

УДК 541.515

**ДИНАМИКА ВЫРОЖДЕННОЙ ТАУТОМЕРИИ  
В СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ**

**Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев,  
М. И. Кабачник**

Изложены теоретические основы применения метода ЭПР к изучению кинетики обменных процессов с участием свободных радикалов и анион-радикалов. Рассмотрены результаты работ по исследованию методом ЭПР таутомерных превращений в радикалах и анион-радикалах, сопровождающихся миграцией атомов, катионов, органических и элементоорганических фрагментов.

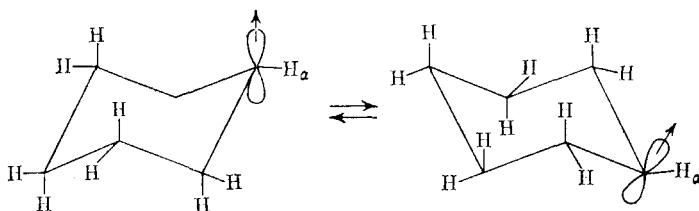
Библиография — 73 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

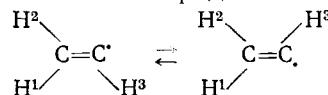
I. Введение . . . . .	1048
II. Теоретические основы . . . . .	1049
III. Динамические эффекты перераспределения плотности неспаренного электрона в анион-радикалах (катионотропия) . . . . .	1054
IV. Динамическая делокализация неспаренного электрона в свободных радикалах . . . . .	1065

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В предлагаемом обзоре сделана попытка обобщить результаты кинетического изучения методом ЭПР таутомерных превращений, в свободных радикалах и в анионрадикалах, точнее — обратимых внутримолекулярных миграций атомов, органических или элементоорганических фрагментов между эквивалентными (или почти эквивалентными) положениями в молекуле, а также катионов в ионных парах анион-радикалов. Такая миграция сопровождается синхронным перераспределением плотности неспаренного электрона, что приводит к изменению спектров ЭПР изучаемых частиц. Применение метода ЭПР к изучению такого рода явлений основано на анализе ширины линий сверхтонкой структуры (СТС) спектров ЭПР, которая часто оказывается весьма чувствительной к изменению скорости таутомерных переходов. Применительно к таким процессам метод ЭПР предоставляет уникальные возможности исследовать кинетику очень быстрых переходов, характеристические времена которых лежат в области от  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  сек. Существует несколько типов эффектов, приводящих к изменению ширины линий, однако для обсуждаемых в обзоре проблем наиболее ценную информацию можно получить, анализируя так называемый эффект альтернирования ширины линий в спектрах ЭПР. Этот эффект был обнаружен в 1962 г. Болтоном и Кэррингтоном<sup>1</sup> и независимо Фридом и Френкелем<sup>2</sup>. В нашей стране это явление одним из первых было понято В. В. Воеvodским, под руководством которого в начале 60-х годов были выполнены работы по изучению инверсионной изомеризации циклогексильного радикала типа кресло кресло<sup>3</sup>:



### цис-транс-изомеризации винильного радикала<sup>4</sup>:



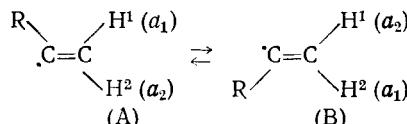
и делокализации неспаренного электрона в мостиковых анионрадикалах<sup>5</sup>  $[\text{Ar}-\text{X}-\text{Ar}]^-\text{M}^+$ . Анализируя альтернирование ширины линий, можно получить весьма ценную информацию о кинетике различных процессов с участием парамагнитных частиц. За последние годы метод анализа ширины линий в спектрах ЭПР был успешно применен к изучению таких процессов, как изомеризация радикалов, конформационные переходы, реакции электронного и протонного обменов, таутомерия свободных радикалов и ион-радикалов.

Прежде чем переходить к обсуждению результатов исследований, кратко остановимся на теоретических основах применения метода ЭПР для изучения кинетики обменных процессов с участием свободных радикалов.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

## 1. Качественное рассмотрение

В основе описания эффекта альтернирования ширины линий в спектрах ЭПР лежит представление о модуляции сверхтонкого взаимодействия (СТВ), вызванного какими-либо меж- или внутримолекулярными наиболее простой случай, когда спином  $I = 1/2$ . В качестве примера:



Пусть константа СТВ  $a_2 < a_1$ . Если радикал не испытывает изомеризации или она очень медленна, то спектр ЭПР будет соответствовать картине, представленной на рис. 1a, на котором условно изображено положение линий относительно центра спектра и спиновые состояния протонов  $H^1$  и  $H^2$ .

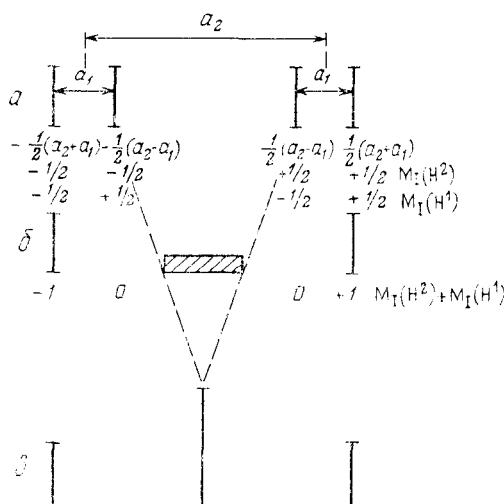


Рис. 1. Схематическое изображение спектра ЭПР R-замещенного винильного радикала: *a* — медленный, *b* — промежуточный, *c* — быстрый обмен

Рассмотрим изменение спектра по мере увеличения скорости взаимных переходов между формами (A) и (B). На первый взгляд, может казаться, что обе формы радикала совершенно идентичны, и поэтому при переходе из одной формы в другую не должно происходить изменения спектра. Однако, если учесть спиновые состояния протонов, то это ока-

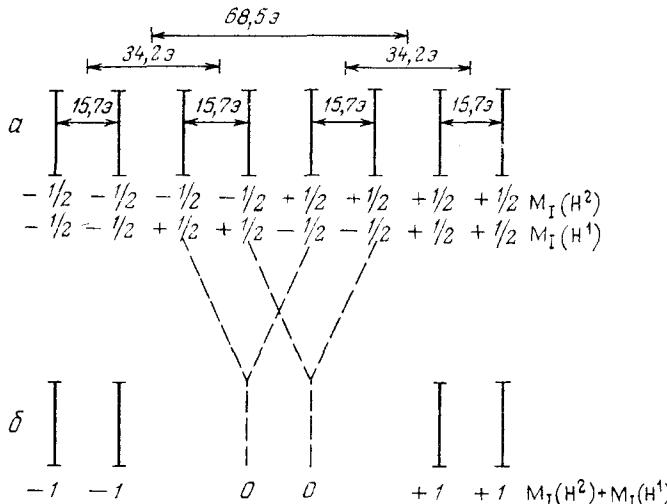


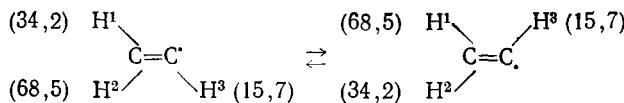
Рис. 2. Влияние на спектры ЭПР быстрого взаимного превращения таутомерных форм винильного радикала при 77 К: а — спектр в жесткой матрице, б — в жидкой фазе

жется не совсем так. При переходе из формы (A) в форму (B) константы  $a_1$  и  $a_2$ , соответствующие в исходной форме СТВ с протонами  $H^1$  и  $H^2$ , в форме (B) будут соответствовать СТВ с протонами  $H^2$  и  $H^1$ , другими словами, протоны как бы поменяются местами. Если в выражениях  $\pm \frac{1}{2}(a_2 \pm a_1)$ , которые характеризуют положение линий в спектре, поменять местами константы  $a_1$  и  $a_2$ , то, как нетрудно видеть, крайние линии останутся на месте, а центральные внутренние компоненты взаимно поменяют свое положение, или, как говорят, будет иметь место частотный обмен. Из этой простейшей картины следует очень важное правило, согласно которому частотному обмену подвержены только линии, соответствующие одинаковым суммарным проекциям  $[M_1(H^1) + M_1(H^2)]$  протонных спинов.

Если скорость изомеризации не слишком велика, то такой частотный обмен приведет к уширению и слиянию центральных компонент, что на рис. 1б обозначено заштрихованным прямоугольником. В предельном случае быстрого обмена наступит так называемое обменное сужение, и спектр будет представлять собой триплет с отношением интенсивностей 1 : 2 : 1 (рис. 1в). Необходимым условием рассмотренной картины изменения спектра ЭПР в зависимости от частоты изомерного перехода является изменение двух констант СТВ  $a_1$  и  $a_2$  в противофазе, т. е. необходимо, чтобы они были антикоррелированы. Действительно, для данного радикала это условие выполняется. В то время, как СТВ с протоном  $H^1$  растет, СТВ с протоном  $H^2$  уменьшается. Такая ситуация, как мы увидим в дальнейшем, весьма часто реализуется на практике.

Основываясь на разобранном выше поведении линий ЭПР в некотором R-замещенном винильном радикале, нетрудно понять изменение спектра ЭПР незамещенного винильного радикала при различных условиях регистрации. Если получить радикал при 77 К реакцией атома во-

дорода с ацетиленом<sup>4</sup>, то наблюдается представленный на рис. 2а спектр из восьми линий, который согласуется с предположением о наличии трех неэквивалентных констант СТВ:  $a_2=68,5$ ;  $a_1=34,2$  и  $a_3=15,7$  э.



Если тот же радикал получить в жидкой фазе<sup>6</sup>, то в спектре наблюдается только четыре линии, соответствующие крайним линиям низкотемпературного спектра. Такую трансформацию спектра можно понять, если предположить, что между двумя изомерными формами радикала в растворе происходит быстрое взаимное превращение, которое приводит к модуляции в противофазе констант СТВ с протонами  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^2$ . Для тех радикалов, у которых ориентации ядерных спинов протонов  $\text{H}^1$  и  $\text{H}^2$  являются одинаковыми  $\alpha_1\alpha_2$  или  $\beta_1\beta_2$ , при переходе из одной таутомерной формы в другую не будет происходить смещения линий, и по этой причине крайние линии остаются узкими. Линии, соответствующие спиновым состояниям  $\alpha_1\beta_2$  или  $\beta_1\alpha_2$ , будут смещаться и при некоторой скорости превращения могут уширяться настолько, что вообще не будут наблюдаться (рис. 2б).

## 2. Связь ширины линий с кинетикой обмена

Рассмотренное выше графическое описание уширения некоторых компонент спектра ЭПР дает наглядную качественную картину влияния переходов между таутомерными формами радикала на спектр. Ниже рассмотрена количественная связь уширения компонент с частотами внутримолекулярных превращений, на основании чего можно получать детальную кинетическую информацию.

Можно выделить два основных типа эффектов, определяющих ширину линии: эффекты, связанные с временем жизни данного спинового состояния, и эффекты, приводящие к флуктуации энергии этих состояний. Эффекты первого типа определяются характеристическим временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ , а эффекты второго типа — временем спин-спиновой релаксации  $T_2'$ . Для химических приложений разумно ограничиться рассмотрением ширины линий, которая определяется обратным временем  $T_2$ , связанным с  $T_1$  и  $T_2'$  следующим образом:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{2T_1}. \quad (1)$$

Основной задачей теории является нахождение количественной связи ширины линии  $1/T_2$  с кинетическими параметрами обменных радикальных превращений. Существует два основных подхода к этой проблеме. Согласно первому, изменения ширины линий в результате химических процессов обменного типа можно описать с помощью модифицированных уравнений Блоха<sup>7,8</sup>, которые позволяют описать спектры в широком интервале изменения частот обмена — от полностью усредненного спектра до спектра, соответствующего двум индивидуальным формам радикала. Второй подход, основанный на анализе релаксационной матрицы<sup>9</sup>, дает хорошее согласие с экспериментом только в области высоких частот. Далее мы рассмотрим основные следствия, вытекающие из решения модифицированных уравнений Блоха, необходимые для интерпретации экспериментальных данных.

Физический смысл уширения линий в спектрах ЭПР состоит в том, что взаимные переходы радикала из одной формы в другую изменяют локальные поля, в которых находится неспаренный электрон, вследствие чего сокращается  $T_2$  и уширяются соответствующие линии.

Рассмотрим свободный радикал, который может существовать в двух различных формах А и В; им соответствуют различные спектры ЭПР.

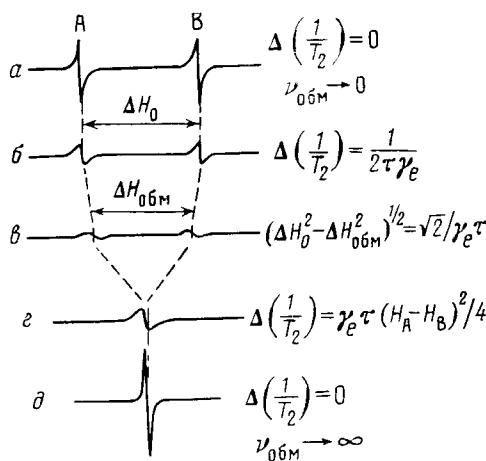


Рис. 3. Схематическое изображение влияния на спектр ЭПР скорости взаимного превращения А- и В-форм радикала

делить на три основных в зависимости от их скорости: медленный обмен, быстрый обмен, промежуточный обмен. Рассмотрим теоретический вид спектра для каждого конкретного случая.

#### а) Медленный обмен.

Если скорость взаимопревращения форм А и В мала,  $\tau$  велико по сравнению с разностью резонансных частот ( $\omega_A - \omega_B$ ), то спектр состоит из двух отдельных сигналов с собственной шириной ( $1/T_{2,0}$ ) (рис. 3а). С ростом скорости взаимного превращения будет наблюдаться уширение обеих компонент, которое в случае медленного обмена связано с временем жизни  $\tau$  следующим соотношением:

$$\Delta(1/T_2) = 1/2\tau\gamma_e, \quad (3)$$

где  $\gamma_e$  — гиromагнитное отношение для электрона.

#### б) Быстрый обмен.

По мере увеличения частоты обмена линии сдвигаются к центру спектра и сливаются в одну обменно суженную линию (рис. 3в); когда частота химического обмена становится гораздо больше разности частот ( $\omega_A - \omega_B$ ), т. е.  $1/2\tau \gg (\omega_A - \omega_B)$ . Для очень быстрых взаимных превращений уширение линии дается следующим выражением <sup>10</sup>:

$$\Delta(1/T_2) = (\omega_A - \omega_B)^2 \tau/4 = \gamma_e (H_A - H_B)^2 \tau/4, \quad (4)$$

где  $H_A$  и  $H_B$  — резонансные значения магнитного поля для форм А и В. Когда скорость взаимного превращения форм А и В достигает верхнего предельного значения, то центральная линия вновь сужается до собственной ширины  $1/T_{2,0}$  (рис. 3г).

Положим для простоты, что концентрации обеих форм одинаковы, и каждой из них соответствует только одна линия ЭПР. Если в системе имеет место обмен между формами А и В, то спектр существенно будет зависеть от скорости обменного процесса, другими словами, от времени жизни форм А и В. В теории обычно фигурирует время  $\tau$ , которое связано со средними временами жизни  $\tau_A$  и  $\tau_B$  следующим образом:

$$\tau = \tau_A \tau_B / (\tau_A + \tau_B). \quad (2)$$

Как видно из этого выражения, при  $\tau_A = \tau_B$  среднее время каждой из форм А или В равно  $2\tau$ . Обменные процессы принято

Если вероятности образования каждой из обменивающихся форм радикала равны  $P_A$  и  $P_B$ , то линии будут смещаться к средневзвешенному положению:

$$\langle H \rangle = (P_A H_A + P_B H_B) / (P_A + P_B). \quad (5)$$

Эта ситуация отражена на рис. 3в и г. Уширение линии в этом случае будет выражаться соотношением<sup>10</sup>:

$$\Delta(1/T_2) = \gamma_e \tau P_A P_B (H_A - H_B)^2. \quad (6)$$

### в) Промежуточный обмен.

Как видно из рис. 3, по мере увеличения частоты обмена линии смещаются к центру спектра и уширяются. Это смещение однозначно связано с временем жизни обменивающихся форм с помощью следующего соотношения<sup>10</sup>:

$$(\Delta H_0^2 - \Delta H_{\text{обм}}^2)^{1/2} = \sqrt{2} / \gamma_e \tau, \quad (7)$$

где  $\Delta H_0$  и  $\Delta H_{\text{обм}}$  — расстояние между линиями в отсутствие и в присутствии обмена соответственно.

Две линии начинают сливаться в одну, когда частота обмена близка к разности частот ( $\omega_A - \omega_B$ ). Поэтому порядок величины частоты обмена можно оценить также по моменту слияния двух линий. Этому так называемому условию промежуточного обмена соответствует соотношение:

$$1/2\tau = (\omega_A - \omega_B) / 4\sqrt{2}. \quad (8)$$

Если от частотных единиц перейти к единицам магнитного поля в *эрстедах*, нетрудно показать, что

$$v_{\text{обм}} = 1/2\tau = 6,25 \cdot 10^{-8} (H_A - H_B). \quad (9)$$

Таким образом, теория устанавливает однозначную связь между экспериментально определяемыми параметрами спектра (шириной линий и расстоянием между ними) с кинетическими параметрами изучаемой системы ( $v_{\text{обм}}$  или  $\tau$ ).

Приведенные выше соотношения получены для простейшей модели, когда двум формам радикала А и В соответствуют два одиночных пика ЭПР с резонансными значениями магнитного поля  $H_A$  и  $H_B$ . Однако на практике чаще реализуются случаи, когда химический обмен влечет за собой обмен между определенными компонентами СТС внутри сложного спектра ЭПР. Наиболее простой случай такого обмена качественно был рассмотрен выше на примере винильного радикала. Количественная связь между частотой обмена и уширением обменивающихся компонент СТС в областях быстрого и медленного химического обмена выражается следующими соотношениями<sup>10</sup>:

$$v_{\text{обм}} = \frac{\gamma_e (\Delta a)^2 (\Delta M_I)^2}{8\Delta (1/T_2)} \text{ (быстрый обмен),} \quad (10)$$

где  $\Delta a$  — разность констант СТВ в обменивающихся формах,  $\Delta M_I$  — разность проекций ядерных спинов;

$$v_{\text{обм}} = \Delta (1/T_2) \gamma_e \text{ (медленный обмен).} \quad (11)$$

Если вероятности образования А и В различны и равны соответственно  $P_A$  и  $P_B$ , то выражение (10) трансформируется в выражение:

$$(v_1 + v_{-1}) = \frac{\gamma_e P_A P_B (\Delta a)^2 (\Delta M_I)^2}{\Delta (1/T_2)}, \quad (12)$$

где  $v_1$  и  $v_{-1}$  — скорости прямой и обратной реакций.

На практике уширение линий СТС, обусловленное обменом, оценивают по амплитуде линий, которая обратно пропорциональна квадрату ширины, и таким образом весьма чувствительна к изменению частоты обмена.

### III. ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА В АНИОН-РАДИКАЛАХ (КАТИОНОТРОПИЯ)

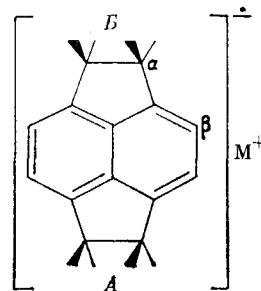
Явление динамического (зависящего от внешних условий) перераспределения плотности неспаренного электрона между химически эквивалентными частями молекулы часто наблюдается в бифункциональных анион-радикалах. Основной причиной такого перераспределения является катионотропия — переход катиона от одной функциональной группы к другой. В большинстве органических растворителей анион-радикалы представляют собой ионные пары, слабо диссоциированные на свободные ионы. В бифункциональных анион-радикалах катион располагается вблизи одной из двух функциональных групп и тем самым нарушает характерное для свободного иона симметричное распределение плотности неспаренного электрона.

Скорость катионотропии определяет вид спектров ЭПР в той мере, в какой она соответствует условиям быстрого или медленного обмена. В свою очередь скорость катионотропии определяется некоторыми факторами: химической природой аниона и катиона, сольватирующей способностью растворителя и температурой.

При изучении конкретного анион-радикала обычно имеется возможность в некоторых пределах изменять влияние этих факторов на скорость процесса и наблюдать, как это проявляется в спектрах ЭПР.

Такого типа исследования позволили составить определенные представления о механизме динамической делокализации неспаренного электрона в бифункциональных анион-радикалах. Термин динамическая делокализация призван подчеркнуть молекулярный характер движений, приводящих к перераспределению плотности неспаренного электрона между функциональными группами. Динамическая делокализация в некотором смысле эквивалентна химической реакции, единственным результатом которой является переход катиона и электронной плотности между функциональными группами. Анализ специфических уширений линий ЭПР позволяет получить кинетические характеристики химических реакций такого типа.

Впервые динамические проявления катионотропии в спектрах ЭПР анион-радикалов наблюдали Де Бур и Макор<sup>11</sup> на примере пирацена:



Используя различные растворители (1,2-диметоксиэтан (ДМЭ), тетрагидрофуран (ТГФ), 2-метилтетрагидрофуран (2-Ме-ТГФ)), металлы (Li, Na, K) и температуру, Де Бур и Макор нашли, что вид спектров, ширина линий и константы СТВ с катионами металлов сильно зависят от условий наблюдения. В ДМЭ, сольватирующие свойства которого выше, чем у ТГФ и 2-МеТГФ, для всех использованных катионов наблюдаются спектры, характерные для «свободного» анион-радикала пирацена с симметричным распределением плотности неспаренного электрона относительно осей симметрии молекулы. Действительно, строение ионной пары в ДМЭ соответствует, по-видимому, разделенной молекулами растворителя ионной паре. В 2-МеТГФ наблюдается сильное межионное взаимодействие, которое проявляется в нарушении симметрии распределения спиновой плотности. Константы СТВ неспаренного электрона с протонами  $\text{CH}_2$ -групп и с ароматическими  $\beta$ -протонами, локализованными вблизи положения А, несколько отличались от констант вблизи положения Б. В 2-МеТГФ при использовании в качестве восстановливающего агента натрия в дополнение к протонной сверхтонкой структуре наблюдалось СТВ с ядром натрия, что однозначно свидетельствует об образовании контактной ионной пары. В ТГФ с использованием калия обнаружена картина альтернирования ширины линий, что было отнесено за счет миграции катиона между положениями А и Б в молекуле пирацена. В этом случае появляется расщепление за счет взаимодействия с ядром калия, что позволило однозначно отнести данное явление к миграции катиона внутри ионной пары и исключить межмолекулярные взаимодействия.

Обсуждаемые в настоящем разделе данные классифицированы в соответствии с природой функциональных групп.

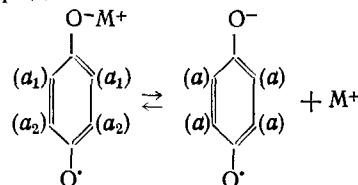
### 1. Семихиноны

Явление ионной ассоциации и катионотропии широко исследовано на примерах семихинонных анион-радикалов. Использование эфирных растворителей и щелочных металлов в качестве восстановливающих агентов позволило обнаружить и количественно изучить кинетику катионотропии.

Люкен<sup>12</sup> обнаружил, что литиевая соль *n*-бензосемихинона в безводном трет-бутиловом спирте дает спектр ЭПР, совершенно не похожий на полученный ранее спектр<sup>13</sup>. Вместо пяти линий с биномиальным соотношением интенсивностей Люкен зарегистрировал спектр из девяти линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 2 : 1 : 4 : 1 : 2 : 2 : 1. Это означает, что протоны в анион-радикале *n*-бензосемихинона стали попарно неэквивалентны; соотношение констант СТС таково:

$$a_1 \neq a_2 \text{ и } a_1 \neq a, \quad (a_1 + a_2)/2 = a.$$

Нарушение симметрии в распределении плотности неспаренного электрона связано с образованием ионных пар, в которых катион связан с одним из атомов кислорода:



В<sup>14</sup> было обнаружено, что помимо спектров из девяти и из пяти линий в зависимости от условий регистрируются и другие спектры, по кото-

рым можно проследить плавный переход между крайними состояниями ионов; в этих промежуточных спектрах отчетливо проявляются эффекты альтернирования. Вначале существовали две точки зрения на природу явления, ответственного за картину альтернирования ширины линий в спектре анион-радикала *n*-бензосемихинона. Кхакхар, Прабхананда и Дас<sup>15</sup> считали, что альтернирование связано с равновесием между разделенными молекулами растворителя ионными парами и контактными ионными парами, а не с динамикой перехода катиона. Наблюдаемая картина альтернирования приписывалась ими наложению спектров различных ионных пар. Тщательный анализ формы линии в дальнейшем<sup>16</sup> показал, что наблюдаемая картина альтернирования ширины линий в действительности обусловлена переходами катиона между атомами кислорода.

Оукс и Саймонс<sup>17</sup> изучили влияние растворителя, катиона и температуры на спектры ЭПР *n*-бензосемихинона, дurosемихинона и различных 2,6-замещенных семихинонов. В качестве растворителей использовались трет-пентиловый спирт, трет-бутиловый спирт, ДМЭ и ТГФ, в качестве противоионов —  $\text{H}^+$  (оксирадикал),  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ . В случае оксирадикалов *n*-бензосемихинона и дurosемихинона не было обнаружено миграции водорода между кислородными атомами, и во всех растворителях наблюдалась статическая картина. Катион лития в спиртах в анион-радикалах *n*-бензосемихинона и дurosемихинона мигрирует со скоростью, соответствующей случаю медленного обмена ( $\tau$  — время жизни катиона вблизи одного из атомов кислорода, равное  $5 \cdot 10^{-7}$  сек). Скорость переходов катиона  $\text{Li}^+$  в ДМЭ и ТГФ соответствует статической картины ( $\tau = 10^{-6}$  сек). Катион  $\text{Na}^+$  в спиртах мигрирует со скоростью, соответствующей промежуточному случаю ( $\tau = 10^{-7}$  сек). В эфирах в зависимости от температуры наблюдаются картины, соответствующие как промежуточному случаю (+25° С), так и статическому случаю (-60° С). Частоты миграции катиона  $\text{K}^+$  во всех растворителях оказались выше, чем  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ , и в зависимости от условий соответствуют случаям быстрого, промежуточного и медленного обменов. Оукс и Саймонс<sup>17</sup> отмечают, что скорость миграции катиона между двумя атомами кислорода сильно зависит от заместителей в семихиноне.

В таком порядке располагаются времена жизни катиона вблизи одного атома кислорода, частоты миграции — в обратном порядке. Введение заместителей делает атомы кислорода существенно незквивалентными, что приводит к предпочтительной локализации катиона вблизи одного из них и к понижению частот обмена.

Изучение спектров ЭПР при различной температуре позволило выяснить природу катиона и растворителя на энергию активации миграции катиона металла. На рис. 4 показаны два спектра  $\text{K}$ -*n*-бензосемихинона<sup>18</sup> в ДМЭ при двух температурах; при -30° С видна кар-

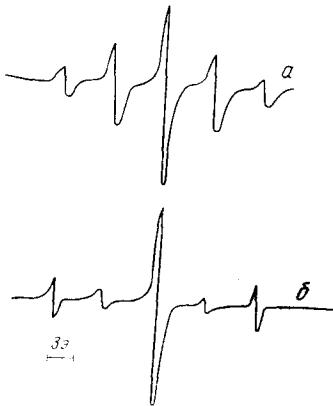
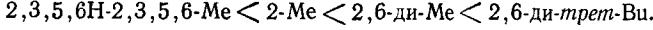


Рис. 4. Спектр ЭПР ионной пары анион-радикала *n*-бензосемихинона с катионом калия в ДМЭ при 20° С (а) и -30° С (б)<sup>18</sup>



В таком порядке располагаются времена жизни катиона вблизи одного атома кислорода, частоты миграции — в обратном порядке. Введение заместителей делает атомы кислорода существенно незквивалентными, что приводит к предпочтительной локализации катиона вблизи одного из них и к понижению частот обмена.

Изучение спектров ЭПР при различной температуре позволило выяснить природу катиона и растворителя на энергию активации миграции катиона металла. На рис. 4 показаны два спектра  $\text{K}$ -*n*-бензосемихинона<sup>18</sup> в ДМЭ при двух температурах; при -30° С видна кар-

тина альтернирования ширины линии. Из анализа интенсивности линий можно оценить вклады в ширину линий от процесса обмена катиона, и вычислить константы скорости обмена<sup>19</sup> и энергии активации ( $E = 3,4 \pm 1$  ккал/моль,  $\lg A = 9,5 \pm 0,5$ ). Энергия активации катионной миграции изменяется в широких пределах. В табл. 1 представлены кинетические данные для внутримолекулярной миграции катиона в ионной

ТАБЛИЦА 1

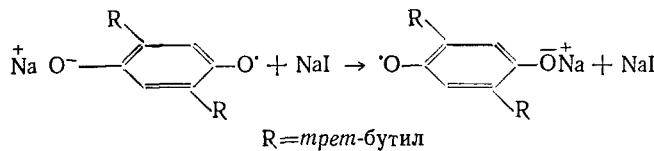
Энергия активации и предэкспоненциальные множители катионной миграции в анион-радикалах дурсемихинона (Д)

Ионная	Растворитель	$E$ , ккал/моль	$10^{-10} A$ , сек <sup>-1</sup>
Na-Д	ДМЭ	$3,57 \pm 0,20$	0,12
Na-Д	ТГФ	$5,61 \pm 0,23$	0,47
K-Д *	ДМЭ	5,27	14
K-Д *	ТГФ	$7,39 \pm 0,52$	470
Cs-Д	ДМЭ	$4,46 \pm 0,27$	54
Cs-Д	ТГФ	$4,82 \pm 0,28$	660
Cs-Д	МеТГФ	$3,70 \pm 0,25$	6,9
K-Д	ДМЭ	$5,05 \pm 0,34$	52
K-Д	ТГФ	$6,2 \pm 0,20$	270

\* Данные из<sup>21</sup>.

паре анион-радикала дурсемихинона<sup>20, 21</sup>. Величина  $\Delta a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$  (разность двух наблюдаемых констант СТВ в статической конфигурации) увеличивается с ростом температуры, в то время как средняя величина двух констант СТВ остается постоянной ( $1,94 \pm 0,03$  э). Для данной серии существует линейная зависимость между изменением свободной энергии  $\Delta G^*$  активации и величиной  $\Delta a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$ . Отрицательная энтропия активации указывает на то, что степень упорядоченности в активированном состоянии выше, чем в реагентах, и что активированный комплекс более сольватирован, чем ионная пара.

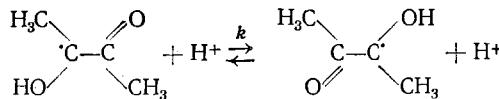
Переход катиона от одного атома кислорода к другому в анион-радикале семихинона может быть осуществлен в виде бимолекулярного процесса. Авторы работы<sup>22</sup> обнаружили эффекты альтернирования ширины линии в спектре ЭПР ионной пары Na—2,5-ди-*трет*-бутил-*n*-бензо-семихинона при добавлении NaI в раствор ТГФ. Из температурной зависимости константы скорости процесса



они нашли, что энергия активации составляет 2,5 ккал/моль, а предэкспонент  $5,6 \cdot 10^{10}$  л/моль·сек.

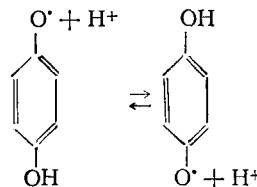
Похожий механизм предложен для объяснения кислотно-катализируемого переноса протона в монопротонированном *транс*-семидионном радикале<sup>23</sup>. Авторы получали его в струевой водяной системе при 23° С с помощью одноэлектронного восстановления диацетила. При pH=0,5 они наблюдали спектр, состоящий из биномиального септиплета ( $a_{\text{H}} = -8,3$  э); при pH=1 в спектре наблюдалось заметное альтернирование ширины линии. При pH=2 сильное альтернирование превращает септиплет в квадруплет 1:9:9:1 с константой СТВ, равной 16,6 э. При pH=3 две метильные группы становятся неэквивалентными, а также появ-

ляется расщепление от одного протона OH-группы:  $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 12,8$ ;  $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 3,8$ ;  $a_{\text{H}}(\text{OH}) = 2,0$  э. Этот результат был отнесен к кислотно-катализируемому переносу протона между атомами кислорода

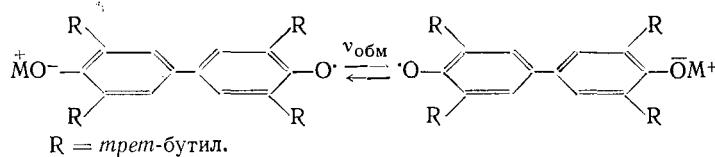


Константа скорости равна  $4,53 \cdot 10^9$  л/моль·сек.

Смит и Керрингтон<sup>24</sup> наблюдали зависимость ширины линии от рН в спектре монопротонированного *n*-бензосемихинонного анион-радикала (4-оксифеноксильного радикала), которую они отнесли к процессу:



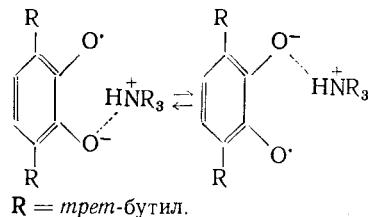
Имеется еще один фактор, который может оказывать влияние на частоту обмена. Это — расстояние между кислородными атомами, которое можно изменять, используя хиноны различного строения. Нами<sup>25</sup> изучены спектры ЭПР анион-радикалов 3,3', 5,5'-тетра-тет-бутилдифенохинона (ТБДФ). Обнаруженные картины альтернирования ширины линий позволили измерить частоты обмена катиона:



Значения  $\nu_{обм}$  в анион-радикале ТБДФ по порядку величины соответствуют частотам миграции катиона в *n*-бензосемихинонах, хотя центры локализации катиона в исследованном нами анион-радикале находятся на значительно большем расстоянии. Причина этого явления состоит, по-видимому, в том, что частота миграции катиона определяется главным образом глубиной минимумов энергии на потенциальных кривых, соответствующих предельным структурам, и расстоянием между этими минимумами. В случае *n*-бензосемихинона минимумы находятся достаточно близко друг от друга. В ТБДФ минимумы энергии «предельных» структур отстоят значительно дальше друг от друга, однако вследствие значительной системы сопряжения их глубина меньше, и это приводит к тем же частотам миграции катиона, что и в бензосемихинонах.

Анион-радикалы *o*-бензосемихинонов представляют собой системы, в которых атомы кислорода значительно приближены друг к другу. Спектры ЭПР 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензосемихинонных анион-радикалов<sup>26</sup> в различных растворителях, при различных температурах и с различными катионами металлов всегда показывают симметричное распределение плотности неспаренного электрона. Это означает, что катионы занимают либо симметричное положение по отношению к атомам кислорода, либо мигрируют с высокой частотой.

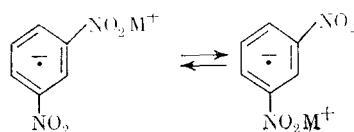
Использование алкиламмонийных катионов в системе ионной пары с анионом 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихиона приводит к эффектам динамического перераспределения плотности неспаренного электрона, которое было отнесено за счет миграции водородной связи между атомами кислорода<sup>27</sup>:



## 2. Катионотропия в ионных парах анион-радикалов динитробензола и некоторых других бифункциональных анион-радикалов

Эффекты альтернирования ширины линий найдены в ионных парах анион-радикалов *o*-, *m*- и *n*-динитробензолов<sup>28-33</sup>. Альтернирование вызывается миграцией катиона между нитрогруппами. Саймонс и др.<sup>18, 19</sup> получали анион-радикалы *n*-динитробензола фотолизом метанольного раствора, содержащего метилат натрия. Добавка растворителей, способствующих образованию ионных пар, вызывала альтернирование ширины линий. В анион-радикале *o*-динитробензола катион натрия при комнатной температуре мигрирует с частотой, соответствующей условию быстрого обмена. Понижение температуры до  $-60^{\circ}\text{C}$  вызывает появление эффекта альтернирования. Ситуация медленного обмена не наблюдается. Аналогичная картина наблюдается с катионами калия<sup>33</sup>. Для иона цезия при всех температурах реализуется только случай быстрого обмена.

В натриевой соли анион-радикала *m*-динитробензола при всех температурах наблюдается медленный обмен. В калиевой соли при низких температурах осуществляется медленный обмен, а при  $0^{\circ}\text{C}$  появляются эффекты альтернирования. В спектрах ЭПР цезиевой и рубидиевой солей наблюдается переход от медленного обмена при низких температурах к отчетливой картине альтернирования ширины линии при комнатной температуре:



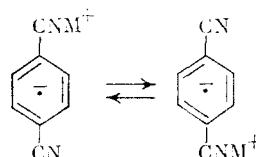
Образование ионных пар анион-радикала пиразина с катионами натрия изучено в<sup>34</sup>:



При комнатной температуре в спектре ЭПР наблюдается СТВ с двумя ядрами азота ( $a_N=7,14$  э), с четырьмя протонами ( $a_H=2,70$  э), а также с ядром натрия ( $a_{Na}=0,55$  э). При более низких температурах

появляются эффекты альтернирования, которые связаны с миграцией катиона. Энергия активации процесса  $E_a = 7,1 \pm 0,5$  ккал/моль;  $A = 2 \cdot 10^{13}$  сек<sup>-1</sup>. Для катиона цезия энергия активации оказалась значительно выше:  $E_a = 15$  ккал/моль.

Накамура<sup>35</sup> изучил обмен катиона натрия в анион-радикале терефталонитрила



Энергия активации в ТГФ оказалась равной  $E_a = 5 \pm 1$  ккал/моль для натрия и  $E_a = 3,7 \pm 0,5$  ккал/моль для калия.

### 3. Анион-радикалы мостиковых соединений

Большое число работ посвящено изучению распределения плотности неспаренного электрона в системах общего строения  $[\text{Ar}-\text{X}-\text{Ar}]^{\cdot-}\text{M}^+$ , где Ar — либо ароматические радикалы, либо  $\pi$ -электронные функциональные группы, а X — изолирующие мостики различной длины и строения<sup>36</sup>. Интерес к этим системам связан с представлением о том, что исследование распределения плотности неспаренного электрона может дать сведения о способности — X — «проводить» неспаренный электрон из одного ароматического фрагмента в другой. Однако последние исследования показали, что такое упрощенное представление о механизме передачи электрона, зависящего только от проводимости мостика — X —, не учитывает образования ионных пар. Результаты исследований спектров ЭПР анион-радикалов  $[\text{Ar}-\text{X}-\text{Ar}]^{\cdot-}\text{M}^+$  показывают, что природа растворителя и температура сильно влияют на распределение плотности неспаренного электрона и на частоты перехода электрона между ароматическими фрагментами.

Представление о том, что передвижение катиона металла играет решающую роль в динамической делокализации электрона в анион-радикалах мостиковых соединениях, не сразу получило экспериментальное доказательство. Наиболее наглядным примером является работа Герсона<sup>71</sup>, исследовавшего спектры ЭПР дифенилметана и *n*-димеродифенилметана в ДМЭ и показавшего, что неспаренный электрон делокализован по двум фенильным кольцам. По мнению авторов работ<sup>72, 73</sup>, аннулярное 1,3-взаимодействие между фенильными кольцами определяет механизм проводимости электрона между ними. Однако это представление противоречит данным, которые получили эти авторы при исследовании спектра ЭПР анион-радикала дифенилметана в МeTГФ<sup>72</sup>. Была обнаружена статическая картина, соответствующая локализации неспаренного электрона в одном фенильном кольце, что не согласуется с концепцией об определяющей роли аннулярного 1,3-взаимодействия.

Авторы данного обзора изучали обмен неспаренного электрона в анион-радикале дифенилметана в различных растворителях и при различных температурах<sup>37-40</sup>. В ДМЭ (катион  $\text{K}^+$ ) во всем температурном диапазоне выполняется условие быстрого обмена. В смеси ДМЭ:ТГФ (1:1) при  $-70^\circ$  также происходит быстрый обмен. Понижение температуры до  $-100^\circ$  приводит к появлению эффектов альтерни-

рования ширины линий. В результате относительно сложный спектр ЭПР превращается в спектр, в котором отчетливо выделяются пять главных линий; такого типа спектры ЭПР дают обычно анион-радикалы алкилзамещенных бензолов<sup>36</sup>. Анализ СТС спектра показывает, что частота обмена соответствует промежуточному случаю по отношению к СТВ с *ортого*- и *мета*-протонами; по отношению к *пара*-протонам

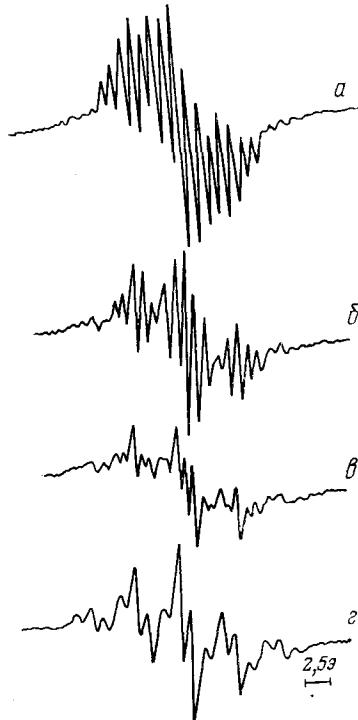


Рис. 5

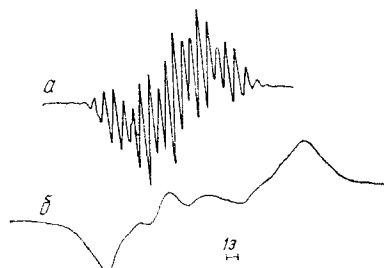
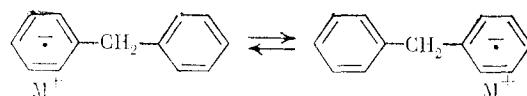


Рис. 6

выполняется условие быстрого обмена. Частота обмена  $v_{обм} = 10^{12} \exp(-4000/RT)$  сек $^{-1}$ . Осуществить случай медленного обмена<sup>40</sup> удалось при использовании в качестве растворителя диэтилового эфира с 10% -ной добавкой гексаметапола. На рис. 5 представлены спектры ЭПР, соответствующие условию быстрого (a), промежуточного (b) и (c) и медленного (g) обменов, частота обмена  $v_{обм} = 2,3 \cdot 10^{13} \exp(-4300/RT)$ .

Характер влияния растворителя и температуры убедительно показывает, что сольватирующая способность растворителя определяет подвижность катиона металла, от которой зависит выполнение условий быстрого или медленного обмена. Отличительной особенностью анион-радикала дифенилметана по сравнению с рассмотренными выше системами является разделение функциональных групп (бензольных ядер) значительным энергетическим барьером, который обусловливается метиленовой группой. Эта особенность приводит к тому, что неспаренный электрон полностью переходит из одного бензольного ядра в другое:

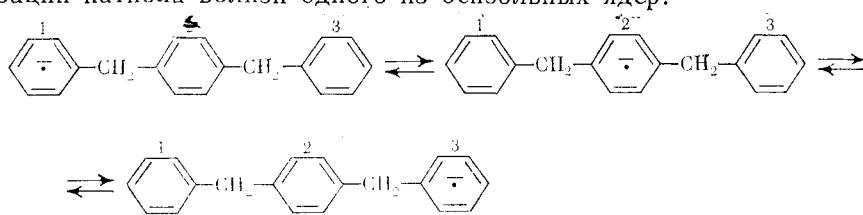


В анион-радикалах *n*-бензосемихинона миграция катиона вызывает лишь частичное перераспределение плотности между атомами кислорода и углерода в пределах общей  $\pi$ -системы.

Подобные эффекты влияния температуры и растворителя наблюдали на примере других анион-радикалов —  $\alpha, \alpha'$ -динафтилметана, 1,2( $\alpha, \alpha'$ -динафтил) этана<sup>37</sup>. Аналогичная картина наблюдается при исследовании обмена через  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -группу в анион-радикале  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{\cdot-}\text{K}^+$ <sup>41</sup> в ТГФ;  $\nu_{\text{обм}} = 10^9 \exp(-2800/RT)$  сек<sup>-1</sup>.

Помимо «двуихъяных» систем, рассмотренных выше, исследовались и более сложные — «трехъяные» (анион-радикалы трифенилметана)<sup>42</sup> и «четырехъяные» (анион-радикал тетрафенилсилана)<sup>41</sup>. На рис. 6 представлен спектр ЭПР анион-радикала тетрафенилсилана в ТГФ (катион  $\text{K}^+$ ). Спектр при  $-40^\circ$  (а) состоит из главного квинтиплета, возникающего от четырех *пара*-протонов ( $a_{\text{a}} = 2,2$  э). Каждая линия квинтиплета расщепляется на девять линий от восьми *ортого*-протонов ( $a_{\text{o}} = 0,8$  э). При  $-140^\circ$  спектр превращается в плохо разрешенный дублет с расщеплением 8 э, что свидетельствует о локализации неспаренного электрона только в одном фенильном кольце.

Рассматривавшиеся до сих пор системы имели эквивалентные центры локализации катиона. В анион-радикале *n*-дибензилбензола два крайних бензольных кольца структурно отличны от центрального кольца, и вероятность нахождения катиона металла вблизи центра молекулы должна быть отличной от вероятности нахождения катиона на ее краях<sup>43</sup>. Это должно проявляться в первую очередь в области медленного обмена, когда картина спектра соответствует локализации катиона вблизи одного из бензольных ядер:



На рис. 7 показан один из спектров, зарегистрированных в ТГФ, ДМЭ и их смесях (катион — калий) при  $-60$  и  $-70^\circ$ . Понижение температуры, а также добавление диэтилового эфира приводят к переходу этого довольно сложного спектра в квинтиплетный спектр, характерный для *n*-диалкилзамещенных бензолов. Анализ спектра показывает, что при низкой температуре катион локализуется вблизи центрального бензольного ядра. Главное квинтиплетное расщепление 4,67 э обусловлено взаимодействием с 4 протонами центрального бензольного

кольца, а дополнительное расщепление (1,14 э) — с четырьмя протонами двух метиленовых групп. Анализ эффектов альтернирования ширины линий показал, что частота миграции катиона калия при  $-60$  и  $70^\circ$  между бензольными ядрами 1, 2 и 3 и соответствующая ей частота делокализации неспаренного электрона лежит в следующих пределах ( $\text{сек}^{-1}$ ):  $10^7 > v^{1-3} > 3 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ ;  $v^{1-2} = v^{2-3} > 10^7 \text{ сек}^{-1}$ . При  $-100^\circ$  частота обмена  $v^{1-2} = v^{2-3} < 10^7 \text{ сек}^{-1}$ .

Изучались также мостиковые неароматические системы. Сыркин с сотр.<sup>44</sup> нашли, что при электрохимической генерации анионов динитродифторметана осуществляется быстрый обмен электрона между нитрогруппами. С другой стороны, в анион-радикале 4,4'-динитро- $\alpha, \alpha'$ -дифтордифенилметана наблюдается статическая картина локализации неспаренного электрона в одной нитроароматической части молекулы<sup>45</sup>. Статическая картина характерна также для анион-радикалов дифенила<sup>46</sup> и 4,4'-динитродифенилметана<sup>47</sup>.

#### 4. Механизм динамической делокализации электронов в бифункциональных анион-радикалах

Прежде чем рассматривать механизм динамической делокализации электрона — катионотропии, необходимо рассмотреть причины, вызывающие несимметричное расположение катиона в ионной паре бифункциональных анион-радикалов. Если полностью отвлечься от обменного взаимодействия, то природа связи между анионом и катионом в ионной паре сводится исключительно к электростатическим силам. Простой расчет показывает, что энергия кулоновского взаимодействия между катионом и анионом увеличивается, если катион располагается вблизи одной из функциональных групп, на которую под действием электрического поля катиона стягивается избыточная по сравнению со свободным ионом плотность отрицательного заряда. Таким образом, несимметричное строение ионной пары анион-радикала с двумя функциональными группами является энергетически более выгодным, чем симметричное расположение катиона. Несимметричное распределение плотности неспаренного электрона приводит к некоторому проигрышу в обменной энергии, но в случае мостиковых соединений он, по-видимому, невелик; в других случаях проигрыш может быть заметным. По этой причине, по-видимому, не удается подбором условий локализовать неспаренный электрон в одном бензольном ядре анион-радикала дифенила. Вполне вероятно, что в этом случае проигрыш в обменной энергии за счет разобщения  $\pi$ -систем бензольных ядер не компенсируется выигрышем в кулоновской энергии. Величина перераспределения плотности неспаренного электрона в определенном анион-радикале в зависимости от природы катиона и растворителя является качественной мерой прочности связи в ионной паре.

В настоящее время предложено несколько моделей для описания динамической делокализации неспаренного электрона. Мак-Коннел<sup>48</sup> рассматривал делокализацию неспаренного электрона в анион-радикалах  $\alpha, \omega$ -дифенилалканов. Взаимодействие со средой учитывалось с помощью формального эффекта самолокализации заряда без учета строения ионных пар. Мак-Коннел провел анализ электронной проводимости мостиков ( $-\text{CH}_2-$ )<sub>n</sub> различной длины.

Клакстон<sup>49</sup> рассматривал обмен катиона между атомами азота в анион-радикале пиразина. Схема Клакстона предусматривает выход катиона из клетки растворителя, в которой находится анион-радикал. После выхода катиона из клетки анион-радикал вращается в клетке

независимо от катиона. Это вращение обеспечивает миграцию катиона при вторичном попадании катиона в клетку растворителя. Изучая координату реакции, Клакстон нашел, что катион движется от одного атома к другому, отклоняясь от плоскости симметрии молекулы.

Следует отметить, что обе рассмотренные модели не учитывают конкретного строения ионных пар. Можно полагать, что механизм динамической делокализации неспаренного электрона имеет общие черты как в случае бифункциональных ароматических анион-радикалов, так и в мостиковых соединениях. Эти общие черты связаны с определяющей ролью подвижности катиона. Различие же состоит в том, что в бифункциональных ароматических анион-радикалах отсутствуют энергетические барьеры, препятствующие делокализации электрона, так как места расположения катиона связаны единой  $\pi$ -системой. В настоящее время механизм динамической делокализации невозможно рассматривать в отрыве от современных представлений о строении ионных пар. На наш взгляд, динамика миграции катиона неразрывно связана с взаимными превращениями между контактными ионными парами и ионными парами, разделенными молекулами растворителя.

Очевидно, что кулоновское взаимодействие между анион-радикалом и катионом в ионной паре, разделенной молекулами растворителя, будет значительно слабее по сравнению со взаимодействием в контактной ионной паре. Катион в ионной паре, разделенной молекулами растворителя, будет в меньшей степени искажать распределение неспаренного электрона по молекуле анион-радикала. Таким образом, для того, чтобы процессы превращения между ионными парами различного строения играли существенную роль в механизме динамической делокализации, процессы должны осуществляться с частотами  $\sim 10^7$ — $10^8$  сек<sup>-1</sup>. Такие частоты, действительно, наблюдаются в процессах превращения ионных пар<sup>50</sup>. Существует полная симбатность во влиянии природы катиона и растворителя на скорость динамической делокализации электрона и на скорость взаимного превращения ионных пар. В таких растворителях как ТГФ и диэтиловый эфир (ДЭЭ), в которых по сравнению с ДМЭ более предпочтительно образование контактных пар, процессы динамической делокализации идут значительно медленнее, чем в ДМЭ. Анализ экспериментальных данных показывает, что величина энергии активации катионной миграции определяется характером ионной пары.

Можно предположить, что переход контактной ионной пары в ионную пару, разделенную молекулами растворителя, является начальной стадией процессов миграции катиона. Необходимо далее, чтобы за время жизни ионной пары, разделенной молекулами растворителя, катион успел перейти к новому месту локализации в анион-радикале. Влияние растворителя и катиона на процессы динамической делокализации неспаренного электрона в конкретном анион-радикале сводится главным образом к изменению прочности связи в ионной паре. Рассматривая же разные анион-радикалы, следует учитывать геометрические факторы в расположении мест локализации катиона. Большое расстояние между ними или неблагоприятное конформационное расположение может увеличить время перехода катиона настолько (статический случай), что сделает неэффективным применение метода ЭПР для оценки кинетических параметров катионотропии.

В большинстве рассмотренных выше бифункциональных ароматических анион-радикалов функциональные группы расположены достаточно близко, и лимитирующей стадией, по-видимому, является только разрыв связи в ионной паре. В анион-радикалах мостиковых соединений взаимное отдаление мест локализации катиона приводит к пони-

жению частоты делокализации за счет увеличения времени движения катиона<sup>39, 51</sup>.

На вопрос об электронной проводимости мостиковых групп нельзя получить однозначного ответа из данных ЭПР, так как частота делокализации зависит от подвижности катиона. Можно только полагать, что при небольшом числе звеньев в мостиковой группе имеется обменное взаимодействие величиной  $\sim 10^{-5} - 10^{-7}$  эв, необходимое для обеспечения «собственных» частот обмена в «свободном» анион-радикале  $\sim 10^9 - 10^7$  сек<sup>-1</sup>.

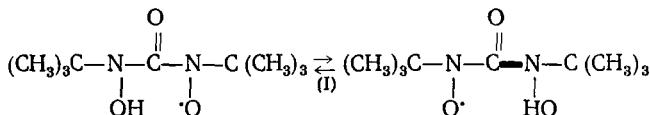
Рассмотренная феноменологическая картина отражает лишь самые общие черты процессов обмена. При количественной обработке экспериментальных данных по скоростям реакции обмена или по константам равновесия с участием ионных пар анион-радикалов часто приходится сталкиваться с дополнительными эффектами, связанными с зависимостью свойств растворителя от температуры<sup>25, 52</sup>. В большом температурном интервале диэлектрическая проницаемость растворителей изменяется в широких пределах, что приводит к значительным дополнительным смещениям в равновесиях между ионными парами различного строения. Изменение свойств растворителя часто приводит к большим отклонениям от аррениусовской зависимости констант скорости и равновесия. По этой причине все данные по энергиям активации и скоростям обменных процессов, как правило, относятся к узким температурным интервалам.

#### IV. ДИНАМИЧЕСКАЯ ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА В СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ

Рассмотренные в предыдущем разделе примеры, иллюстрирующие катионотропию в ионных парах анион-радикалов, представляют собой наиболее подробно изученный тип таутомерии радикалов, которая отличается от классической таутомерии миграцией ионных, а не ковалентных связей. Ниже будет рассмотрена таутомерия радикалов, сопровождающаяся миграцией органических или элементоорганических фрагментов между эквивалентными положениями в радикалах и синхронным перераспределением плотности неспаренного электрона в этих частицах.

##### 1. Миграция водорода идейтерия

Простейшими примерами такого типа таутомерии является внутримолекулярная миграция атомов водорода идейтерия. На основе анализа ширины линии в спектрах ЭПР в работе<sup>53</sup> показана возможность миграции атома водорода в радикале (I) следующего строения:



При низких температурах ( $-90^\circ$ ) спектр ЭПР этого радикала представляет собой триплет, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота ( $a_N = 10,4$  э), каждая компонента которого расщеплена на дублет за счет протона гидроксильной группы ( $a_{\text{H}}(\text{OH}) = 0,5$  э) (рис. 8). При повышении температуры этот спектр трансформируется в квинтиплет (за счет двух эквивалентных атомов азота) с константой СТВ, вдвое меньшей чем обусловленная одним атомом азота. Энергетический барьер миграции водорода составляет  $2,7 \pm 0,3$  ккал/моль. Авторами данного обзора практически одновремен-

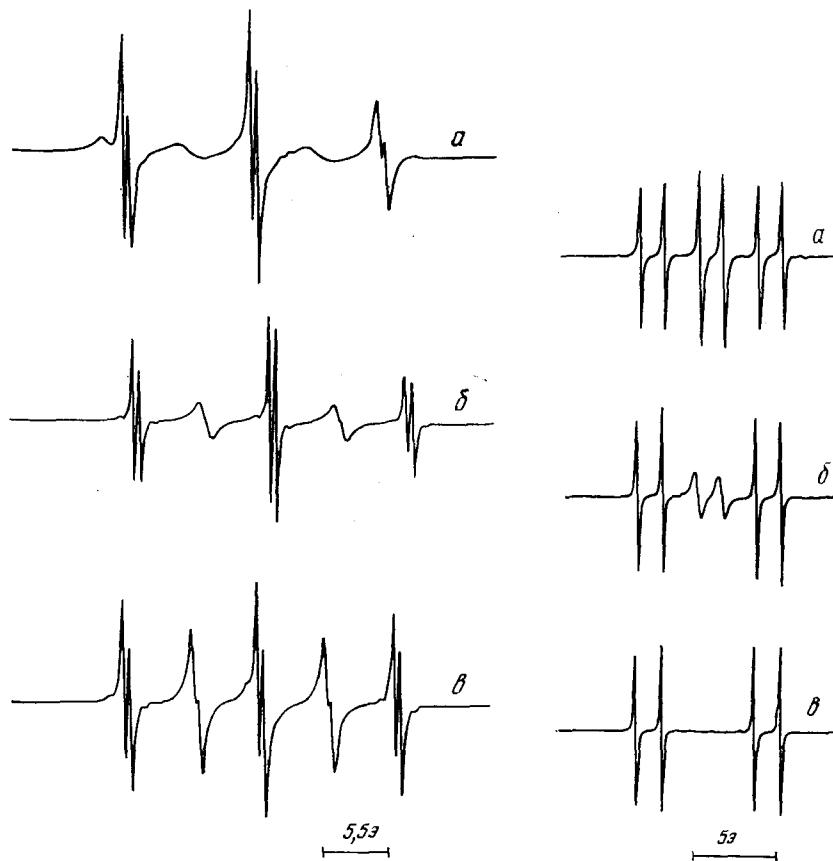
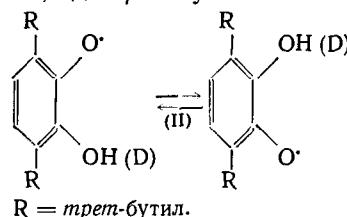


Рис. 8

Рис. 8. Спектры ЭПР радикала (I) при  $-80$  (a),  $0$  (b) и  $+60^\circ\text{C}$  (c)  
Рис. 9. Спектры ЭПР радикала (II) в толуоле при  $60$  (a),  $0$  (b) и  $-60^\circ\text{C}$  (c)

Рис. 9

но<sup>54, 55</sup> было показано наличие внутримолекулярной миграции атомов водорода идейтерия в 3,6-ди-*трет*-бутил-2-оксибеноксиле (II):



На рис. 9 а представлен спектр ЭПР этого радикала при  $60^\circ$ . Триплет ( $a_{\text{H}}=3,92$  э) обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с «эквивалентными» кольцевыми протонами; каждая компонента триплета расщеплена на дублет за счет протона гидроксильной группы ( $a_{\text{H}}(\text{OH})=1,6$  э). В случаедейтерированного по гидроксильной группе аналога (II) каждая компонента триплета содержит три линии за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядромдейтерия ( $a_{\text{D}}(\text{OD})=-0,26$  э) (рис. 10 а). При понижении температуры происходит уширение центральной компоненты триплета (нарушение «эквивалентности» кольцевых протонов), свидетельствующее о торможении внутримоле-

Рис. 10. Спектры радикала (II), дейтерированного по гидроксильу, в толуоле при 60 (a), 0 (б) и  $-60^{\circ}\text{C}$  (в)

Рис. 11. Спектры ЭПР радикала (V) в ДЭЭ при 100 (a), 20 (б), 0 (в),  $-20^{\circ}$  (г) и  $-100^{\circ}\text{C}$  (д); е — схематическое изображение спектров радикала (V) в условиях медленного обмена



Рис. 10

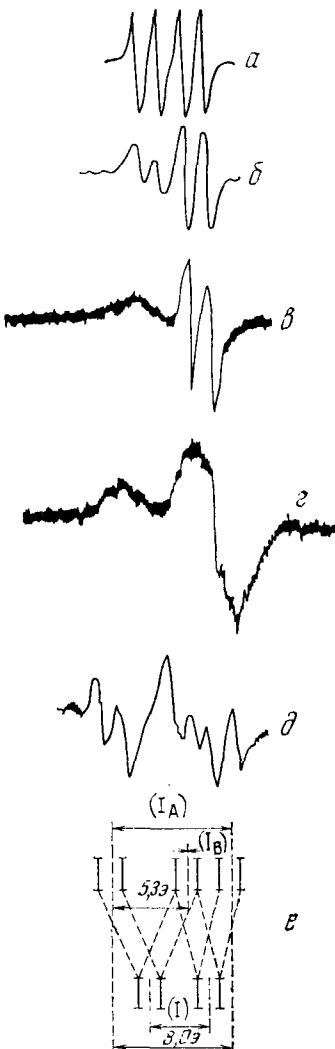
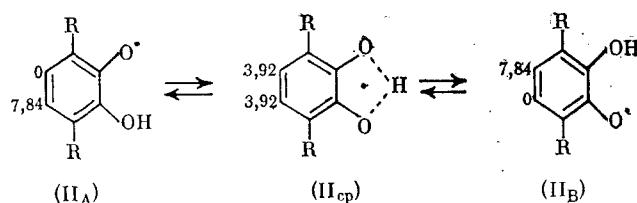


Рис. 11

кулярной миграции атомов водорода (дейтерия) между кислородными атомами в радикале (II). При достаточно низких температурах (ниже  $-60^{\circ}$ ) во временной шкале ЭПР ( $\sim 10^{-7}$  сек) миграция прекращается, и наблюдается спектр, соответствующий одной из «замороженных» структур ( $\text{II}_A$ ) или ( $\text{II}_B$ ) (рис. 10 в, 11 в). Ниже для наглядности даны величины констант СТВ в структурах ( $\text{II}_A$ ) и ( $\text{II}_B$ ) (медленный обмен) и ( $\text{II}_{cp}$ ) (быстрый обмен)



$\text{R} = m\text{-пред-бутил}$

Анализ ширины линии позволил определить кинетические параметры миграции атомов водорода идейтерия и оценить кинетический изотопный эффект. Частоты внутримолекулярной миграции атомов водорода ( $v_H$ ) идейтерия ( $v_D$ ) в радикале (II) приведены ниже (растворитель — гептан):

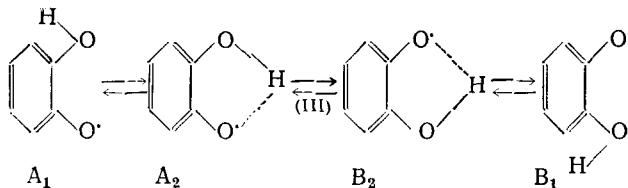
$t, ^\circ\text{C}$	$v_H \cdot 10^{-9}, \text{сек}^{-1}$	$v_D \cdot 10^{-9}, \text{сек}^{-1}$	$v_D/v_H$ (опыт)	$v_D/v_H$ (расчет)
20	3,2	0,3	0,08	0,09
60	5,5	0,75	0,14	0,12
80	6,3	1,0	0,16	0,14
120	10,0	2,2	0,22	0,17

На основании температурной зависимости  $v_H$  и  $v_D$  были определены энергии активации, равные 2,9 и 4,5 ккал/моль соответственно. Экспериментально найденный изотопный эффект находится в хорошем согласии с теоретически вычисленным на основе следующего выражения:

$$\frac{v_D}{v_H} = \exp \left\{ \frac{hc}{2kT} (\tilde{\nu}_{OD} - \tilde{\nu}_{OH}) \right\}, \quad (13)$$

где  $\tilde{\nu}_{OD}$  и  $\tilde{\nu}_{OH}$  — частоты валентных колебаний OD и OH — связей, определенные из ИК-спектров в пространственно-затрудненных фенолах. Было показано<sup>56</sup>, что растворители, способные к образованию водородных связей тормозят миграцию водорода в радикале (II). Совокупность полученных данных позволила сделать вывод о гомолитическом характере миграции атома водорода, представляющей собой, по-существу, реакцию внутримолекулярного радикального замещения.

Позднее Лот с сотр.<sup>57</sup> обнаружили аналогичный эффект в незамещенном 2-оксифеноксиле (III), в спектрах ЭПР которого наблюдается специфическое уширение линий — СТС. Однако анализ спектра в этом случае осложняется наличием затрудненного вращения OH-связи и реализацией конформеров  $A_1$ ,  $A_2$  или  $B_1$ ,  $B_2$ , отличающихся по своему строению и термодинамической стабильности:



Частоты миграции водорода ( $v_H$ ) идейтерия ( $v_D$ ) в радикале (III) приведены ниже:

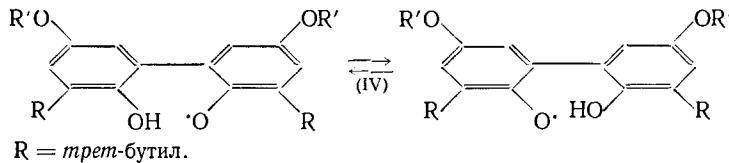
$t, ^\circ\text{C}$	$v_H \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$v_D \cdot 10^{-6}, \text{сек}^{-1}$
22	191	72	21,4
5	96,1	58	14,8
-25	16,0	38	5,12
-55	1,62	18	1,78

Энергии активации соответственно равны  $8,2 \pm 0,1$  и  $9,5 \pm 0,5$  ккал/моль. Возможность существования указанных конформеров приводит к тому, что частоты миграции водорода идейтерия в (III) много меньше, таковых в (II), в котором наличие объемных трет-бутильных групп препятствует вращению OH-группы, и этот радикал существует в форме, где атом водорода находится почти в плоскости ароматического кольца (типа  $A_2$  или  $B_2$ ). Резкое уменьшение частоты миграции в (III) может быть обусловлено тем, что лимитирующей стадией внутримолекуляр-

ного переноса является не разрыв OH- или OD-связей, а время жизни конформеров  $A_2$  или  $B_2$ , имитирующих переходное состояние переноса водорода идейтерия. Анализ плоских конформеров ( $A_2$ ,  $B_2$ ) показал, что различие длин связей O—H и O...H невелико и составляет всего 0,3 Å.

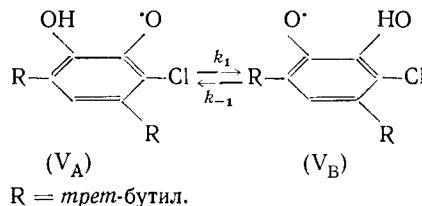
Аномальный кинетический изотопный эффект ( $\sim 100$ ) для радикала (III) объясняется авторами тем, что кроме валентных колебаний OH и OD-связей необходимо учитывать вклады всех колебаний, характерных для ССОН-фрагмента.

Совсем недавно обнаружено<sup>58</sup>, что в спектрах ЭПР радикалов (IV):



Константы СТВ кольцевых протонов и  $\alpha$ -водородных атомов алcoxисзаместителей попарно эквивалентны, и в интервале температур от  $-50$  до  $25^\circ$  отсутствует альтернирование ширины линий. Это привело авторов к выводу о быстрых внутримолекулярных процессах в радикалах такого типа. Следует отметить, что константы СТВ кольцевых протонов ( $a_{\text{H}}^{3,3}=1,4$  э) и в алcoxисзаместителях ( $a_{\text{H}}(\text{OCH}_3)=0,83$  э) невелики, и в этом случае при обычных частотах обмена ( $\sim 10^7$ — $10^8$   $\text{сек}^{-1}$ ) может выполняться условие быстрого обмена.

Рассмотренные выше примеры иллюстрируют простейшие случаи вырожденной таутомерии, миграции атомов водорода идейтерия между эквивалентными положениями в радикале. В<sup>59</sup> исследована внутримолекулярная миграция атомов водорода идейтерия в 2-хлор-6-окси-3,5-ди-трет-бутилфеноксиле (V), представляющая простейший пример невырожденной таутомерии:



В ДЭЭ при низких температурах спектр ЭПР радикала (V) представляет собой дублет ( $a_{\text{H}}=3,8$  э), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с кольцевым протоном; каждая компонента дублета содержит две линии ( $a_{\text{H}}=1,5$  э) за счет гидроксильного протона (рис. 11 а). При понижении температуры наблюдается уширение расположенной в более низком поле компоненты дублета кольцевого протона, которая практически исчезает при  $0^\circ$  (рис. 11 б, в). При дальнейшем понижении температуры происходит коалесценция гидроксильного дублета (рис. 11 г), и при  $-100^\circ$  наблюдается спектр, представляющий собой наложение двух сигналов с несколько отличающимися  $g$ -факторами (рис. 11 д): дублета с  $a_{\text{H}}=8,0$  э, каждая компонента которого расщеплена на две ( $a_{\text{H}}=1,5$  э) и второго дублета с  $a_{\text{H}}=1,5$  э.

Указанные изменения в спектрах полностью обратимы при изменении температуры и свидетельствуют о динамических эффектах, обусловленных внутримолекулярной миграцией атома водорода между кислородными атомами. При этом при высоких температурах реа-

лизуется условие быстрого обмена, а при низких — медленного обмена между формами ( $V_A$ ) и ( $V_B$ ). На рис. 11 *е* схематически изображены эти два случая при условии равенства мольных долей форм ( $V_A$ ) и ( $V_B$ ). Такая трактовка спектров ЭПР подтверждается сравнительным анализом спектральной картины дейтерированного аналога ( $V$ ). Дублет с  $a_H=8,0$  э относится к ( $V_B$ )-форме, а спектр без СТВ от кольцевого протона — к ( $V_A$ )-форме. Анализ температурной зависимости СТВ кольцевого протона в высокотемпературных спектрах (быстрый обмен) позволил оценить константу равновесия между формами ( $V_A$ ) и ( $V_B$ ) по выражению:

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\tilde{a}}{a_{V_A} - \tilde{a}}, \quad (14)$$

где  $\tilde{a} = \alpha a_{V_A} + (1-\alpha) a_{V_B}$ ;  $\alpha$  — мольная доля формы  $V_A$ ;  $a_{V_A}$  и  $a_{V_B}$  — константы СТВ кольцевого протона в соответствующих формах, равные 8,0 и 0 э соответственно. Термодинамические параметры, полученные таким образом, составляют:  $K_p(20^\circ) = 0,83$ ,  $\Delta H = -0,33$  ккал/моль (толуол). Большая термодинамическая устойчивость формы ( $V_A$ ) следует из того, что электроны внешней оболочки атома хлора, находящиеся в этой форме в *ортого*-положении к одновалентному атому кислорода, эффективнее взаимодействуют с неспаренным электроном радикала ( $V$ ), увеличивая его энергию стабилизации.

Полученные термодинамические данные и анализ уширений в спектрах ЭПР позволили получить константы скорости ( $k_1$  и  $k_{-1}$ ) обратимого переноса протона между формами ( $V_A$ ) и ( $V_B$ ). Частоты миграции водорода и дейтерия для радикала ( $V$ ) в толуоле приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$k_1(\text{H}) \cdot 10^{-3}, \text{сек}^{-1}$	$k_1(\text{D}) \cdot 10^{-3}, \text{сек}^{-1}$	$k_1(\text{D})/k_1(\text{H})$ (опыт)	$k_1(\text{D})/k_1(\text{H})$ (расчет)
20	4,1	3,0	0,07	0,09
40	6,5	5,6	0,09	0,11
60	9,5	9,6	0,10	0,12
80	19	25,0	0,13	0,14

(Энергии активации соответственно равны  $4,1 \pm 0,5$  и  $5,7 \pm 0,5$  ккал/моль). Как и в случае радикала ( $\text{II}$ ), кинетический изотопный эффект хорошо описывается выражением (13). В растворителях, способных к образованию водородных связей (например, ДЭЭ),  $K_p$  практически не меняется, однако  $k_1$  и  $k_{-1}$  значительно уменьшаются, что и позволяет наблюдать спектры индивидуальных частиц при низких температурах, отвечающих условию медленного обмена.

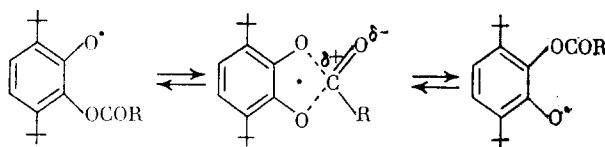
## 2. Миграция фрагментов с элементами IV группы

В поисках дальнейших примеров таутомерии радикалов авторы данного обзора обратились к радикалам, содержащим группировки с элементами IV группы периодической системы (углерод, олово). В 3,6-ди-трет-бутил-2-метоксиленоксиле ( $\text{VI}$ ) \* вплоть до  $200^\circ$  не было обнаружено миграции метильной группы между кислородными атомами. Сверхтонкая структура спектра ЭПР этого радикала во всем температурном интервале не обнаруживает специфического уширения линий; спектр представляет собой дублет дублетов, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с *пара*-( $a_H=8,65$  э) и *ортого*-( $a_H=1,0$  э)

\* А. И. Прокофьев, Т. И. Прокофьева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ериков, М. И. Кабачник, ДАН СССР, в печати.

протонами ароматического кольца; каждая компонента является квадруплетом за счет протонов метильной группы ( $a_{\text{H}}(\text{CH}_3) = 1,37 \text{ э}$ ).

Внутримолекулярная миграция углеродсодержащих групп с частотами, наблюдаемыми в ЭПР, обнаружена на примере ацилотории в 3,6-ди-*трет*-бутил-2-ацилоксиеноксилах<sup>60, 61</sup>:



$\text{R} = \text{COCH}_3$  (VII),  $\text{COC}_2\text{H}_5$  (VIII),  $\text{COCH}_2\text{Br}$  (IX),

$\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (X),  $\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (XI)

Спектр ЭПР радикала (VII) представлен на рис. 12. Дублет с ( $a_{\text{H}} = 10,2 \text{ э}$ ) обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с протоном кольца, находящимся в *пара*-положении к «одновалентному» кислородному атому. Каждая компонента этого дублета расщеплена на две линии за счет *мета*-протона ароматического кольца ( $a_{\text{H}} = 1,95 \text{ э}$ ). Указанная трактовка спектра полностью соответствует характерному

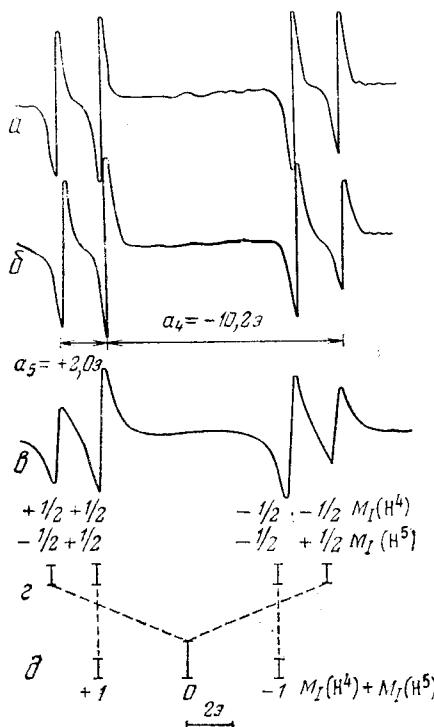


Рис. 12

Рис. 12. Спектры ЭПР радикала (VII) в бензоле при 80 (a), 100 (b) и 120° С (c);  $\varepsilon$  и  $\delta$  — схематическое изображение спектров при медленном и быстром обмене соответственно

Рис. 13. Спектры ЭПР радикала (XIII) в ТГФ при  $-70$  (a),  $0$  (b) и  $110^{\circ} \text{ С}$  (c)

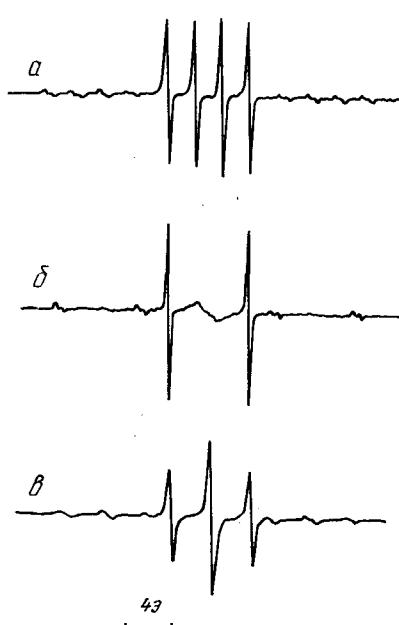


Рис. 13

для феноксильных радикалов распределению плотности неспаренного электрона: в *пара*-положении феноксильного кольца наблюдается значительная положительная спиновая плотность, и константа СТВ составляет  $-8 \div 10$  э; в *мета*-положении спиновая плотность отрицательная, и константа СТВ составляет  $+0,5 \div +2,2$  э. Спектры ЭПР радикалов (VIII)–(XI) аналогичны спектру (VII).

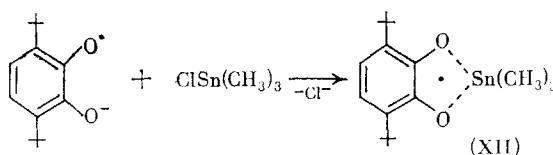
С повышением температуры (до 120°) в спектрах ЭПР радикалов (VII)–(X) наблюдается отчетливое уширение крайних компонент СТС (рис. 13), обусловленное миграцией ацильной группы между кислородными атомами. Следует отметить, что уширяемые линии не смещаются, т. е. выполняется условие медленного обмена. В условиях быстрого обмена, который в условиях данного эксперимента не реализуется, спектр ЭПР радикалов (VII)–(X) должен представлять собой обусловленный «эквивалентными» протонами кольца триплет с константой СТВ, равной  $(10,2 - 1,95)/2 = 4,1$  э. В рассматриваемом случае, соответствующем медленному обмену, линии спектра с суммарными проекциями ядерных спинов  $M_1(+1/2, +1/2)$  и  $M_1(-1/2, -1/2)$  практически не меняют своего положения, а линии с  $M_1(+1/2, -1/2)$  и  $M_1(-1/2, +1/2)$  должны перейти в линии с  $M_1(0)$  спектра, отвечающего быстрому обмену. Противоположные знаки проекций ядерных спинов протонов ароматического кольца обусловлены противоположными знаками спиновой плотности на соответствующих атомах углерода, что и приводит к уширению именно крайних компонент СТС<sup>60</sup>.

Из анализа ширины линии были вычислены кинетические параметры ацилотропии в радикалах (VII)–(XI)<sup>61</sup>. Влияние заместителя на кинетические параметры ацилотропии в радикалах (VII)–(XI) (растворитель — толуол) показано ниже:

Радикал	Ацил	$10^{-4}\nu$ (20°), сек <sup>-1</sup>	$v_0 \cdot 10^{-12}$ , сек <sup>-1</sup>	$E_{акт} \pm 1,0$ , ккал/моль
(VII)	COCH <sub>3</sub>	1	9,0	11,4
(VIII)	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	11,0	13,0
(IX)	COCH <sub>2</sub> Br	26	21,0	10,7
(X)	COCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10	0,6	9,15
(XI)	COCH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	3	2,3	10,7

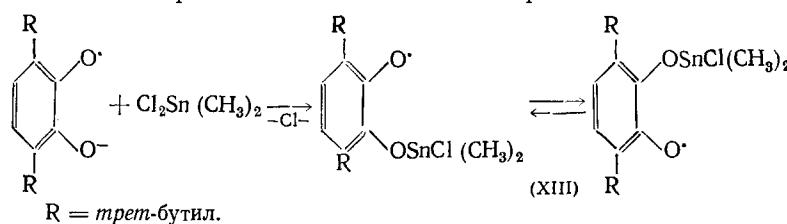
Видно, что с ростом акцепторных свойств заместителей в ацильной группе частоты обмена растут, а энергетические барьеры падают. Определенную роль, как видно из данных для радикалов (X) и (XI), играет масса мигрирующего фрагмента. Полученные данные позволяют предположить, что облегчение миграции ацильной группы с усиливением акцепторных свойств заместителей обусловлено возникающим на карбонильном атоме углерода электронным дефицитом, который благоприятствует образованию полярного перехода состояния. Через это состояние, по-видимому, и реализуется миграция ацильных групп. В пользу предложенного механизма ацилотропии свидетельствует положительный кислотный катализ. На примере радикала (VII) показано<sup>61</sup>, что в присутствии одного моля трифтормукусной кислоты энергетический барьер понижается вдвое, а частота миграции ацильной группы возрастает более чем в 100 раз. Электронный дефицит на карбонильном атоме углерода достигается за счет протонизации карбонильной группы в комплексе кислота — радикал.

Радикалы, содержащие триметилстанильную группу, были получены взаимодействием 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-семихинонных анион-радикалов с триметилхлорстаннаном<sup>62</sup>:



ЭПР этого радикала представляет собой триплет с  $a_{\text{H}} = 3,6 \text{ э}$ , обусловленный эквивалентными кольцевыми протонами. Кроме того, наблюдаются линии парамагнитных изотопов олова ( $a_{^{117}\text{Sn}} = 12,8 \text{ э}$ ,  $a_{^{119}\text{Sn}} = -13,3 \text{ э}$ ). Варьирование температуры не приводит к специфическим уширениям линий спектра, что свидетельствует либо о стационарном симметричном расположении оловосодержащей группировки, либо о ее быстрой миграции (в сравнении с временной шкалой ЭПР) между кислородными атомами.

Оловотропные переходы, регистрируемые в спектрах ЭПР, обнаружены на примере радикала (XIII), полученного взаимодействием сесмикислонного анион-радикала с диметилдихлороловом<sup>62</sup>:



Как видно из рис. 13, при понижении температуры от 110 до  $-70^\circ$  в спектрах ЭПР радикала (XIII) наблюдается переход от триплета с  $a_{\text{H}} = 3,6 \text{ э}$ , обусловленного СТВ эквивалентных протонов ароматического кольца, к дублету дублетов ( $a_{\text{H}} = 5,2 \text{ э}$ ,  $a_{\text{H}} = 2,6 \text{ э}$ ), что свидетельствует о нарушении «эквивалентности» кольцевых протонов. В промежуточной области температур наблюдается альтернирование ширины линий, обусловленное внутримолекулярной миграцией оловосодержащего фрагмента. Кинетические параметры таутомерии радикалов (VI), (XII) и (XIII) в ТГФ приведены ниже:

Радикал	Мигрирую- щий	$\nu (20^\circ)$ , сек $^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$ , сек $^{-1}$	$E_{\text{акт}} \pm 0,5$ , ккал/моль
(VI) $-\text{CH}_3$	0	—	—	—
(XII) $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	$10^9$	—	—	—
(XIII) $-\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	$9 \cdot 10^6$	50	9,1	

Представленные данные позволяют провести количественное сопоставление частот миграции фрагментов, содержащих элементы IVa группы. Увеличение частоты миграции при переходе от углерода к олову (радикалы (VI), (XII), (XIII)) иллюстрирует решающую роль координационной ненасыщенности центрального атома мигрирующего фрагмента в реализации таутомерных переходов.

### 3. Свободные радикалы с шестикоординированным атомом фосфора

Рассмотренные выше примеры представляют собой «двуихъямы» таутомерные системы (миграция фрагментов между двумя кислородными атомами). Рассмотрим более сложные случаи вырожденной тау-

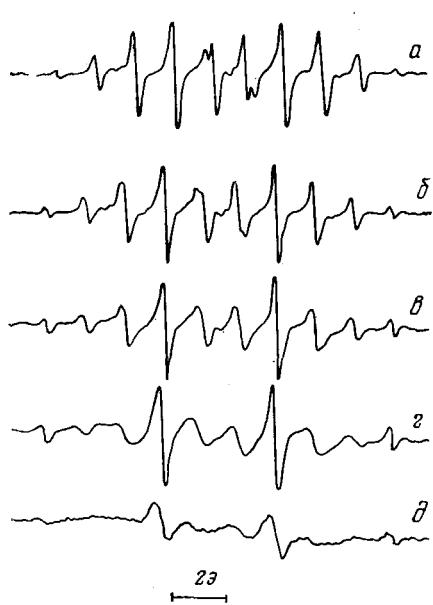


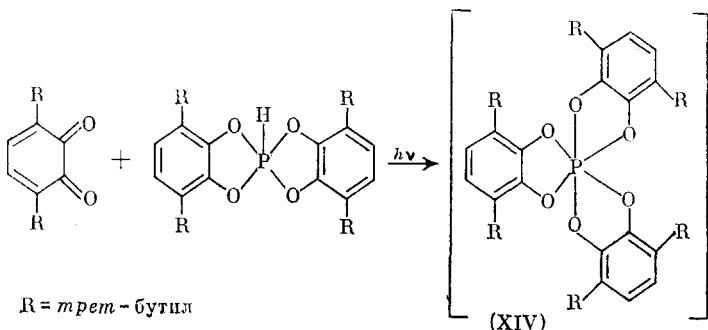
Рис. 14

Рис. 14. Спектры ЭПР радикала (XIV) в толуоле при 0 (a), -20 (b); -40 (c), -60 (e) и -80° С (d)

Рис. 15. Спектры ЭПР бирадикала (XVI) в толуоле при 0 (a), -40 (b), -80 (c), -100 (e), -130° С (d)

томерии, когда свободная валентность мигрирует между шестью или четырьмя атомами кислорода («блуждающая» валентность).

Такие радикалы были получены в результате взаимодействия 3,6-дигидро-2,5-ди-*тетр-бутил-о-хинона с тетра-тетр-бутилспирофосфораном при действии УФ-облучения. Это взаимодействие можно представить в виде*<sup>63</sup>:



При высоких температурах спектр ЭПР радикала (XIV) представляет собой дублет, обусловленный взаимодействием неспаренного электро-

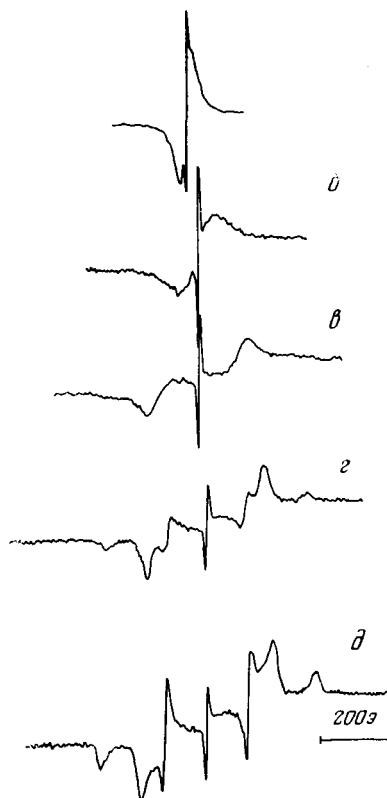
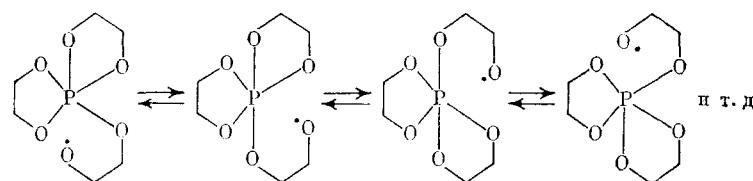


Рис. 15

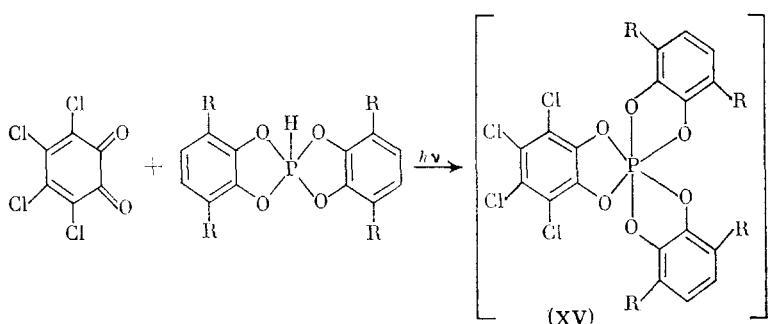
на с ядром  $^{31}\text{P}$  ( $a_{\text{p}}=4,1$  э). Каждая компонента дублета содержит семь линий ( $a_{\text{H}}=1,45$  э), соотношение интенсивностей которых однозначно указывает на взаимодействие неспаренного электрона с шестью «эквивалентными» кольцевыми протонами (рис. 14а). При понижении температуры уширяются компоненты СТС с проекциями ядерных спинов протонов  $M_{\text{I}}=\pm 2, \pm 1$  (рис. 14 б, в, г) и при достаточно низких температурах ( $-80^{\circ}$ ) регистрируется спектр, в котором каждая компонента фосфорного дублета содержит три линии ( $a_{\text{H}}=4,35$  э) (рис. 15д), отвечающие взаимодействию неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами одного кольца. Указанные изменения в спектрах полностью обратимы с температурой; при этом константа СТВ с кольцевыми протонами в высокотемпературных спектрах в три раза меньше, чем при низких температурах (рис. 14).

При интерпретации полученных данных необходимо иметь в виду, что высокотемпературные спектры свидетельствуют о наличии шести эквивалентных протонов в радикале (XIV). Поскольку при понижении температуры наблюдается специфическое уширение компонент септиплет, свидетельствующее о динамических эффектах, то можно полагать, что «эквивалентность» шести протонов при высоких температурах достигается за счет быстрого обмена свободной валентностью и связью в системе:



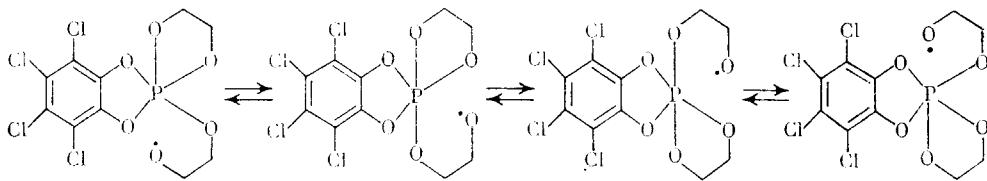
При этом свободная валентность «обегает» все шесть атомов кислорода пирокатехиновых лигандов, и во временной шкале ЭПР атом фосфора имеет координационное число шесть.

Аналогичные эффекты «блуждания» свободной валентности были получены в радикале (XV):



При высоких температурах каждая компонента фосфорного дублета содержит пять линий за счет четырех протонов двух 3,6-ди-*тетр*-бутилпирокатехиновых лигандов; это свидетельствует об обмене неспаренного электрона и связи между этими лигандами. Делокализация неспаренного электрона по двум пирокатехиновым лигандам приводит к тому, что константа СТВ кольцевых протонов в 1,5 раза больше, чем в ради-

кале (XV), и указывает на отсутствие обмена неспаренного электрона и связи в *o*-хлоранильном лиганде:



Анализ ширины линий позволил оценить кинетические параметры «блуждания» свободной валентности, общие выражения для которых в случае радикалов (XIV) и (XV) имеют вид:

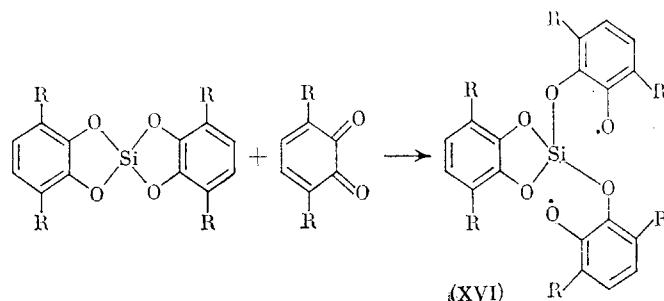
$$v_{\text{XIV}}, \text{сек}^{-1} = 3,4 \cdot 10^{12} \exp [-(4,3 \pm 0,5)/RT],$$

$$v_{\text{XV}}, \text{сек}^{-1} = 0,9 \cdot 10^{12} \exp [-(3,6 \pm 0,5)/RT].$$

При 20° частоты «блуждания» свободной валентности в этих радикалах близки и составляют  $2 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$ .

#### 4. Свободные радикалы с шестикоординационным атомом кремния

Эффекты внутримолекулярного обмена электрона и связи в многоядерных системах, названные нами «блужданием» свободной валентности, обнаружены на примере свободных радикалов с шестикоординационным атомом кремния. Такие радикалы были получены взаимодействием бис-3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехата кремния с 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-хиноном, которое приводит к образованию бирадикалов<sup>64</sup>:



Для замороженных растворов этих частиц получены спектры ЭПР, характерные для бирадикальных систем (рис. 15), с эффективным спин-спиновым взаимодействием двух неспаренных электронов, проявляющимся в наличии констант нулевого расщепления  $D$  и  $E$ . При повышении температуры происходит усреднение спин-спинового взаимодействия, и спектр ЭПР жидкой фазы представляет собой широкую одиночную линию, сужающуюся при повышении температуры (см. рис. 15). Ширина линии между точками максимального наклона при 20° составляет 25 э. Такое изменение в спектрах характерно для стабильных бирадикалов феноксильного типа и подтверждает предложенную структуру образующихся частиц<sup>23</sup>. В половинном поле ( $g=4$ ) наблюдается интенсивное поглощение (в замороженных растворах), отвечающее переходу с  $\Delta m = 2$  и сохраняющееся вплоть до  $-80^\circ$ .

Анализ основного спектра (рис. 15  $\delta$ ) позволил определить параметры нулевого расщепления, равные  $D=322$  э,  $E=24$  э. Отличное от нуля значение  $E$  свидетельствует об отсутствии аксиальной симметрии

ТАБЛИЦА 2  
Кинетические параметры межлигандного электронного обмена в ионных парах  
анион-радикала (XVII)

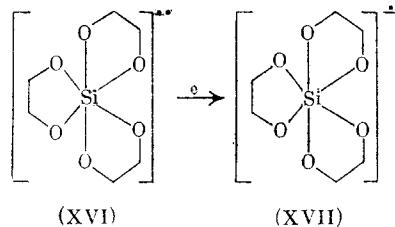
Катион	Растворитель	$10^{-6} \nu (20^\circ)$ , сек $^{-1}$	$\nu_0 \cdot 10^{11}$ , сек $^{-1}$	$E_{\text{акт}} \pm 0,5$ , ккал/моль
TBA $^+$	ТГФ	10 <sup>3</sup>	10	4,1
Na $^+$	ТГФ + краун	4·10 <sup>2</sup>	10	4,6
Na $^+$	ТГФ	2,5	7,4	7,4
Na $^+$	ДМЭ	2,2	22	8,1
K $^+$	ТГФ	1,8	1,5	6,6
K $^+$	ДМЭ	1,2	7	7,9
Li $^+$	ТГФ	0,6	3·10 <sup>-4</sup>	2,3
Li $^+$	ДМЭ	1,1	0,12	5,5

О бозначения: TBA $^+$  — катион тетрабутиламмония, краун — 18-краун-6,  $10^{-2}$  моль/л.

распределения неспаренных электронов в бирадикале (XVI). Величина  $D$  характеризует среднее расстояние между спинами и в приближении точечных диполей определяется выражением  $D = g\beta r_{\text{ср}}^{-3}$ . Необходимо иметь в виду, что неспаренные электроны делокализованы по системе сопряженных связей пирокатехиновых колец, и в случае малых расстояний между радикальными центрами, сопоставимых с областями делокализации неспаренных электронов, точечная модель может оказаться неприменимой для оценки расстояний между взаимодействующими спинами.

Параметр  $D$  сильно зависит от  $r_{\text{ср}}$ , поэтому можно считать, что основной вклад в  $D$  дает спиновая плотность на способных к максимальному сближению кислородных атомах ( $\rho_0$ ) бирадикала (XVI). Оценка распределения спиновой плотности в 3,6-ди-трет-бутил-2-оксифеноксиле<sup>65</sup>, сходном по строению с радикальными фрагментами бирадикала (XVI), позволяют предположить, что  $\rho_0$  составляет 0,3, тогда  $r_{\text{ср}} = 3$  Å. Если бирадикал (XVI) имеет «квазиоктаэдрическую» конфигурацию за счет координации неспаренных электронов на вакантные орбитали кремния, то одновалентные кислородные атомы могут находиться относительно друг друга либо в *цис*-, либо в *транс*-положениях. *транс*-Положения при нормальных SiO-связях находятся на расстоянии 3,3 Å. В случае координационных связей эти расстояния, по-видимому, больше, и поэтому можно полагать, что значение  $r = 3$  Å в бирадикале (XVI) отвечает *цис*-положению «одновалентных» атомов кислорода. Это подтверждается отсутствием аксиальной симметрии ( $E \neq 0$ ) в спектрах замороженных растворов.

Основным доказательством структуры полученного бирадикала (XVI) явилось спектральное обнаружение анион-радикала (XVII), полученного при электрохимическом восстановлении (XVI):



На рис. 16 представлен спектр ЭПР радикала (XVII) в ТГФ, который при низких температурах ( $-80^\circ$ ) состоит из трех линий за счет взаимо-

действия неспаренного электрона с двумя протонами одного пирокатехинового лиганда ( $a_{\text{H}}=3,75$  э). При повышении температуры в спектре появляются дополнительные широкие линии, сужающиеся при дальнейшем нагревании (рис. 16 *а*, *б*) и свидетельствующие о взаимодействии неспаренного электрона с шестью «эквивалентными» протонами трех пирокатехиновых колец ( $a_{\text{H}}=1,25$  э). Указанные изменения полностью обратимы при изменении температуры и свидетельствуют о

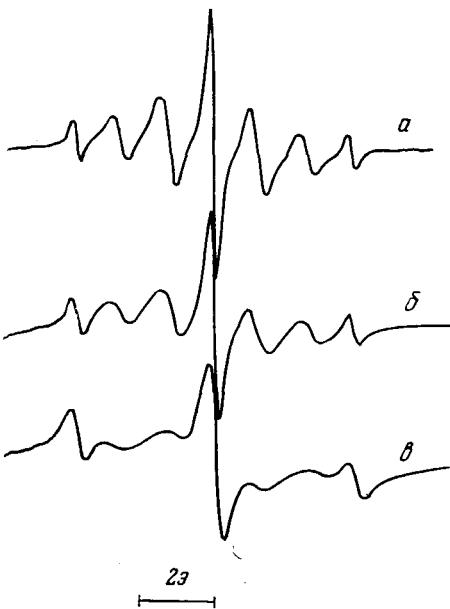
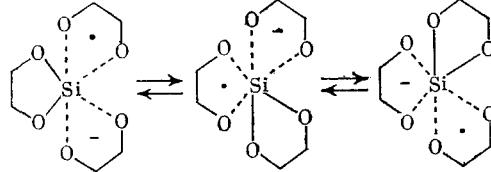


Рис. 16

Рис. 16. Спектры ЭПР радикала (XVII) в ТГФ при  $-40$  (*а*),  $-60$  (*б*), и  $-80^{\circ}\text{C}$  (*в*)

Рис. 17. Зависимость частоты обмена в анион-радикале (XVII) от  $1/T$  в ДМЭ для разных катионов: 1 —  $\text{Li}^+$ , 2 —  $\text{Na}^+$ , 3 —  $\text{K}^+$ , 4 — трет-бутиламмоний

внутримолекулярных процессах. Эти процессы сводятся к «блужданию» свободной валентности и заряда по схеме:



Электронная структура (XVII) отличается от структуры обычных анион-радикалов, получающихся при восстановлении нейтральных органических соединений. В ионных парах последних соединений движение катиона неразрывно связано с синхронным перераспределением зарядовой и спиновой плотности неспаренного электрона по системе сопряженных связей (например, в семихионных анион-радикалах, см. главу III). В ионных парах (XVII) зарядовая и спиновая плотности принципиально разделены и локализованы в разных лигандах. При этом движение катиона (и перераспределение зарядовой плотности) может осу-

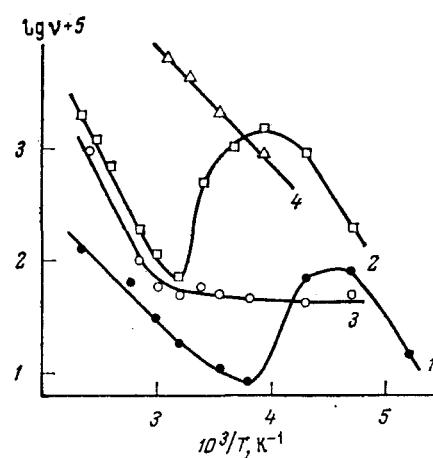
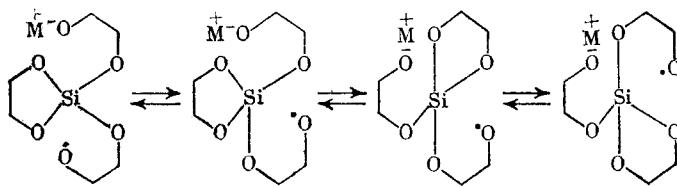


Рис. 17

ществляться в некоторой степени независимо от обмена свободной валентности и связи, как это видно из рассмотрения «мгновенных» структур ионных пар (XVII):



Особенности строения ионных пар (XVII) наглядно проявляются в изменении частоты обмена ( $\nu_{\text{обм}}$ ) неспаренного электрона и связи в зависимости от температуры, природы катиона и сольватирующих свойств среды (табл. 2). В свободных анион-радикалах (XVII) (катион те-

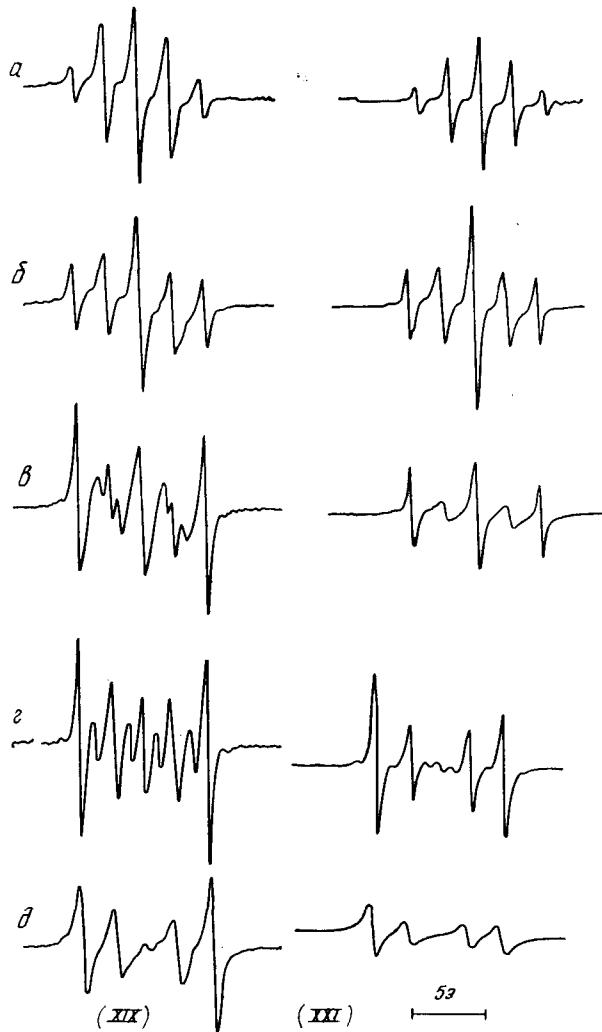


Рис. 18. Спектры ЭПР радикалов (XIX) и (XXI) в пентане при 80 (a), 40 (b), -40 (c), -80 (e) и -110°C (d)

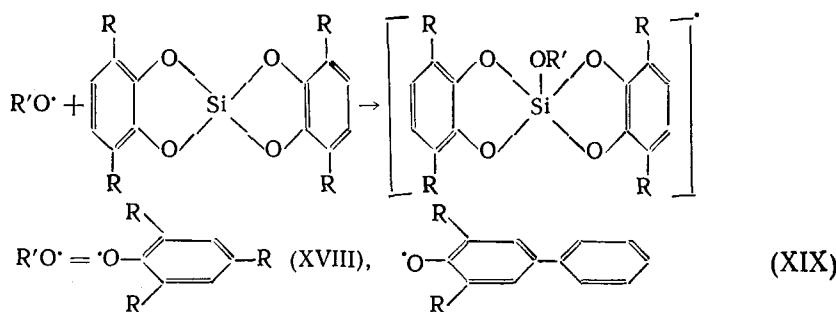
трабутиламмония), а также в щелочных солях (XVII) в присутствии краун-эфиров, являющихся мощными сольватирующими агентами, кинетические параметры обмена велики и близки к величинам для сходного по сравнению радикала (XIV) с шестикоординационным атомом фосфора, не имеющего отрицательного заряда. Это свидетельствует в пользу того, что лимитирующей стадией межлигандного электронного обмена в этих частицах является обмен свободной валентности и связи, т. е. реакция внутримолекулярного радикального замещения.

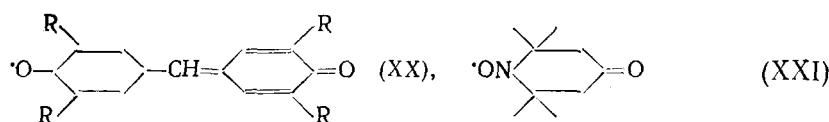
В контактных ионных парах (XVII) (щелочные катионы, слабосольватирующие растворители), как видно из табл. 2, величина  $v_{обм}$  значительно ниже, и ее зависимость от температуры в аррениусовских координатах носит нелинейный характер (рис. 17). Лимитирующей стадией обмена в контактных ионных парах является движение катиона из лиганда в лиганд, а нелинейный характер аррениусовских зависимостей  $v_{обм}$  от температуры обусловлен конкуренцией двух процессов: сольватацией катиона молекулами растворителя, обусловливающей приближение к свободным ионам и ускорение частоты обмена (низкие температуры), и увеличением с ростом температуры доли контактных ионных пар, в которых частота обмена много меньше таковой в сольватированных комплексах. Эта конкуренция и приводит к наблюдаемым результатам: с ростом температуры частота обмена сначала падает и при очень высоких температурах снова растет (рис. 18).

Характерной особенностью обмена свободной валентности и связи в (XVII) является переход от внутрiliгандного обмена сразу к трехлигандному, минуя стадию двухлигандного обмена, которую формально можно представить из проведенного выше рассмотрения «мгновенных» структур (XVII). Это можно объяснить тем, что в контактных ионных парах (XVII), когда неспаренный электрон локализован в одном лиганде, катион стремится к симметричному расположению относительно двух других пирокатехиновых колец, обусловленному координацией неподеленных электронных пар кислородных атомов в поле катиона (по аналогии с краун-эфирами). Такая координация препятствует участию «вакантного» лиганда в двухлигандном обмене и создает предпосылки для участия в обмене сразу трех лигандов. Это объясняет также лимитирующий характер миграции катиона в обмене свободной валентности и связи в контактных ионных парах<sup>66</sup>.

### 5. Свободные радикалы с пятикоординационным атомом кремния

Двухлигандный обмен неспаренного электрона и связи подробно исследован на примере свободных радикалов с пятикоординационным атомом кремния, полученных при взаимодействии стабильных феноксильных и иминоксильных радикалов с 3,6-ди-трет-бутил-бис-пирокатехатом кремния (ПК)<sup>67</sup>:

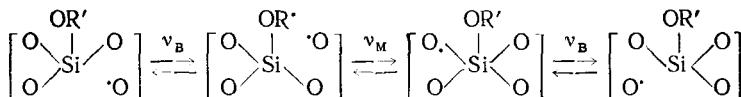




Кинетические параметры обмена электрона и связи радикалов с пято-координационным атомом кремния в пентане приведены ниже:

Радикал	$10^{-8} \nu (20^\circ)$ , сек <sup>-1</sup>	$10^{-11} \nu_0$ , сек <sup>-1</sup>	$E_{\text{акт}} \pm 0,5$ , ккал/моль
(XVIII) — (XX)	22	44	4,5
(XXI)	4,5	4,2	4,1

При высоких температурах ( $80^\circ$ ) спектры таких радикалов представляют собой квинтиплет (рис. 18), обусловленный взаимодействием четырех «эквивалентных» протонов двух пирокатехиновых колец ( $a_{\text{н}} = 2,19 \text{ \AA}$ ), и атом кремния во временной шкале ЭПР имеет координационное число пять, а неспаренный электрон с высокой частотой «обеспечает» четыре атома кислорода двух пирокатехиновых колец («блуждающая» валентность)



Иными словами, выполняется условие быстрого обмена;  $\nu_B$  и  $\nu_M$  — частоты обмена неспаренного электрона и связи внутри одного лиганда и между лигандами соответственно.

Обращает на себя внимание, что обмен не затрагивает Si—OR-связи, хотя формально можно представить реализацию состояния, соответствующего исходным реагентам ( $\text{RO}^\cdot$  и ПК). На примере радикала (XXI) показано, что при высоких температурах (выше  $100^\circ$ ) такое состояние существует, но оно соответствует просто обратной диссоциации радикала (XXI), и в спектрах ЭПР наблюдаются уменьшение интенсивности линий (XXI) и появление спектра исходного иминоксила. При более низких температурах равновесие целиком сдвинуто в сторону радикала (XXI), а обмен осуществляется только между пирокатехиновыми лигандами и внутри их (квинтиплет от четырех «эквивалентных» протонов двух пирокатехиновых колец). Альтернативное предположение о возможном ионном характере Si—OR-связи маловероятно, так как в УФ-спектрах получающихся радикалов (XVIII) — (XXI) отсутствуют полосы, характерные для аниона  $\text{RO}^-$ .

При понижении температуры наблюдается уширение компонент квинтиплета с  $M_s = 0, \pm 1$ , свидетельствующее о торможении обмена (рис. 18 б, в). При низких температурах ( $-110^\circ$ ) спектр представляет собой дублет ( $a_{\text{н}} = 6,37 \text{ \AA}$ ), каждая компонента которого расщеплена на две линии ( $a_{\text{н}} = 2,37 \text{ \AA}$ ) (рис. 18 д), и отвечает структуре с локализацией неспаренного электрона на одном атоме кислорода пирокатехинового лиганда (выполняется условие медленного обмена)<sup>67</sup>. Отнесение констант СТВ сделано на основе общепринятых представлений, согласно которым максимальное СТВ относится к протону, находящемуся в *пара*-положении к одновалентному атому кислорода.

Кинетические параметры обмена неспаренного электрона и связи оценены по уширению центральной компоненты квинтиплета (относительно крайних компонент) и отражают изменение частоты обмена в зависимости от природы присоединяющегося радикала и растворителя.

В пентане частоты и энергетические барьеры, оцененные таким образом, близки для всех радикалов (см. выше).

В промежуточной области частот обмена ( $\nu_b, \nu_m \sim \gamma_e \Delta a$ ) альтернирование ширины линий в спектрах ЭПР исследуемых радикалов (XVIII) — (XXI) имеет свои особенности. Во-первых, центральная компонента ( $M_I=0$ ) и линии с  $M_I=\pm 1$  квинтиплета уширяются неравномерно, отношение их интенсивностей меняется от 4 : 6 : 4 (высокие температуры) до 1 : 2 : 1 (при понижении температуры, рис. 18 *a, b, c*), а в неко-

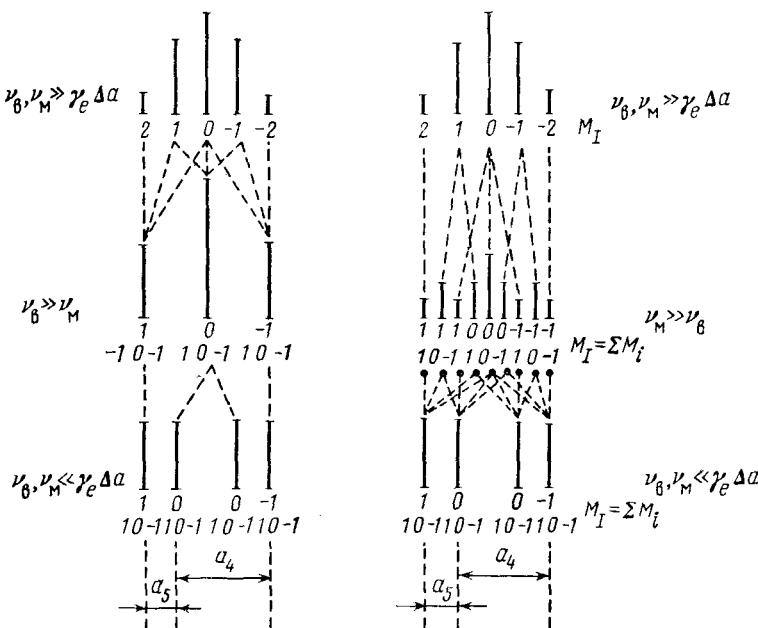


Рис. 19. Схематическое изображение спектров радикалов (XVIII) — (XXI) при торможении межлигандного обмена (I тип) и торможении внутрилигандного обмена (II тип)

торых случаях даже до 1 : 3 : 1<sup>67</sup>. При дальнейшем понижении температуры центральная компонента становится меньше боковых ( $M_I = \pm 1$ ), и появляются дополнительные линии, исчезающие в результате дальнейшего понижения температуры при формировании дублетов (рис. 18 *c, g, d*).

Прежде чем переходить к анализу этих особенностей, необходимо рассмотреть отдельные вклады в ширины линий квинтиплета с учетом внутри- и межлигандного обменов как промежуточных стадий торможения общего обмена на пути к локализации неспаренного электрона на одном атоме кислорода (рис. 19). С этой точки зрения исследуемые радикалы можно рассматривать как «четырехъядерные» системы с минимумами потенциальной энергии на каждом из четырех атомов кислорода. Данную систему формально можно разбить на два типа «двухъядерных» подсистем, в первом из которых обмен электрона и связи реализуется в одном лиганде (внутрилигандный обмен,  $\nu_b$ ). При таком обмене спектр ЭПР должен представлять собой триплет, обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с двумя «эквивалентны-

ми» протонами одного пирокатехинового кольца; константа СТВ этого триплета равна полусумме констант СТВ в предельной структуре (рис. 19). Второй тип — обмен между атомами кислорода разных лигандов (межлигандный обмен,  $v_m$ ). Этому случаю должен отвечать спектр, представляющий собой триплет, обусловленный наличием двух *пара*-протонов (положение 4 к одновалентному атому кислорода); его константа СТВ равна половине константы СТВ на *пара*-протоне в предельной структуре. Каждая компонента этого триплета содержит три линии за счет *мета*-протонов (положения 5 в двух лигандах) с константой СТВ, равной половине константы СТВ на *мета*-протоне в предельной структуре (рис. 19).

Можно представить себе, что торможение общего обмена (превращение квинтиплета в дублет дублетов) идет через предварительные стадии полного торможения одного из типов движения: I тип —  $v_b \gg v_m$ , II тип —  $v_b \ll v_m$ . В этих двух случаях изменение спектральной картины должно происходить, в соответствии со схемами рис. 19, с промежуточным образованием триплета и триплета триплетов соответственно. Однако экспериментальные спектры имеют более сложный вид (рис. 18), что заставляет предложить одновременную реализацию обоих типов движения в (XVIII) — (XXI).

Для проверки этого предположения были вычислены вклады в ширины квинтиплета ( $\Delta(T_2^{-1})$ ) для двух рассматриваемых случаев<sup>67</sup>. Можно видеть, что если для центральной компоненты триплета уширение одинаково для обоих типов торможения обмена, то для компонент с  $M_I = \pm 1$  оно разное. Мы рассчитали эти вклады, пользуясь константами СТВ для предельных структур исследуемых радикалов. В случае центральной компоненты, как видно из табл. 3 (I тип), четыре ее составляющих имеют минимальный вклад (16 э) по сравнению с линиями с  $M_I = \pm 1$  (35 э). Это и объясняет неравномерное уширение рассматриваемых компонент, на которое указывалось выше. Что касается резкого падения интенсивности центральной компоненты при дальнейшем понижении температуры, то оно может возникнуть за счет преобладающего характера II типа торможения ( $v_b \ll v_m$ ). Действительно, в этом случае минимальный вклад в уширение имеют линии с  $M_I = \pm 1$  (9,6 э) по сравнению с центральной компонентой (16 э). В пользу этого свидетель-

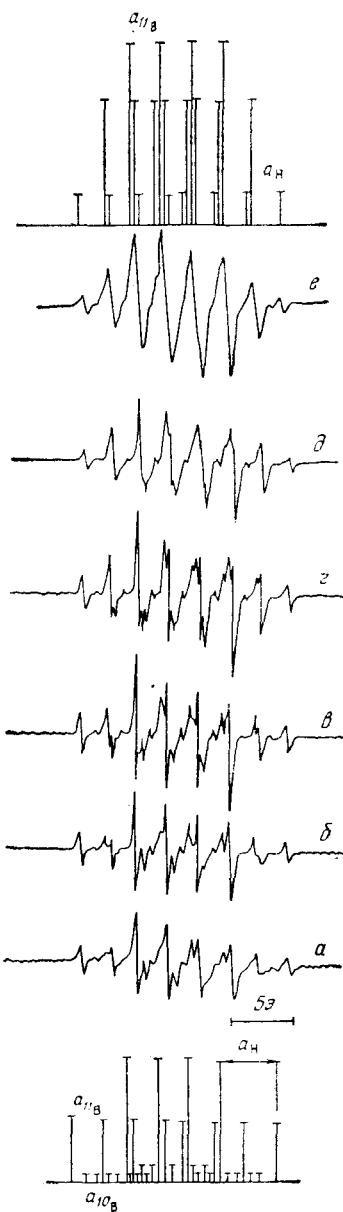


Рис. 20. Спектры ЭПР радикала (XXII) в ТГФ при  $-100$  (а),  $-80$  (б),  $-60$  (в),  $-40$  (г),  $-20$  (д) и  $20^\circ\text{C}$  (е); даны реконструкции спектров, соответствующих высоким и низким температурам и полученным с константами СТВ, приведенными в табл. 4

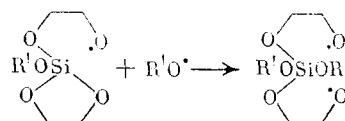
ТАБЛИЦА 3

Вклады ( $\Delta(T_2^{-1})$ ) в ширину компонент квинтиплета радикалов (XVIII) — (XXI) при торможении обмена неспаренного электрона и связи. Численные значения вкладов получены с константами СТВ:  $a_4^H = 6,37 \text{ э}$ ,  $a_5^H = 2,37 \text{ э}$

$M_I$	Быстрый обмен			Промежуточный обмен			
	вырож- дение	$M_I = \sum M_i$	вырож- дение	I тип обмена, $v_B \gg v_M$		II тип обмена, $v_B \ll v_M$	
				$\Delta(T_2^{-1})$	$\Delta(T_2^{-1})_{g^2}$	$\Delta(T_2^{-1})$	$\Delta(T_2^{-1})_{g^2}$
$\pm 2$	1	$\pm 1, \pm 1$	1	0	0	0	0
$\pm 1$	4	$\begin{cases} \pm 1, 0 \\ 0, \pm 1 \end{cases}$	2	$\frac{1}{4}(a_4 + a_5)^2 + (a_4 - a_5)^2$	35	$\frac{1}{4}(a_4 - a_5)^2 + a_5^2$	9,6
0	6	$\begin{cases} 0, 0 \\ \pm 1, \pm 1 \end{cases}$	2	$\frac{1}{4}(a_4 + a_5)^2 + (a_4 - a_5)^2$	35	$\frac{1}{4}(a_4 - a_5)^2 + a_4^2$	44,5
			4	$(a_4 + a_5)^2$	76,5	$(a_4 + a_5)^2$	76,5
				$(a_4 + a_5)^2$	16	$(a_4 - a_5)^2$	16

ствует также появление дополнительных линий (формирование девятилинейчатого спектра) при дальнейшем понижении температуры (рис. 18 в, г), который можно отнести к промежуточному образованию триплета триплетов (ср. со схемой рис. 19). Расхождение в интенсивностях может быть обусловлено нестрогим выполнением условия быстрого обмена для отдельных компонент при определенной частоте обмена (разные вклады в ширину), а также наличием промежуточного спектра типа торможения обмена (триплета, рис. 19).

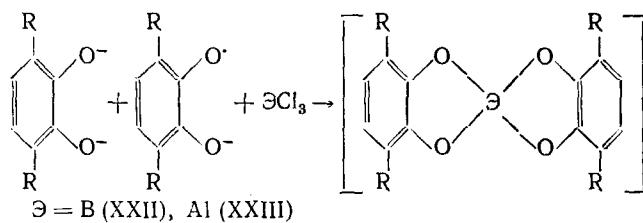
Возрастание термодинамической устойчивости радикалов (XVIII) — (XXI) при их образовании дает возможность предположить, что эти радикалы могут присоединять еще один исходный радикал с образованием соответствующих бирадикалов. Такие частицы образуются при проведении реакции ПК с избытком исходных радикалов:



В спектрах ЭПР при этом наблюдаются сигналы, характерные для бирадикальных систем; анализ спектра позволяет определить константы нулевого расщепления для бирадикалов ( $D = 335 \pm 8 \text{ э}$ ,  $E = 21 \pm 2 \text{ э}$ ). Оценки расстояний между неспаренными электронами дают  $2,9 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о координации неспаренных электронов на вакантные орбитали кремния. В замороженных растворах также регистрируются сигналы в половинном поле ( $g = 4$ ), а при обычных температурах наблюдаются сигналы в виде широких одиночных линий.

## 6. Свободные радикалы с четырехкоординированными атомами бора и алюминия

Эффекты «блуждания» свободной валентности обнаружены также в радикалах с четырехкоординированными атомами бора и алюминия, полученных в результате следующей реакции<sup>68</sup>:



Спектр ЭПР борсодержащего радикала (XXII) представляет собой квадруплет (рис. 20), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с основным парамагнитным изотопом  $^{11}\text{B}$  (табл. 4). Каждая

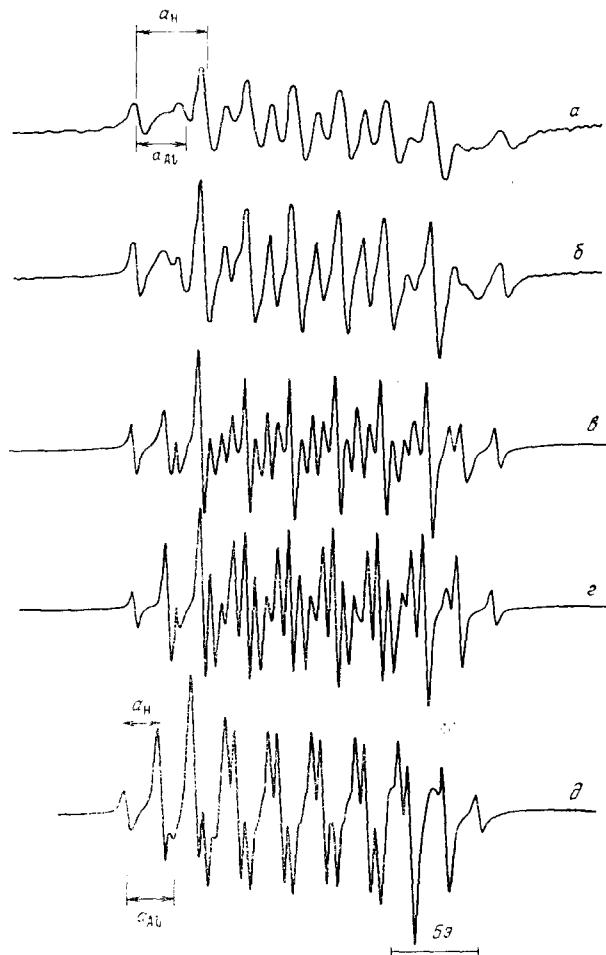


Рис. 21. Спектры ЭПР радикала (XXIII) в ТГФ при  $-110^{\circ}$  (a),  $-100^{\circ}$  (b),  $-80^{\circ}$  (c),  $-40^{\circ}$  (d) и  $0^{\circ}\text{C}$  (e)

компоненты этого квадруплета при низких температурах ( $-100^{\circ}$ ) содержит триплет ( $1:2:1$ ) за счет двух протонов одного пирокатехинового кольца (рис. 20a). Кроме того, в спектрах при низких температурах можно обнаружить линии изотопа  $^{10}\text{B}$ . Отношения величин констант неспаренного электрона с парамагнитными изотопами бора ( $\alpha_{^{11}\text{B}}/\alpha_{^{10}\text{B}} = 3$ ) и отношение интенсивностей соответствующих линий ( $I_{^{11}\text{B}}/I_{^{10}\text{B}} =$

=7,5) хорошо совпадают с теоретически рассчитанными из анализа магнитных моментов ядер и природного содержания обоих изотопов (3 и 7,6 соответственно).

При нагревании образца появляются дополнительные широкие линии, сужающиеся при дальнейшем повышении температуры (рис. 20 б, в, г). При 20° и выше каждая компонента борного квадруплета транс-

ТАБЛИЦА 4

## Спектральные параметры радикалов (XXII) и (XXIII)

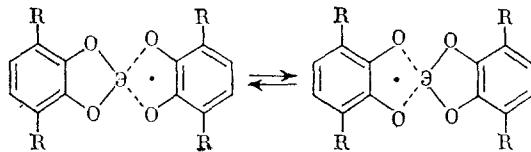
Радикал	Э	Содержание, %	I	ν <sup>*</sup> μ	a <sub>Э</sub> , э	a <sub>H</sub> , э	
						медленный обмен	быстрый обмен
(XXII)	<sup>11</sup> B	81,3	3/2	29	2,5	4,5	2,25
	<sup>10</sup> B	18,8	3	9,7	0,83	4,5	—
(XXIII)	<sup>27</sup> Al	100	5/2	23,5	2,58	4,0	2,0

\* Величины магнитных моментов охарактеризованы в величинах частоты ЯМР при постоянном поле в 21,14 кэ.

формируется в квинтиплет с биномиальным соотношением интенсивностей (рис. 20 д), обусловленный взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными протонами двух пиракатехиновых колец. Изменения в спектрах полностью обратимы с температурой, при этом константа СТВ в квинтиплете равно вдвое меньше, чем в триплете при низких температурах.

Аналогичные изменения происходят в спектрах ЭПР радикала (XXIII), содержащего в качестве центрального атома алюминий. Его спектры представлены на рис. 21 и подтверждают предложенную структуру. Шесть линий обусловлены ядром <sup>27</sup>Al (см. табл. 4), каждая компонента секстета содержит триплет (низкие температуры, рис. 21 а) или квинтиплет (высокие температуры, рис. 21 д), обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с протонами одного или двух пиракатехиновых колец соответственно.

Наблюдаемые динамические эффекты в спектрах ЭПР радикалов (XXII) и (XXIII) свидетельствуют о быстром обмене свободной валентности и связи в этих радикалах.



При высоких температурах свободная валентность «оббегает» четыре атома кислорода, и во временной шкале ЭПР атомы B и Al имеют тетраэдрическую конфигурацию. Как и в случае свободных радикалов с шестикоординированным атомом фосфора, при низких температурах преодолеваются барьеры перехода внутри одного лиганда, и неспаренный электрон взаимодействует с протонами одного кольца <sup>68</sup>.

Анализ ширины линий позволил оценить кинетические параметры «блуждания» свободной валентности, общие выражения для которых в случае радикалов (XXII) и (XXIII) имеют вид:

$$\nu_{XXII}, \text{сек}^{-1} = 1,8 \cdot 10^{13} \exp [-(4200 \pm 300)/RT],$$

$$\nu_{\text{XXXII}} = 3,2 \cdot 10^{11} \exp [-(3000 \pm 300)/RT].$$

При  $20^\circ$  значения  $\nu_{\text{XXXII}} = 2 \cdot 10^9$ ,  $\nu_{\text{XXXIII}} = 1,25 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ .

Таким образом, полученные спектральные данные убедительно свидетельствуют в пользу предложенных структур рассматриваемых радикалов и иллюстрируют существование в них «блуждающей» валентности с четырехкоординированными атомами бора и алюминия. Различия в частотах обмена свободной валентности и связи в этих радикалах обусловлены, по-видимому, различием в характере связи элемент — кислород.

Рассмотренные процессы вырожденной таутомерии представляют собой, в зависимости от типа мигрирующей частицы, модели гетеролитических (катионотропия) и гомолитических (внутримолекулярное радикальное замещение) реакций. Изучение ионных пар анион-радикалов, процессов катионотропии, сольватации ионов значительно расширило наши представления о протекании ионных процессов в органических растворителях.

Вывод о важной роли подвижности катиона во внутримолекулярных процессах переноса электрона имеет, на наш взгляд, более общее значение, выходящее за рамки химии анион-радикалов. В настоящее время развивается представление о том, что некоторые реакции протекают через стадию переноса электрона<sup>69, 70</sup>. В тех случаях, когда в качестве донора электрона выступают соединения, содержащие катионы щелочных или других металлов, как, например, металлоорганические соединения, алкоголиаты, анион-радикалы и др., необходимо учитывать роль диссоциативных процессов, без чего нельзя правильно описать процессы переноса электрона.

Приведенные выше примеры таутомерии радикалов иллюстрируют новый в органической химии тип таутомерных превращений, являющихся по существу реакциями внутримолекулярного радикального замещения, и позволяют сделать некоторые обобщения относительно факторов, влияющих на частоту перехода мигрирующих фрагментов. В простейших случаях (миграция водорода, дейтерия) очевидно, что образование внутримолекулярной водородной связи способствует стремлению этих атомов к симметричному расположению относительно кислородных атомов пирокатехинового кольца (различие длин нормальной и водородной связей при плоскостном расположении фрагмента  $\text{O} \cdots \text{HO}$  всего  $0,3 \text{ \AA}^{57}$ ). Введение растворителей, способных к образованию водородной связи, тормозит миграцию водорода за счет конкурирующих эффектов образования межмолекулярных водородных связей этих растворителей с протоном гидроксильной группы.

Во всех остальных рассмотренных случаях электронный дефицит на центральном атоме мигрирующего фрагмента способствует координации «одновалентного» кислорода на вакантные орбитали этого атома, что и приводит к высоким частотам таутомерных переходов, наблюдавшихся методом ЭПР ( $10^6 \div 10^{10} \text{ сек}^{-1}$ ).

Таутомерные превращения в свободных радикалах с четырех-, пяти- и шестикоординированными атомами III, IV и V групп («блуждающая» валентность) представляют собой, по существу, новый тип делокализации неспаренного электрона, а именно, делокализацию с разрывом связи. При этом полученные данные позволяют предполагать, что в соответствующих диамагнитных анионах должны наблюдаться аналогичные эффекты, связанные с «блужданием» заряда, частота которого существенно зависит от состояния ионных пар этих анионов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *J. R. Bolton, A. Carrington, Mol. Phys.*, 5, 161 (1962).
2. *I. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys.*, 37, 1156 (1962).
3. *Н. Я. Бубен, Ю. Н. Молин, А. И. Приступа, В. Н. Шамшев, ДАН СССР*, 152, 352 (1963).
4. *Н. М. Бажин, Э. В. Кузнецов, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ*, 7, 161 (1966).
5. *В. В. Воеводский, С. П. Солодовников, В. М. Чибрикин, ДАН СССР*, 129, 1082 (1959).
6. *R. W. Fessender, R. H. Schuler, J. Chem. Phys.*, 39, 2147 (1963).
7. *Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Вернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса*. Изд. иностр. лит., М., 1962.
8. *А. Керригтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии*, «Мир», М., 1970.
9. *J. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys.*, 39, 326 (1963).
10. *Дж. Верти, Дж. Болтон, Теория и практические приложения метода ЭПР*, «Мир», М., 1975.
11. *E. de Boer, E. L. Mackor, J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1513 (1964).
12. *E. A. Lucken, J. Chem. Soc.*, 1964, 4234.
13. *B. Venkataraman, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2707 (1955).
14. *M. P. Khakhar, B. S. Prahananda, M. K. Das, J. Chem. Phys.*, 45, 2327 (1966).
15. *M. P. Khakhar, B. S. Prahananda, M. K. Das, J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3100 (1967).
16. *T. A. Claxton, J. Oakes, M. C. R. Symons, Nature*, 216, 914 (1967).
17. *J. Oakes, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc.*, 66, 10 (1970).
18. *D. H. Chen, E. Warhurst, A. M. Wilde, Там же*, 63, 2561 (1967).
19. *J. C. Chippendale, E. Warhurst, Там же*, 64, 2332 (1968).
20. *T. E. Gough, P. R. Hinde, Canad. J. Chem.*, 49, 2412 (1971).
21. *B. S. Prahananda, M. P. Khakhar, M. R. Das, J. Ind. Chem. Soc.*, 56, 659 (1969).
22. *A. W. Rutter, E. Warhurst, Trans. Faraday Soc.*, 66, 1866 (1970).
23. *K. O. C. Norman, R. J. Pritchett, J. Chem. Soc.*, 1967, 378.
24. *I. C. P. Smith, A. Carrington, Mol. Phys.*, 12, 439 (1967).
25. *А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, А. А. Володькин, В. В. Ершов, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 2359.
26. *А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, Там же*, 1974, 199.
27. *А. И. Прокофьев, А. С. Масалимов, Н. Н. Бубнов, С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Там же*, 1976, 193.
28. *M. J. Blandamer, J. M. Gross, M. C. R. Symons, Nature*, 205, 591 (1965).
29. *J. M. Gross, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc.*, 63, 2117 (1967).
30. *T. A. Claxton, W. M. Fox, M. C. R. Symons, Там же*, 63, 2570 (1967).
31. *C. Y. Ling, J. Gendell, J. Chem. Phys.*, 46, 400 (1967).
32. *C. Y. Ling, J. Gendell, Там же*, 47, 2375 (1967).
33. *J. Gendell, Там же*, 46, 4152 (1967).
34. *N. M. Atherton, A. E. Goggins, Mol. Phys.*, 8, 99 (1964).
35. *K. Nakatire, Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1019 (1967).
36. *С. П. Солодовников, А. И. Прокофьев, Успехи химии*, 39, 1276 (1970).
37. *С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Теор. и эксперим. химия*, 8, 513 (1972).
38. *S. P. Solodovnikov, M. I. Kabachnik, Tetrahedron Letters*, 1972, 1941.
39. *С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, ДАН СССР*, 209, 160 (1973).
40. *Р. Н. Насиров, С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 2370.
41. *С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Там же*, 1972, 2114.
42. *Р. Н. Насиров, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, М. И. Кабачник, Там же*, 1973, 1981.
43. *Р. Н. Насиров, С. П. Солодовников, Т. В. Ершова, М. И. Кабачник, Там же*, 1974, 469.
44. *Я. К. Сыркин, Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, А. А. Файнзильберг, В. М. Хуторецкий, Л. В. Охлобыстина, ДАН СССР*, 181, 621 (1968).
45. *В. М. Казакова, Докт. дисс. МИТХТ, М.*, 1973.
46. *В. М. Казакова, Б. И. Шапиро, И. Г. Макаров, Я. К. Сыркин, ДАН СССР*, 165, 1340 (1965).
47. *Б. Н. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии*, 6, 540 (1965).
48. *H. M. McConnell, J. Chem. Phys.*, 35, 508 (1961).
49. *T. A. Claxton, Trans. Faraday Soc.*, 65, 2289 (1969).
50. *N. Hirota, J. Phys. Chem.*, 71, 131 (1967).
51. *С. П. Солодовников, Докт. дисс., ИНЭОС, М.*, 1973.
52. *М. Шварц, Анионная полимеризация*, «Мир», М., 1971.

53. *H. G. Aurick, R. Stork*, Tetrahedron Letters, 1972, 555.
54. *А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов*, ДАН СССР, 210, 36 (1973).
55. *A. I. Prokof'ev, N. N. Bubnov, S. P. Solodovnikov, M. I. Kabachnik*, Tetrahedron Letters, 1973, 2479.
56. *А. И. Прокофьев, А. С. Масалимов, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, М. И. Кабачник*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 310.
57. *K. Loth, F. Graf, H. Günthard*, Chem. Phys. Letters, 13, 95 (1976).
58. *F. R. Newgill, F. Legga*, Tetrahedron Letters, 1977, 1075.
59. *А. С. Масалимов, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, М. И. Кабачник*, ДАН СССР, 236, 116 (1977).
60. *А. И. Прокофьев, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, Там же, 229, 1128 (1976).
61. *Н. А. Малышева, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, 1186.
62. *С. Г. Кукес, А. И. Прокофьев, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, Д. Н. Кравцов, Е. Д. Корниец, М. И. Кабачник*, 229, 877 (1976).
63. *А. И. Прокофьев, Н. А. Малышева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, Там же, 229, 1396 (1976).
64. *А. И. Прокофьев, Т. И. Прокофьева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, Там же, 234, 603 (1977).
65. *А. И. Прокофьев, С. П. Солововников, Н. Н. Бубнов, А. С. Масалимов*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2488.
66. *А. И. Прокофьев, Т. И. Прокофьева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, Там же, в печати.
67. *А. И. Прокофьев, Т. И. Прокофьева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, ДАН СССР, 236, 897 (1977).
68. *А. И. Прокофьев, Т. И. Прокофьева, Н. Н. Бубнов, С. П. Солововников, И. С. Белостоцкая, В. В. Ершов, М. И. Кабачник*, Там же, 234, 845 (1977).
69. *К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин*, Успехи химии, 37, 2162 (1969).
70. *О. Ю. Охлобыстин*, Перенос электрона в органических реакциях. Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1974.
71. *F. Gerson, W. B. Martin*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1883 (1969).
72. *I. D. Young, N. L. Bauld*, Tetrahedron Letters, 1971, 2251.
73. *I. D. Young, G. R. Stevenson, N. L. Bauld*, J. Am. Chem. Soc., 94, 8790 (1972).

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР, Москва