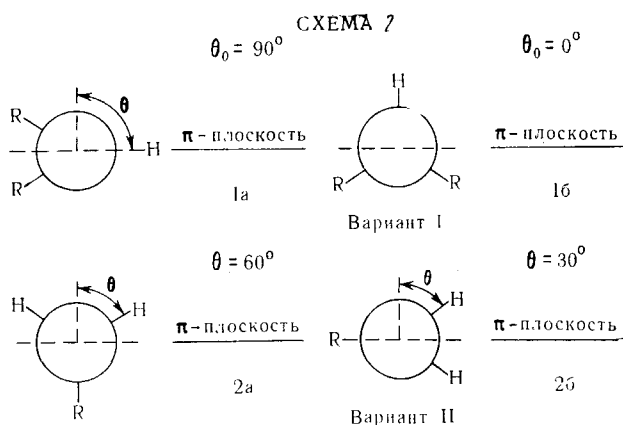
ТАБЛИЦА 3

Константы СТВ в АР некоторых нитроалканов

R	R'	$a_N$ , гс	$a_H^\beta$ , гс	Вариант
CH <sub>3</sub>	H	25,5	9,75	II
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	24,8	9,98	II
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	24,2	9,76	II
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	25,1	10,1	II
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	25,2	4,6	I
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	24,7	3,19	I
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> 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,  $a_H^\beta = 9,9 \pm 0,14$  гс и не зависит от R. В АР с одним  $\beta$ -протоном  $a_H^\beta$  значительно меньше, чем в случае двух  $\beta$ -протонов. Резкое изменение величин констант СТВ на  $\beta$ -протоне при переходе от RCH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> к RR'CHNO<sub>2</sub>, где R и R' — алкильные заместители, связывается с проявлением заторможенного характера вращения RR'CH-группы вокруг C—N-связи. Угловая зависимость константы СТВ на  $\beta$ -атомах водорода в RR'CH—X описывается выражением:  $a_H^\beta = Q(\theta) \rho_X^\pi$ , где  $Q(\theta) = B_0 + B_2 \cos^2 \theta$ ,  $\rho_X^\pi$  — СП на  $2p_z$ -орбитали,  $\theta$  — угол между  $2p_z$ -орбиталью и CH-связью, спроектированными на плоскость, перпендикулярную C—X-связи. Хорсфилд, Мортон и Виффен<sup>87</sup> определили константы  $B_0$  и  $B_2$  при исследовании радикала CH<sub>3</sub>·CHCO<sub>2</sub>H, которые равны 3,2 и 43,5 гс соответственно. Так как  $B_0 \ll B_2$ , то  $Q(\theta) \simeq B \cos^2 \theta$ . 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  $\beta$ -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  $a_H^\beta = 1/2 B \rho_X^\pi$ .

Можно различать несколько равновесных конформаций (схема 2):



Качественное рассмотрение этих конформаций показывает, что  $a_H^\beta(16) > a_H^\beta(1a)$  и  $a_H^\beta(26) > a_H^\beta(2a)$ .

ТАБЛИЦА 4

Константы расщепления в анион-радикалах некоторых нитрофторорганических соединений

R	R'	$a_N$ , гс	$a_F^\beta$ , гс	Вариант
$  \begin{array}{c}  \text{H} \\    \\  \text{CF}_3 \\    \\  \text{CF}_2\text{OCH}_3 \\    \\  \text{CF}_2 \\  / \quad \backslash \\  \text{CF}_2 \quad \text{CFNO}_2 \\  \backslash \quad / \\  \text{CF}_2 \\    \\  \text{CF}_3  \end{array}  $	F	20,05	28,8	II
	F	19,25	24,85	II
	F	19,7	49,0	II
		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 Ib. Из приведенных конформаций следует, что  $a_H^\beta(1b) > a_H^\beta(2a)$ , но это противоречит эксперименту, т. е. приходится предположить, что  $\beta$ -протоны не фиксированы, а имеют некоторую свободу вращения.

Заторможенный характер вращения оказывает, по-видимому, существенное влияние на величины констант СТВ в спектрах ЭПР АР нитрофторорганических соединений<sup>88</sup>  $RR'\text{CFNO}_2$ . Можно полагать, что для этих анионов справедливо выражение:

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

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 величину расщепления на  $\beta$ -атомах фтора в  $\text{CF}_2$ , по-видимому, одинаков.

Интересный пример конформационных различий в строении АР 2,3,5,6-тетраизопропилнитробензола обнаружили Мак-Кинни и Геске<sup>89</sup>. 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 Лоун<sup>90</sup>. При 25° спектр ЭПР этого АР содержит пять линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с

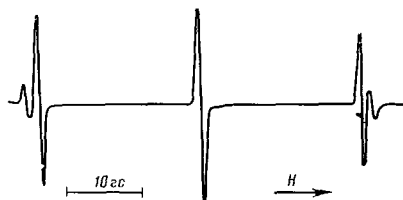


Рис. 4. Спектр ЭПР АР тетраизопропилнитробензола в ацетонитриле

четырьмя эквивалентными  $\alpha$ -протонами ( $a_H = 10,34$  гс в ДМЭ). Однако при охлаждении до  $-96^\circ$  появляется спектр, состоящий из семи линий и отвечающий двум парам эквивалентных протонов с  $a_H = 14,2$  гс и  $a_H = 6,9$  гс. Отсюда следует, что при понижении температуры происходит замедление конверсии, и экваториальные и аксиальные протоны становятся различимыми. При  $25^\circ$  частота конверсии равна  $(14,2 - 6,9) \cdot 2,8 \cdot 10^6 = 2 \cdot 10^7$  гц, т. е. время жизни АР в одной конформации менее  $5 \cdot 10^{-8}$  сек. Рассел и Стром<sup>91</sup> показали, что в спектрах ЭПР АР в ряду от циклогепта-1,2-семидиона до циклопентадекан-1,2-семидиона при  $25^\circ$  присутствуют сигналы от двух конформаций. Это свидетельствует о том, что при такой температуре время жизни одной конформации  $> 10^{-7}$  сек.

Талати и Рассел<sup>92</sup> 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  $25^\circ$  в диметилсульфоксиде

4-Заместитель	$a_{\text{акс.}}$	$a_{\text{эkv.}}$	$a_{\text{акс.}} + a_{\text{эkv.}}$
H	9,83	9,83	19,66
CH <sub>3</sub>	12,33	7,34	19,67
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	12,63	7,02	19,65
трет.-бутил	13,02	6,64	19,66
транс-4,5 (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	13,18	6,59	19,77

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

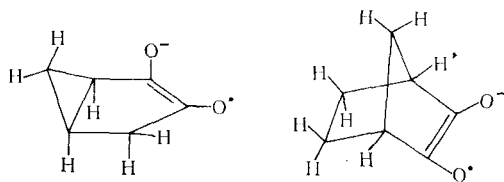
$$a_{\text{акс.}} = 13,18f + 6,69(1 - f)$$

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

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 diketонов:



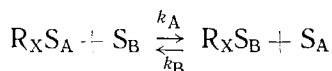
Сверхтонкая структура спектров ЭПР этих АР содержит компоненты от всех имеющихся протонов. Отнесение констант СТВ сделано на основе исследования соответствующих алкилзамещенных семидионов<sup>20, 93, 94</sup>. Вопрос о механизме передачи спиновой плотности на дальние протоны подробно не выяснен, однако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

Аналогичные эффекты влияния пространственного расположения атомов на спектры ЭПР обнаружил Рассел<sup>20</sup> на примере семидионов, по-

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

Измеряемые в спектрах ЭПР константы СТВ АР, строго говоря, относятся к определенному растворителю и зависят от его природы. Людви́г с сотр.<sup>95</sup> 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 нитробензола<sup>96</sup>. 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 растворам<sup>97</sup>.

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, Френкель<sup>98</sup>, 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  $R_X S_A$  и  $R_X S_B$  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  $R_X S_A(a_A)$  будет отличаться от величины СТВ в комплексе  $R_X S_B(a_B)$ . Наблюдаемые спектры ЭПР будут зависеть от скорости обменной реакции. В случае медленного обмена время жизни радикальных комплексов  $\tau \gg [\gamma(a_A - a_B)]^{-1}$ , ( $\gamma$  — гирсмагнитное отношение для электронов), и спектр будет содержать компоненты, относящиеся как к комплексу  $R_X S_A$ , так и к  $R_X S_B$ . Такой случай наблюдали Корвайя и Жиагометти на примере АР *m*-нитрофенола в смесях воды и ДМФ<sup>99</sup>. 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  $R_X S_A$  и  $R_X S_B$ :

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

Время жизни  $\tau_A$  и  $\tau_B$  комплексов  $R_X S_A$  и  $R_X S_B$  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  $\alpha$ ,  $\frac{2\delta\tilde{a}}{\Delta}$ , 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 выражения<sup>98</sup>. Это значение  $K$  соответствует случаю,

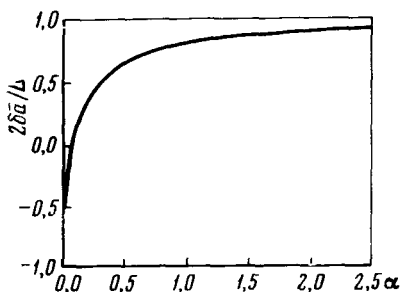


рис. 5. Зависимость константы СТВ от состава растворителя (см. текст)

когда комплекс с растворителем  $S_B$  значительно прочнее, чем комплекс с растворителем  $S_A$ . Значение  $\tilde{a}$  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:

$$\tilde{a} = a_A K \alpha (a_B - a_A).$$

При добавлении больших количеств  $S_B$ ,  $\tilde{a}$  асимптотически стремится к  $a_B$ . Такого рода картины наблюдаются в изменении констант СТВ на ядре азота нитрогруппы в АР нитробензола, *p*-нитроанилина, *p*-нитроанилина в водно-ацетонитрильных смесях<sup>98</sup>. 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: Симонс<sup>100</sup> 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 Вейсман<sup>101</sup>. 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  $3/2$ . 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 ( $\rho_{ns}$ ).

$\rho_{ns}$  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  $\text{Na}^+$  в ионных парах с АР нафталина 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 Вейсман<sup>102</sup> нашли заметное увеличение константы СТВ на  $^{23}\text{Na}$  в натрийнафталине, 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 ионом<sup>103</sup>. Эта зависимость рассматривается как результат равновесия  $\text{A} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{B}$ , где А — ионная пара с константой СТВ на ядре  $\text{Na}$   $a_{\text{Na}} = 1,5$  гс, а В — 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  $a_{\text{A}}^{\text{Na}}$  и  $a_{\text{B}}^{\text{Na}}$  и вероятности нахождения форм А и В равны  $p_{\text{A}}$  и  $p_{\text{B}}$ , то константа равновесия ( $K$ ) может быть выражена через эти величины

$$K = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{A}}} = \frac{\tau_{\text{B}}}{\tau_{\text{A}}} = \frac{k_1}{k_{-1}},$$

где  $\tau_{\text{A}}$  и  $\tau_{\text{B}}$  — времена жизни форм А и В. В случае быстрого обмена между формами  $a_{\text{Na}}$  будет зависеть от температуры в соответствии с формулой

$$a_{\text{Na}} = p_{\text{A}} a_{\text{A}}^{\text{Na}} + p_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\text{Na}} = \frac{a_{\text{A}}^{\text{Na}} + K a_{\text{B}}^{\text{Na}}}{1 + K}.$$

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 натрийнафталина в ДЭЭ при низких температурах (ниже  $-80^\circ$ ) соответствует двум различным ионным парам с различными значениями констант СТВ от ядра натрия  $a_{\text{Na}} = 0,8$  гс и  $a_{\text{Na}} = 0,06$  гс. Хирота<sup>103</sup> относит большие константы СТВ к контактными 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	$a_M$ , гс	$\rho_{is}$
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	MeТГФ	1,5	0,47
	Na	MeТГФ ( $-100^\circ$ )	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	MeТГФ ( $-80^\circ$ )	0,176	0,056
	Cs	ТГФ ( $-100^\circ$ )	-0,2	-0,024
	Cs	ТГФ ( $-20^\circ$ )	-0,7	+0,085
Дурохинон	Li	трет.-АмОН	0,22	0,15
	Na	трет.-АмОН	0,85	0,27
<i>p</i> -Бензохинон <i>o</i> -Бензохинон	Na	трет.-BuОН	0,2	0,06
	Li	трет.-BuОН	0,3	0,21
	Na	трет.-BuОН	0,2	0,06
Гексаметилацетон Бензофенон	(Na) <sub>2</sub>	ТГФ ( $-70^\circ$ )	1,7	0,54
	Li	ДМЭ	0,67	0,47
	(Li) <sub>2</sub>	ДМЭ	1,125	0,79
<i>m</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

Примечание: ТГП — тетрагидропиран, ДЭЭ — диэтиловый эфир, ТМЭД — тетраметилэтилендиамин, MeТГФ — 2-метилтетрагидрофуран, ДМЭ — диметоксизтан, ТГФ — тетрагидрофуран, трет.-АмОН — трет.-амиловый спирт, трет. Bu-ОН — трет.-бутиловый спирт. Во второй колонке в скобках указана температура измерений, в остальных случаях опыты проводились при комнатной температуре.

ТАБЛИЦА 7

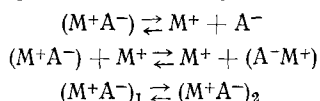
	Натрий—антрацен в MeTГФ	Натрий—антрацен TГФ—MeTГФ (1:1)	Натрий—нафталин TГФ	Натрий—нафталин TГФ—ДЭЭ (1:1)
$a_A^{\text{Na}}, \text{гс}$	1,55	1,55	1,15	1,00
$a_B^{\text{Na}}, \text{гс}$	0	1,15	0	0
$\Delta H^\circ, \text{ккал/моль}$	$-4,6 \pm 0,3$	$-6,2 \pm 0,5$	$-4,8 \pm 0,5$	$-6,4 \pm 0,8$
$\Delta S^\circ,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

ТАБЛИЦА 8

	Натрий—антрацен в MeTГФ	Натрий—нафталин в TГФ—ДЭЭ (1:3)
$k_1, \text{сек.}^{-1}$	$5 \cdot 10^7 (-60^\circ)$	$1 \cdot 10^8 (-80^\circ)$
$k_{-1}, \text{сек.}^{-1}$	$4 \cdot 10^8 (-80^\circ)$	$7 \cdot 10^8 (-80^\circ)$
$\Delta E_1, \text{ккал/моль}$	3,0	6,0
$\Delta H_{-1}, \text{ккал/моль}$	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 TГФ, тетраметилэтилендиамин) изменение констант СТВ составляет всего несколько процентов<sup>100</sup>. 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 кислорода<sup>104</sup>. 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  $\sim 10 \text{ гс}$ , в то время как на другом  $\sim 0,2 \text{ гс}$ <sup>100</sup>.

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 реакции<sup>100</sup>:



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 Вейсман<sup>105</sup> нашли, что добавление иодида натрия к натриевому кетилу ксантона приводит к заметному уширению линий. Третья реакция представляет собой переход от ионной пары 1 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  $a_2$ <sup>100</sup>. В случае медленного обмена будут наблюдаться два набора линий, как это видно из рис. 6 (1). При увеличении скорости обмена каждая пара

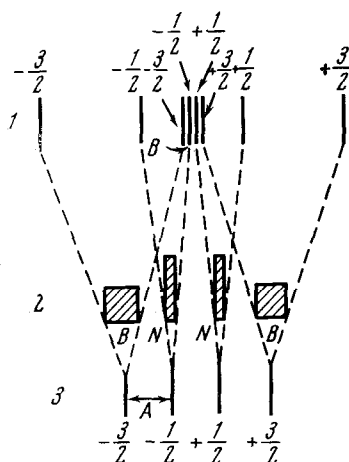


Рис. 6. Расщепление от катиона металла ( $I=3/2$ ) в спектре ЭПР двух ионных пар, имеющих константы СТВ  $A_1$  и  $A_2$ : 1 — медленный обмен, 2 — промежуточный случай, 3 — быстрый обмен

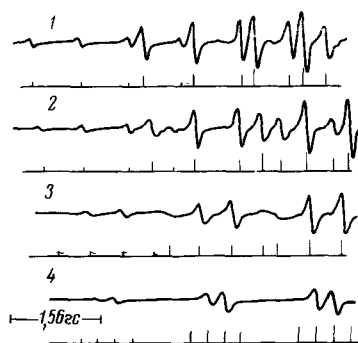


Рис. 7. Температурная зависимость ширины линии в спектре ЭПР АР нафталина с калием в смешанных растворителях тетрагидрофуран (25%) и диэтиловый эфир (75%). Под спектрами приведены ожидаемые относительные интенсивности линий в отсутствие эффектов уширения, связанных с обменными процессами — 60° (1), —75° (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  $\pm 3/2$  (см. рис. 6) разнесены в поле значительно сильнее нежели линии  $\pm 1/2$ , то уширение линий  $\pm 3/2$  будет значительно сильнее по сравнению с линиями  $\pm 1/2$  (2). При быстром обмене будет наблюдаться лишь квадруплет узких линий (3). На рис. 7 (Хирота<sup>103</sup>) 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  $-100^\circ$ .

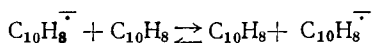
О динамическом характере сольватации может свидетельствовать специфическое уширение линий СТС самого АР. Оно выражается в альтернировании ширин линий СТС. Одной из причин альтернирования может быть миграция катиона между двумя эквивалентными функциональными группами в анионе. Стационарная картина этого 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 Гс, а от другого 0,2 Гс<sup>100</sup>. Ситуация здесь осложняется тем, что к таким же эффектам может привести либо

флуктуация сольватной оболочки, либо конформационные переходы в молекуле <sup>106</sup>.

Другим процессом ионной ассоциации является образование парамагнитных димеров, обнаруженное Вейсманом и сотр. <sup>107, 108</sup>. Наглядным примером таких структур является комплексообразование АР 2,2'-бипиридила и родственных лигандов с двухвалентными катионами ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Спектры ЭПР этих систем в твердой фазе при  $-196^\circ$  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  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  это расстояние равно примерно 7 Å <sup>108</sup>. Расстояние между АР гексаметилацетона в комплексе с катионами Na равно 5,6 Å <sup>107</sup>. Сопоставление этих расстояний с радиусами катионов позволяет предположить, что димеры имеют строение либо  $\text{A-M}^{2+}\text{A}^-$ , либо  $\text{A-M}_2\text{A}^-$ .

## V. РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ОБМЕНА

Вард и Вейсман <sup>109</sup> обнаружили сильное уширение компонент СТС в спектре ЭПР АР нафталина при добавлении в раствор АР свободного нафталина. На рис. 8 приведены оригинальные спектры ЭПР АР нафталина, полученные этими авторами, до и после прибавления свободного нафталина. Это явление они связали с реакцией обмена электрона между АР и молекулой нафталина:



Положение линии СТС в спектре определяется значениями спиновых квантовых чисел протонов  $m_\alpha$  и  $m_\beta$ , в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях в молекуле. Переход электрона с АР на нейтральную молекулу приводит к смене значений  $m_\alpha$  и  $m_\beta$  на  $m'_\alpha$  и  $m'_\beta$ . Этот процесс будет сопровождаться смещением резонансной линии согласно новым значениям  $m'_\alpha$  и  $m'_\beta$ . В соответствии с теорией Андерсона <sup>110</sup> вклад такого обменного процесса в ширину линий будет описываться выражением  $1/\tau = 2\pi\delta_\nu$ , где  $\delta_\nu$  — вклад в ширину линии за счет обмена,  $\tau$  — время жизни между обменами. При этом предполагается, что линия имеет лоренцову форму, а частота обмена мала по сравнению с разностью частот соседних линий СТС  $\nu_i - \nu_j$ . Когда же  $1/\tau > \nu_i - \nu_j$ , 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  $\Delta H_0$  — интенсивность и ширина линии до добавления, а  $I_{(N)}$  — после добавления нейтральных молекул,  $\Delta H_N$  — 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 нафталина  $[\text{N}]$

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

где  $\Delta H_0$  — 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 ( $k_{\text{обм}}$ ) в различных растворителях с различными противоионами. Данные, приведенные в этой таблице, подтверждают, что природа растворителя и металла оказывает существенное влияние на скорость обменных реакций<sup>109</sup>.

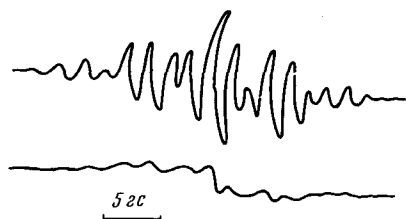


Рис. 8. Спектр ЭПР АР нафталина в диметоксиэтаноле с калием. Концентрация АР  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Верхний спектр снят в отсутствие нейтрального нафталина. Нижний — после добавления 0,218 моля нафталина

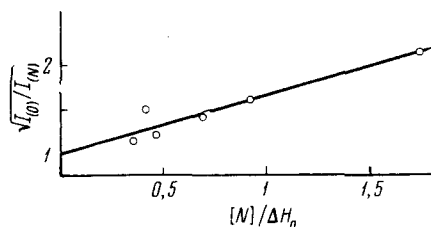
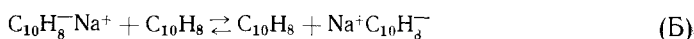
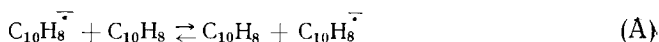


Рис. 9. Зависимость  $I_{(0)}/I_{(N)}$  от  $[N]/\Delta H_0$  для нафталина с натрием в ТГФ

Дальнейшие исследования Вейсмана и Зандстра<sup>111</sup> 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 наблюдается при понижении температуры. При понижении температуры ниже  $300^\circ\text{K}$  скорость реакции начинает увеличиваться, и при  $280^\circ\text{K}$  становится выше скорости реакции (А) при той же температуре. В качестве объяснения этого эффекта допускается ассоциация ионных пар с нафталином. По мнению Шварца<sup>19</sup>, 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 Хирота<sup>103</sup> 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 частями должны быть достаточно малыми, чтобы не наблюдалась усредненная картина.

ТАБЛИЦА 9

Константы скорости обмена между металлнафталином и нафталином

Катион	Растворитель	$k_{\text{обм}}$ в л·моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>
K <sup>+</sup>	ДМЭ	$(7,6 \pm 3)10^7$
K <sup>+</sup>	ТГФ	$(5,7 \pm 1)10^7$
Na <sup>+</sup>	ДМЭ	$\sim 10^9$
Na <sup>+</sup>	ТГФ	$\sim 10^7$
Li <sup>+</sup>	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., °C	$k \cdot 10^{-6}$ л/моль <sup>-1</sup> сек <sup>-1</sup>
Тетрагидропиран	Ионные пары	$17,7 \pm 0,9$	21	$4,4 \pm 0,1$
	Свободные ионы	$18,5 \pm 2,2$	-23	$9,7 \pm 4,5$
MeTГФ	Ионные пары	$12,8 \pm 3,2$	-23	$2,8 \pm 0,7$
	Свободные ионы	$12,4 \pm 3,6$	21	$4,5 \pm 0,1$
ТГФ	Ионные пары	$4,6 \pm 0,5$	50	$34,0 \pm 0,8$
		$-6,8 \pm 0,5$	-16	$71,0 \pm 15$
	Свободные ионы	$13,2 \pm 1,5$	13	$38,0 \pm 14$

Чанг и Джонсон<sup>112</sup> обнаружили, что различие в скоростях может быть обнаружено с помощью ЭПР и в том случае, когда не удастся разделить спектры ЭПР ионных пар и свободных ионов. Работая в условиях так называемого «быстрого обмена», когда  $1/\tau > \nu_i - \nu_j$  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 Зандстра<sup>111</sup>.

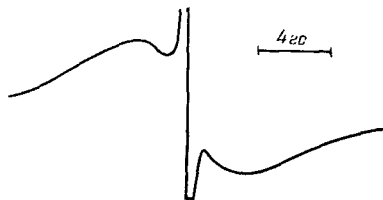


Рис. 10. Спектр ЭПР АР нафталена с калием в тетрагидрофуране после прибавления 1,4 моля нафталена

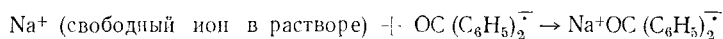
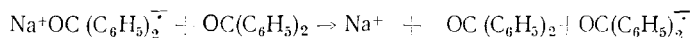
Исследование скоростей обмена на более широком классе соединений показало, что структура молекул и характер взаимодействия АР с растворителем оказывает сильное влияние на скорость обмена в различных ароматических системах<sup>113</sup>. В табл. 11 приведены данные, иллюстрирующие влияние строения обменивающихся 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 обмена<sup>113</sup>. С увеличением констант СТВ заметным образом уменьшается  $k_{обм}$ . За этим сопоставлением можно проследить по данным, приведенным в табл. 12.

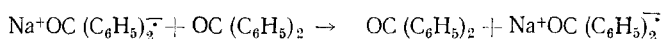
Такое же влияние на  $k_{обм}$  наблюдается при добавлении воды к ДМФ. Увеличение  $\alpha_X$  при добавлении  $H_2O$  сопровождается уменьшением  $k_{обм}$ . Эти данные приведены в табл. 13.

Интересные подробности о механизме реакции переноса были получены Адамом и Вейсманом<sup>101</sup> при исследовании обмена между натриевым кетиллом 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:



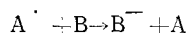
Если реакция протекает по первому пути, то при больших концентрациях бензофенона должна наблюдаться синглетная линия; если реакция протекает по второму пути, то должен наблюдаться квадруплет от ядра натрия. Наблюдение квадруплета от атома натрия с константой СТВ 1,1 *гс* (вместо 1,0 *гс* в разбавленном растворе кетила бензофено-

ТАБЛИЦА 11  
 $k_{\text{обм}}$  в ДМФ измеренные для различных ароматических систем

Обменивающиеся системы $A/A^{\cdot-}$	$k_{\text{обм}}$ л/моль·сек
Антрацен	$4,8 \cdot 10^8$
<i>p</i> -Бензохинон	$3,8 \cdot 10^8$
Дурохинон	$6,2 \cdot 10^7$
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	$10^8$

на) свидетельствует о переносе атома натрия и увеличении СП на ядре натрия за счет обмена.

Большой интерес представляют данные о скоростях обмена между разными частицами:



Применение ЭПР дало лишь качественные данные, поскольку скорости таких процессов очень велики, и прямое кинетическое исследование весьма затруднительно<sup>114</sup>. Такие реакции исследовали Арай, Грэв и Дорфман<sup>115</sup> с помощью импульсного радиолиза. Измеренные константы ско-

рости переноса электрона от АР дифенила к нафталину, фенантрону, *p*-терфенилу, пирену и антрацену очень велики и лежат в пределах  $(0,26-6,4) \cdot 10^9$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

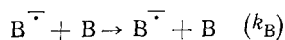
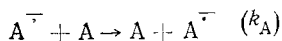
ТАБЛИЦА 12  
 $k_{\text{обм}}$  в ДМФ для нитроароматических соединений

Обменивающиеся системы $A/A^{\cdot-}$	$a_N$ , <i>гс</i>	$k_{\text{обм}}$
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	$a_N$ , <i>гс</i>	$k_{\text{обм}}$
ДМФ—1,6% H <sub>2</sub> O	10,17	$9,9 \cdot 10^6$
ДМФ—4,8% H <sub>2</sub> O	10,82	$2,7 \cdot 10^6$
ДМФ—8,0% H <sub>2</sub> O	11,26	$2,7 \cdot 10^6$
ДМФ—10% H <sub>2</sub> O	11,35	$3,2 \cdot 10^5$
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 ( $k_{\text{AB}}$ ) с константами скоростей обмена реакций



Как следует из теории Маркуса<sup>116</sup>, между этими величинами существует определенная связь:

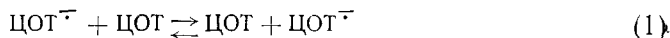
$$k_{\text{AB}} = (k_A \cdot k_B \cdot K_{\text{AB}} \cdot f)^{1/2}$$

где  $K_{\text{AB}}$  — константа равновесия реакции обмена между А и В,  $f=1$ , если  $K_{\text{AB}}=1$ . Применимость теории Маркуса для реакции электронного обмена была проверена Брюнингом и Вейсманом<sup>117</sup> на примере оптически чистого 1- $\alpha$ -нафтил-1-фенилэтана и соответствующего АР, а также на примере рацемической смеси. Первая система дает одинако-

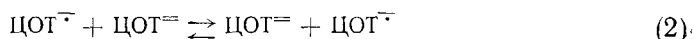
вые константы скорости для реакции обмена оптических изомеров со своими АР ( $k_d = k_l$ ), а вторая дает константы скорости обмена АР одного изомера с нейтральной молекулой другого ( $k_{dl}$ ):  $A_d^- + A_l \rightarrow A_d + A_l^-$ .

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 Штрауса<sup>38</sup> 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 (ЦОТ<sup>2-</sup>) имеют одинаковую плоскую структуру, константы скорости обмена между ними значительно выше, чем константы обмена между АР и нейтральной молекулой<sup>118</sup>.

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 ( $\Delta T_2^{-1}$ ) за счет электронного обмена описывается выражением<sup>119</sup>:

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

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

$= f_{\tau} \tau a^2 / 4 = \frac{[P]}{[D]^2} \frac{a^2}{4k}$ . 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-Линн<sup>119</sup> 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 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  $k = \exp(-6200/RT)$  л·моль<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup>.

Вильямс<sup>120</sup> нашел, что константы скорости обмена для АР *p*-бензосемихинона, дуросемихинона, 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<sup>1, 19, 121, 122</sup>. 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 электрона<sup>123</sup>, ассоциации аниона и катиона<sup>124</sup>, влияние растворителя на электронную структуру и на превращение АР. Значительный интерес представляет 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. Охлобыстин, 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. Walker, 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. Karplus, 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 Bruijn, G. J. Hoijtink, Там же, **76**, 907 (1957).
16. D. H. Geske, A. H. Makl, 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. В. Воеводский, С. П. Солодовников, 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. И. Грандберг, В. В. Голубев, О. В. Христова, А. Б. Дмитриев, А. П. Краснощек, В. А. Москаленко, ЖОХ, **4**, 1429 (1968).
30. J. Bedford, J. R. Bolton, A. Carrington, Trans. Faraday Soc., **59**, 53 (1962).
31. С. П. Солодовников, 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. Böddeher, U. Schindenwolf, Angew. Chem., **79**, 318 (1967).
34. A. Carrington, H. C. Lonquet-Higgins, P. F. Tcdd, Mol. Phys., **9**, 211 (1965).
35. Н. В. Елнсеева, С. П. Солодовников, 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. Vincow, 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. А. Н. Мaki, 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. R. 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. Солодовников, 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., A, **20**, 1117 (1965).
62. С. П. Солодовников, 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. Солодовников, Ю. Б. Закс, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 1375.
64. С. П. Солодовников, 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. Weissman, 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. Охлобыстна, 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. Солодовников, З. В. Тодрес, *Химия гетероцикл. соед.*, **5**, 811 (1967).
77. М. И. Кабачник, В. В. Воеводский, Т. А. Мاستрюкова, С. П. Солодовников, Т. А. Мелентьева, *ЖОХ*, **34**, 3234 (1964).
78. G. R. Husk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3993 (1965).
79. В. В. Бухтияров, С. П. Солодовников, *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 Bakkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *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 (1965).
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. McKinnicy, D. H. Geske, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2277 (1966).
90. J. W. Lown, *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. Giacometti, *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. Malachuk, 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. Dorfman, *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. Шатенштейн, 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 динитрильных анион-радикалов, *Канд. дис.* ИНЭОС АН СССР, М., 1969.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР,  
Москва