

УДК 541.6

КОМПЛЕКСЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА  
С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Букаченко А. Л.

Молекулярный кислород образует комплексы с органическими молекулами. Даны доказательства и признаки комплексообразования и сформулированы критерии, позволяющие отличать обычные, равновесные комплексы от комплексов ударных (столкновительных). Рассмотрены основные типы комплексов и электронные орбитали, с помощью которых происходит «стыковка» партнеров в комплексе.

Библиография — 30 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	195
II. Электронная спектроскопия и ЯМР кислородных комплексов . . . . .	195
III. Кислородные комплексы органических и элементоорганических молекул . . . . .	
IV. Комpleксы кислорода с фторограническими молекулами . . . . .	201
V. Комpleксы кислорода в химических реакциях . . . . .	208

## I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулярный кислород — участник огромного числа физических и химических процессов. Вопрос о том, реагирует ли он как свободная молекула или его реакциям предшествует какое-либо взаимодействие — физическое или «полухимическое» — с партнерами по реакции или с другими молекулами, имеет существенное значение для химии окислительных процессов (где важно участие кислорода в инициировании термического и фотохимического окисления), для фотоники молекул (где кислород участвует в тушении электронно-возбужденных состояний, переносе энергии, сенсибилизации), для оптики и химии атмосферы (фотохимические реакции кислорода, изменение прозрачности атмосферы за счет оптического поглощения возможными комплексами кислорода и др.).

В этом обзоре обсуждаются следующие вопросы: в каком состоянии находится молекулярный кислород в органических жидкостях, взаимодействует ли он с органическими молекулами и как происходит это взаимодействие — путем образования «нормальных», равновесных комплексов или в контактных парах, в которых перекрывание электронных оболочек партнеров происходит лишь в момент их контакта, столкновительного комплексом). Рассмотрены спектроскопические признаки (в электронной и магнитно-резонансной спектроскопии), по которым можно делать заключения о природе кислородных комплексов и об электронных орбиталях, участвующих в комплексообразовании; обсуждены химические проявления и химические следствия комплексообразования и сольватации кислорода органическими молекулами.

## II. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЯМР КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Впервые признаки комплексообразования молекулярного кислорода с органическими молекулами были обнаружены методом электронной спектроскопии. Эванс [1, 2] первым наблюдал сильное возрастание интенсивности полос, соответствующих запрещенному  $S_0-T_1$ -переходу в спектре поглощения ароматических углеводородов под влиянием растворенного кислорода. Было показано, что колебательная структура этих

полос и спектров фосфоресценции углеводородов совпадает; совпадает даже положение O—O-переходов. Оба факта надежно доказывают, что кислород индуцирует снятие запрета по спину для электронных переходов многих ароматических молекул [3]; ясно также, что снятие спинового запрета требует контакта молекул и обобществления электронных оболочек молекул O<sub>2</sub> и партнера.

Другой признак комплексообразования — появление новой бесструктурной полосы поглощения при  $\lambda \geq 300$  нм, которую приписывают комплексу O<sub>2</sub> с ароматической молекулой и считают ее полосой переноса заряда. Для бензола в максимуме этой полосы  $\epsilon_{\text{макс}} \approx 900$ , а для S<sub>0</sub>—T<sub>1</sub>-полосы  $\epsilon_{\text{макс}} \approx 0,4$  [3]. Такие полосы наблюдались также для многих других молекул — спиртов, эфиров, насыщенных углеводородов. Для системы O<sub>2</sub> + нафталин наблюдали полосу при 340 нм, которую интерпретировали как совместный электронный переход молекулы O<sub>2</sub> в синглетное возбужденное состояние, а нафталина — в триплетное с сохранением суммарного спина и энергии [3]. Все эти признаки свидетельствуют о существовании некоторого взаимодействия в паре O<sub>2</sub> — органическая молекула, которое происходит с обобществлением электронных оболочек партнеров. Состояние пары, в котором существует это взаимодействие, является короткоживущим и само взаимодействие, по-видимому, слабое.

Природа комплексов оставалась неясной. Высказывалось мнение, что партнеры в комплексе связаны ван-дер-ваальсовыми силами, однако оно не согласуется со спектроскопическими признаками комплексообразования. Не подтверждается оно также измерениями ядерной парамагнитной релаксации этилена и этана в газовой фазе в присутствии O<sub>2</sub> [4]: сильное различие в поляризуемости этих молекул никак не проявляется в ядерной релаксации, что исключает сколько-нибудь серьезный вклад ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Для исследования взаимодействия кислорода с элементоорганическими соединениями Разуваев и сотр. использовали явление тушения люминесценции возбужденных молекул кислородом [5—8]. Известно, что кислород с высокой эффективностью тушит возбужденные состояния и в газовой, и в жидкой фазе, и этот факт тоже свидетельствует о существовании некоторого взаимодействия электронных оболочек молекулы кислорода и возбужденной молекулы<sup>1</sup>. Наиболее вероятно, что образующиеся при этом комплексы являются донорно-акцепторными, в которых партнеры объединяются определенными орбитальными с образованием между ними «полухимических» связей. В таком комплексе происходит, по-видимому, частичный перенос заряда между партнерами, однако является ли это состояние столкновительным комплексом или нормальным, равновесным, этот вопрос нельзя решить однозначно только на основании электронно-спектроскопических признаков.

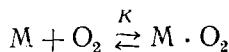
Разуваев и сотр. измеряли интенсивность люминесценции замороженных при 77 К растворов элементоорганических молекул в гексане и сравнивали ее для растворов, содержащих кислород и обескислорожденных. В присутствии кислорода интенсивность люминесценции молекул сильно падает. Если принять, что комплексы O<sub>2</sub> существуют и что они не люминесцируют, то нетрудно вывести соотношение между интенсивностью люминесценции в присутствии кислорода ( $I$ ) и без него ( $I_0$ ) и концентрацией (или давлением) кислорода:

$$I_0/I = 1 + K(O_2); I_0/I = 1 + K\gamma p_{O_2} \quad (1)$$

где  $\gamma$  — константа Генри для растворимости кислорода (для гексана ав-

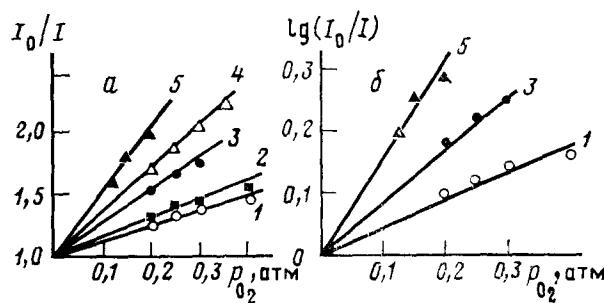
<sup>1</sup> Чтобы избавиться от тушащего действия кислорода в жидких растворах, требуется длительное (до нескольких суток) вакуумирование растворов. Часто этот факт объясняют существованием прочных, долгоживущих комплексов кислорода. Как показано далее, эта точка зрения, по всей вероятности, ошибочна; длительность тушащего эффекта кислорода связана, по-видимому, с наличием других тушителей — сравнительно стабильных промежуточных продуктов окисления, которые постепенно в отсутствие кислорода (при вакуумировании) распадаются. Иногда эти продукты оказываются устойчивыми и тогда вообще не удается вакуумированием полностью избавиться от тушащего эффекта.

торы приняли  $\gamma = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л·атм),  $K$  — константа равновесия комплексообразования органической молекулы  $M$ :



Соотношения (1), подобные по форме известному уравнению Штерна — Фольмера, действительно выполняются (рис. 1), и из них были получены константы равновесия  $K$ . Для соединений  $Ph_3\mathcal{E}$  ( $\mathcal{E} = P, As, Sb, Bi$ ),  $Ph_4\mathcal{E}$  ( $\mathcal{E} = C, Si, Ge, Pb, Sn$ ),  $Ph_3SiH$ ,  $Ph_3GeH$ ,  $(CH_3)_4Sn$  и т. д. измеренные значения константы  $K$  лежат в области 90—400 л/моль; для  $Ph_3N$  — еще больше (650 л/моль), а для  $PhGeH_3$  величина  $K$  составляет 2000 л/моль [6]. Для ртутьорганических соединений типа  $Ph_2Hg$ ,  $(C_6F_5)_2Hg$ ,  $PhHgCl$ ,  $PhHgCCl_3$  и т. д. значения константы  $K$  лежат в

Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции элементоорганических молекул от давления кислорода в координатах уравнений (1) (a) и (2) (б): 1 —  $Ph_4Si$ , 2 —  $Ph_4Ge$ , 3 —  $Ph_4Sn$ , 4 —  $Ph_3SiH$ , 5 —  $Ph_4Pb$  [6]



области 250—500 л/моль [6]; для элементоорганических фенолов эти константы приведены в табл. 1.

Экспериментальная техника измерения констант комплексообразования по тушению люминесценции проста и удобна, однако при этом надо быть уверенным, что равновесие  $M + O_2 \rightleftharpoons M \cdot O_2$  достигается при 77 К. При замораживании диффузия кислорода сильно замедляется (особенно в твердом растворе), и поэтому при 77 К может «замораживаться» равновесие, соответствующее более высокой температуре. Другими словами, при 77 К система  $M + O_2$  может быть неравновесной. Кроме того, метод предполагает однородное распределение кислорода, и люминесцирующих молекул в твердом растворе, что связано с необходимостью соблюдать определенные предосторожности при использовании этого метода.

Другая особенность люминесцентного метода измерения констант равновесия состоит в том, что необходимо исключать возможность статического тушения люминесценции молекул кислородом по Перрену. Статическое тушение предполагает, что вокруг молекулы  $O_2$  имеется сфера радиуса  $r$ , внутри которой люминесценция молекул тушится, а вне ее не тушится. Этот механизм тушения называется индуктивно-резонансным; он дает следующую зависимость интенсивности люминесценции от концентрации кислорода  $c$ :

$$I_0/I = \exp(\alpha c) \quad (2)$$

где  $c = \gamma p_{O_2}$ , моль/л,  $\alpha = (\frac{4}{3}) \pi r^3 N_A$  — суммарный объем сфер тушения, л/моль (где  $r$  в дм,  $N_A$  — число Авогадро). В координатах уравнения (2) зависимость  $\lg(I_0/I)$  от  $c$  должна быть представлена прямой линией, из наклона которой можно определить радиус сферы тушения  $r$ . На рис. 1, б показаны такие зависимости для некоторых данных, взятых из рис. 1, а. Видно, что иногда уравнение (2) выполняется не хуже, чем уравнение (1), и чтобы их различить, необходимы измерения в более широком интервале концентраций тушителя (кислорода). Лишь в этом случае можно установить, определяется ли уменьшение интенсивности люминесценции комплексообразованием или обусловлено статическим кислородным тушением.

В работе [9] было показано, что в присутствии бензола кислород не влияет на интенсивность люминесценции элементоорганических соедине-

ТАБЛИЦА 1

Константы равновесия для кислородных комплексов фенолов (77 К) [6]

Фенол	$K$ , л/моль	Фенол	$K$ , л/моль
	300		270
	350		280
	280		380
	300	—	—

ний, т. е.  $O_2$  не является в этих условиях тушителем. Это важное обстоятельство, которое означает, во-первых, что молекулы бензола тоже образуют комплексы с  $O_2$ , конкурируя с молекулами элементоорганических соединений за кислород, и, во-вторых, что кислород, присоединивший молекулы бензола, не способен уже присоединять и тушить молекулы элементоорганического соединения. Эти результаты показывают также, что метод тушения люминесценции, использованный в [5—9] для анализа комплексообразования молекулярного кислорода, по-видимому, не осложняется процессами статического тушения, а само тушение является обменно-резонансным, обусловленным контактом электронных оболочек партнеров (как и в аналогичных процессах тушения кислородом в газе и жидкости).

Итак, электронная спектроскопия обнаруживает ряд признаков, свидетельствующих об определенном взаимодействии кислорода с органическими молекулами: изменение интенсивности электронных переходов, снятие спиновых запретов, появление новых полос в электронном спектре поглощения, тушение возбужденных состояний кислородом. Имеются также аргументы в пользу того, что это взаимодействие нельзя свести только к универсальному, ван-дер-ваальсовому взаимодействию и что оно носит специфический, донорно-акцепторный характер. Однако электронная спектроскопия не дает возможности получить более определенные сведения о природе и динамике этого взаимодействия; более однозначные результаты дает спектроскопия ЯМР.

Молекула кислорода имеет две  $\pi$ -системы электронов в двух перпендикулярных плоскостях, проходящих через ось  $D_{\infty h}$  молекулы. Каждая из  $\pi$ -систем включает по три электрона, два из которых образуют неподеленную пару, а третий является одиночным, неспаренным [10]. Основное состояние молекулы  $O_2$  триплетное, т. е. спины двух одиночных элек-

tronov складываются в суммарный спин молекулы  $S=1$ . Энергия магнитного дипольного взаимодействия одиночных электронов 33 000 Э, время спин-решеточной релаксации электронов очень мало — оно составляет  $\sim 50$  мкс при 1,5 К и  $\leq 10^{-12}$  с при 300 К.

Если кислород в жидкости находится не в свободном состоянии, а частично связан с молекулами, образуя с ними комплексы (пока не имеет значения, какие — обычные или столкновительные), то такое взаимодействие неизбежно сопровождается обобществлением электронных оболочек партнеров и частичным переносом неспаренных электронов кислорода к партнеру — лиганду. Появление неспаренного электрона на органической молекуле (и в обычном, и в столкновительном комплексе) создает локальное магнитное поле у ядер и индуцирует сдвиг линий в спектре ЯМР этой молекулы (он называется парамагнитным сдвигом). Локальное магнитное поле неспаренного электрона у ядра лиганда периодически появляется и исчезает из-за того, что комплекс периодически образуется и распадается; при этом каждый раз ориентация неспаренного электрона и, следовательно, направление создаваемого им локального магнитного поля у ядра лиганда оказываются случайными. Это приводит к частичному усреднению локального магнитного поля. Кроме того, такое усреднение имеет место и в самом комплексе, если электронная релаксация (переориентация электронного спина) происходит с большой скоростью. Для кислородных комплексов усреднение локального поля электрона у ядра лиганда происходит по обоим механизмам — и за счет образования и распада комплексов, и за счет малого времени ( $\leq 10^{-12}$  с) электронной релаксации. В результате усредненный парамагнитный сдвиг сигнала ЯМР лиганда в комплексе равен [11]:

$$\Delta_0 = \delta_L - \delta_0 = -a \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right) \frac{\gamma_e S(S+1) H_0}{3kT} = -a\alpha \quad (3)$$

Здесь  $\delta_0$  характеризует положение линии ЯМР свободной молекулы (в миллионных долях, м. д.);  $\delta_L$  — положение той же линии в спектре комплекса, т. е. когда молекула становится лигандом;  $\gamma_e$  и  $\gamma_n$  — гиромагнитные отношения для электрона и ядра;  $H_0$  — напряженность внешнего магнитного поля;  $S$  — спин парамагнитной частицы (для кислорода  $S=1$ );  $a$  — константа электрон-ядерного (сверхтонкого) взаимодействия (СТВ), характеризующая локальное магнитное поле электрона у ядра лиганда. Параметр  $\alpha$  определяется уравнением (3), он зависит от температуры и легко вычисляется; в частности, при 26° С для протонов  $\alpha=-200$  м. д./Э, для ядер  $^{19}\text{F}$  при той же температуре  $\alpha=211$  м. д./Э, а при 40° С  $\alpha=202$  м. д./Э.

Парамагнитные сдвиги линий в спектрах ЯМР органических молекул в присутствии кислорода являются однозначным и надежным признаком комплексообразования кислорода, признаком объединения электронных оболочек молекулы кислорода и органической молекулы. Величина и направление парамагнитного сдвига зависят от величины знака константы СТВ на ядре лиганды в комплексе. Знак константы СТВ показывает, по какому механизму неспаренный электрон передается в комплексе от кислорода к лиганду и на каких орбиталах он находится, а величина константы определяет плотность неспаренного электрона, переносимого от кислорода на  $s$ -оболочку атомов лиганды. Она связана со спиновой плотностью на  $s$ -оболочке атома  $\rho(0)$  известным соотношением Ферми:

$$a = (8/3) \pi \gamma_e \gamma_n \rho(0) \quad (4)$$

Метод ЯМР позволяет решить и другую важную проблему — в каких комплексах (в обычных или в столкновительных) возникают парамагнитные сдвиги. Если образуются обычные комплексы и существует равновесие комплексообразования



в результате которого органическая молекула  $\text{M}$  оказывается периоди-

чески то в свободном состоянии, то в комплексе  $M \cdot O_2$ , то наблюдаемый экспериментально парамагнитный сдвиг  $\Delta$  линии ЯМР определяется уравнением [11]:

$$\Delta = \delta - \delta_0 = \Delta_0 p_L \quad (5)$$

где  $p_L$  — мольная доля комплексов  $M \cdot O_2$ . Здесь  $\delta_0$  по-прежнему характеризует положение линии ЯМР в спектре свободной молекулы, а  $\delta$  — ее положение в присутствии кислорода:

$$\delta = \delta_0 p_0 + \delta_L p_L \quad (6)$$

Условие (6) описывает усреднение положения линии ЯМР, обусловленное быстрым обменом молекулы между двумя состояниями (свободная молекула и лиганд в комплексе с кислородом) с мольными долями соответственно  $p_0$  и  $p_L$ . Уравнение (5) получается с учетом соотношения (6) и очевидного условия нормировки  $p_0 + p_L = 1$ .

Определяя  $p_L$  из равновесия (I)

$$p_L = \frac{K [O_2]_0}{1 + K [M]_0} \quad (7)$$

и подставляя в (5), получаем

$$\Delta = \frac{\Delta_0 K [O_2]_0}{1 + K [M]_0} \quad (8)$$

где  $[O_2]_0$  и  $[M]_0$  — концентрации кислорода и участвующих в комплексообразовании молекул в растворе. Величину сдвига, отнесенную к концентрации  $[O_2]_0 = 1$  моль/л (приведенный парамагнитный сдвиг), обозначим  $\Delta^*$ :

$$\Delta^* = \frac{\Delta_0 K}{1 + K [M]_0} \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) можно представить в линейной форме:

$$\frac{[O_2]}{\Delta} = \frac{1}{\Delta_0} (K^{-1} + [M]) \quad (10)$$

$$\frac{1}{\Delta^*} = \frac{1}{\Delta} (K^{-1} + [M]) \quad (11)$$

где индексы при  $[O_2]_0$  и  $[M]_0$  опущены.

Если парамагнитные сдвиги возникают в столкновительных комплексах, существующих только при контакте частиц за время их «соседней» жизни, то мольную долю  $p_L$  таких комплексов нетрудно рассчитать, зная координационное число комплекса  $n$  (т. е. число ближайших соседей) и вероятность попадания исследуемой молекулы  $M$  в первую (контактную) координационную сферу молекулы кислорода:

$$p_L = \frac{[M \cdot O_2]}{[M]} = \frac{n [O_2] [M]}{[M] + [N]} \cdot \frac{1}{[M]} = \frac{n [O_2]}{[M] + [N]} \quad (12)$$

где  $[N]$  — концентрация других молекул в смеси.

Очевидно, что концентрационные зависимости  $p_L$  и парамагнитных сдвигов для этих двух типов комплексов значительно отличаются. Для того чтобы различить комплексы, достаточно исследовать концентрационную зависимость парамагнитного сдвига и проверить выполнимость уравнений (10) — (11) или (12).

Наконец, третьим достоинством ЯМР в исследовании кислородных комплексов является возможность прямого измерения концентрации растворенного кислорода. Для этого парамагнитные сдвиги измеряют в растворах различной концентрации, помещенных в две коаксиально вложенные ампулы, причем внутренняя ампула содержит кислород (под давлением 0,1—5 МПа в зависимости от того, какую концентрацию кислорода хотят обеспечить в растворе). Концентрацию растворенного кислорода во внутренней ампуле определяют по расстоянию между линиями ЯМР в спектре инертного растворителя, находящегося во внутренней и внешней ампуле. Смещение  $\delta$  линий от внутренней ампулы относи-

тельно линий от внешней ампулы обусловлено объемной магнитной восприимчивостью растворенного кислорода и связано с его концентрацией  $[O_2]$  соотношением [12]

$$\delta\chi = (2\pi/3) \cdot 10^{-3} \chi_m [O_2] \quad (13)$$

где  $\chi_m$  — молярная магнитная восприимчивость кислорода:

$$\chi_m = \frac{4N_A \beta^2 S (S+1)}{3kT} = \frac{0,496 S (S+1)}{T} \quad (14)$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро,  $\beta$  — магнетон Бора,  $S$  — электронный спин молекулы кислорода; в частности, при  $26^\circ C$

$$\delta\chi, \text{ м. д.} = 6,94 [O_2] \quad (15)$$

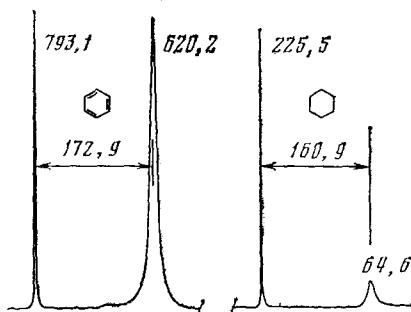
где концентрация  $O_2$  приведена в моль/л.

Измерив концентрационную зависимость парамагнитных сдвигов (т. е. зависимость их от состава смеси) и концентрацию кислорода, можно проверить выполнимость уравнений (10)–(12) и определить, какого типа комплексы образует кислород и каковы их количественные характеристики (константы равновесия  $K$  и константы СТВ  $a$ ).

### III. КИСЛОРОДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Парамагнитные сдвиги линий ЯМР, индуцированные молекулярным кислородом, обнаружены в ряде работ [11, 13–15] для большого числа различных органических молекул. Впервые они наблюдались в работе [13], однако из-за их малой величины (авторы работали при малых давлениях кислорода, до  $0,3$ – $0,4$  МПа) невозможно было сделать определенные заключения о происхождении этих сдвигов. Лишь недавно были исследованы концентрационные зависимости парамагнитных сдвигов при высоких давлениях кислорода и получены надежные доказательства существования кислородных комплексов [11].

Рис. 2. Спектр ЯМР смеси бензола с циклогексаном. Цифры у линий ЯМР показывают частоты линий (в герцах) относительно гексаметилдисилоксана; рабочая частота спектрометра ЯМР  $100$  мГц [11]



Авторов работы [11] в первую очередь интересовало взаимодействие с молекулярным кислородом ароматических молекул и, в частности, бензола. Их исходная идея состояла в том, что взаимодействие кислорода с бензолом будет индуцировать парамагнитные сдвиги линий ЯМР бензола, которые можно отсчитывать от положения линии ЯМР циклогексана — растворителя, который традиционно считается инертным и который, как полагали авторы, не будет взаимодействовать с кислородом, т. е. его линия ЯМР не будет испытывать парамагнитных сдвигов.

Пример записи спектра ЯМР смеси бензол — циклогексан (объемное отношение  $C_6H_6 : C_6H_{12} = 14 : 1$ ) показан на рис. 2. Узкие линии принадлежат бензолу и циклогексану в ампуле, не содержащей кислорода, уширенные — бензолу и циклогексану в ампуле, содержащей кислород. Индуцированный кислородом сдвиг линии бензола составляет  $172,9$  Гц, а сдвиг линии циклогексана равен  $160,9$  Гц. Различие в сдвигах составляет  $12,0$  Гц и на два порядка превосходит ошибку измерения. Следовательно, помимо сдвигов, обусловленных магнитной восприимчивостью

растворенного кислорода (которые должны быть одинаковы для бензола и циклогексана), имеется также парамагнитный сдвиг  $\Delta = 12,0$  Гц, который, как предполагалось вначале, обусловлен взаимодействием бензола с кислородом.

Однако невозможно заранее утверждать, какой из компонентов смеси — бензол или циклогексан — является инертным по отношению к кислороду. Поэтому были определены парамагнитные сдвиги линий ЯМР в спектрах смесей бензола и циклогексана разного состава и проанализированы в двух вариантах: сначала считали, что инертным является циклогексан и парамагнитные сдвиги линий бензола отсчитываются от линии циклогексана (например, для смеси состава  $C_6H_6 : C_6H_{12} = 14 : 1$  сдвиг 12,0 Гц в этом варианте принадлежит бензолу). Во втором варианте считали, что парамагнитный сдвиг испытывает линия циклогексана, а

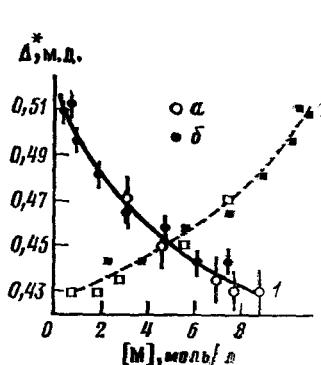


Рис. 3

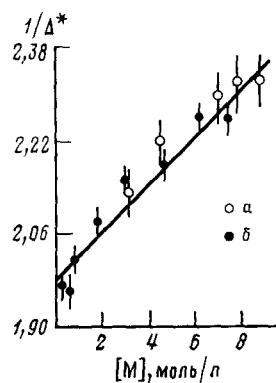


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенных парамагнитных сдвигов  $\Delta^*$ : 1 — сдвиги линий циклогексана относительно линий бензола; 2 — сдвиги линий бензола относительно линий циклогексана при температуре:  $a = 20$ ,  $b = 10^\circ$  [11]

Рис. 4. Зависимость обратной величины приведенного парамагнитного сдвига линии ЯМР циклогексана от концентрации циклогексана в координатах уравнения (11); температура:  $a = 20$ ,  $b = 10^\circ$  [16]

бензол является инертным растворителем и линии ЯМР  $^1\text{H}$  бензола не испытывают парамагнитного сдвига; в этом варианте сдвиг  $\Delta = 12,0$  Гц в указанной смеси отнесен к циклогексану. Парамагнитные сдвиги  $\Delta$  были пересчитаны к приведенным сдвигам  $\Delta^*$ ; необходимые для такого пересчета концентрации кислорода определялись из полных сдвигов линий ЯМР бензола.

Значения приведенных сдвигов  $\Delta^*$  в зависимости от состава смеси показаны на рис. 3; из его анализа можно сделать вывод, с каким из компонентов — с бензолом или циклогексаном — взаимодействует кислород. Если считать, что циклогексан инертен по отношению к кислороду, то сдвиги линий бензола, отсчитанные от линий циклогексана (кривая 2), растут с увеличением концентрации бензола. Эта зависимость не имеет физического смысла, так как при постоянной концентрации кислорода молярная доля комплексов бензола с кислородом должна уменьшаться при увеличении концентрации бензола вследствие того, что происходит разбавление комплексов свободными молекулами бензола. В результате парамагнитный сдвиг линий бензола должен уменьшаться при увеличении концентрации бензола; это предсказание полностью противоречит эксперименту [11].

Напротив, если считать, что по отношению к кислороду инертны молекулы бензола, то концентрационная зависимость сдвигов линий циклогексана, отсчитанных от положения линий бензола, имеет правильный вид: молярная доля комплексов циклогексана и, следовательно, величина сдвигов линий циклогексана уменьшаются при увеличении его кон-

центрации (рис. 3, кривая 1). Более того, концентрационная зависимость парамагнитных сдвигов линий циклогексана подчиняется уравнению (11) (рис. 4); константа равновесия комплексообразования циклогексана с кислородом, вычисленная по уравнению (11), составляет  $1,6 \cdot 10^{-2}$  л/моль, а константа СТВ в комплексе, усредненная по всем протонам лиганда (молекулы циклогексана), имеет положительный знак (линии сдвигаются в слабом поле) и равна  $+0,15$  Э. Если принять, что в комплексе перенос неспаренного электрона от кислорода происходит лишь на один из двенадцати атомов водорода лиганда (по этому атому осуществляется связь между кислородом и лигандом), то константа СТВ на этом атome составляет  $0,15 \cdot 12 = 1,8$  Э, что соответствует плотности неспаренного электрона на  $1s$ -орбитали атома водорода  $\sim 0,36 \cdot 10^{-2}$ . Отметим, что эта плотность имеет положительный знак, т. е. неспаренные электроны от кислорода на атом водорода лиганда передаются по механизму делокализации.

Итак, из анализа концентрационной зависимости парамагнитных сдвигов однозначно и надежно следует, что под влиянием кислорода линии ЯМР циклогексана сдвигаются сильнее, чем линии бензола. Поскольку парамагнитные сдвиги линий циклогексана невелики, то для бензола они еще меньше и в принципе ими можно пренебречь и считать, что линия бензола вообще не испытывает парамагнитного сдвига. В этом приближении бензол можно считать инертным растворителем в том смысле, что его линия в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  почти не испытывает сдвига и ее можно использовать как опорный сигнал для измерения парамагнитных сдвигов линий всех других молекул. Кроме того, отсюда следует, что сдвиг линии бензола обусловлен почти целиком объемной магнитной восприимчивостью растворенного кислорода (в работе [11] даны прямые экспериментальные доказательства этого факта) и может использоваться для измерения его концентрации.

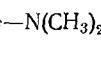
Другой важный результат заключается в том, что взаимодействие кислорода с циклогексаном (как показано далее, и с другими молекулами) происходит в обычном комплексе, а не в столкновительных комплексах; об этом свидетельствует выполнение уравнений (10) и (11) для концентрационной зависимости парамагнитных сдвигов. Такие же зависимости выполняются для парамагнитных сдвигов линий ЯМР протонов  $p$ -дифторбензола в бензоле. Константа равновесия комплексообразования равна 0,25 л/моль, константа СТВ на протонах составляет  $-0,01$  Э.

Отсутствие (или, точнее, пренебрежимо малая величина) парамагнитных сдвигов линий протонного ЯМР бензола, строго говоря, не означает, что бензол инертен по отношению к кислороду и не участвует в комплексообразовании с ним. Отсутствие сдвига может быть следствием того, что бензол образует с кислородом комплексы разного типа (например, по связи  $\text{C}-\text{H}$  и по  $\pi$ -системе), и парамагнитные сдвиги сигналов протонов, индуцируемые в этих комплексах, имеют разные знаки, так что в среднем они достаточно хорошо компенсируются. Чтобы проверить эту гипотезу, был измерен парамагнитный сдвиг линии ЯМР  $^{13}\text{C}$  бензола. В спектре бензола при  $24^\circ\text{C}$  сдвиг  $\Delta(^{13}\text{C})$  составил 0,49 м. д. при концентрации  $\text{O}_2$  (измеренной по сдвигу линии протонного резонанса), равной 0,123 моль/л. Отсюда следует, что приведенный парамагнитный сдвиг  $\Delta(^{13}\text{C})$  составляет  $\sim 4$  м. д., т. е. значительную величину, на порядок превосходящую парамагнитные сдвиги сигналов протонов в циклогексане. Наличие такого сдвига является прямым доказательством комплексообразования бензола с кислородом. Сдвиг направлен в сторону слабого поля; это означает, что в комплексе в  $\pi$ -систему молекулы бензола от кислорода переносится положительная спиновая плотность неспаренного электрона, и механизм такого переноса — прямая делокализация.

Наиболее полные и надежные результаты получены в работах [14, 15], однако парамагнитные сдвиги в них были измерены относительно положения линии ЯМР циклогексана, который в этих работах считался инертным по отношению к кислороду. Учитывая результаты работы [11]

ТАБЛИЦА 2

Парамагнитные сдвиги  $\Delta^*$  линий ЯМР молекул, индуцированные комплексообразованием их с кислородом

Молекула (лиганд)	Группа	$\Delta^*$ , м. д.	Молекула (лиганд)	Группа	$\Delta^*$ , м. д.
Вода (в ацетоне)	OH	-0,52	орт-Ксиол	CH <sub>3</sub>	+0,33
Метанол	OH	-0,32	пара-Ксиол	$\geqslant$ CH	-0,03
»	CH <sub>3</sub>	+0,33	пара-Дифторбензол	CH <sub>3</sub>	+0,34
Этанол	OH	-0,52	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—  —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\geqslant$ CH	-0,18
»	CH <sub>2</sub>	+0,49	Циклогексен	$\geqslant$ CH	-0,14
»	CH <sub>3</sub>	+0,33	»	CH <sub>3</sub>	+0,35
Хлороформ	CH	-0,42	»	$\geqslant$ CH	-0,20
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	-0,32	Циклооктадиен	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	+0,55
Фенилацетилен	$\equiv$ CH	-0,52	»	$\beta$ -CH <sub>2</sub>	+0,40
PhNH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	-0,62	Циклооктатетраен	$\geqslant$ CH	+0,10
Пирролидин	NH	-0,47	»	CH <sub>2</sub>	+0,37
Ацетон	CH <sub>3</sub>	+0,05	Нафталин	$\geqslant$ CH	+0,20
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiOSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+0,02	»	$\alpha$ -CH	+0,07
Циклогексан	CH <sub>3</sub>	+0,43		$\beta$ -CH	-0,43
Гексаметилензол	CH <sub>3</sub>	+0,18			-0,10
PhN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	+0,23			

и вводя поправки на парамагнитный сдвиг линий циклогексана, можно найти теперь истинные парамагнитные сдвиги для этих молекул относительно бензола; отрицательные сдвиги соответствуют смещению линий ЯМР в сильное поле, положительные — в слабое (табл. 2). Обращает на себя внимание различие в знаках и величинах парамагнитных сдвигов. Этот факт является наиболее сильным доказательством того, что парамагнитные сдвиги индуцируются в обычных комплексах молекул с кислородом, а не в столкновительных комплексах, в которых парамагнитные сдвиги индуцируются ван-дер-ваальсовым взаимодействием и должны иметь одинаковый знак для всех ядер независимо от их химической принадлежности.

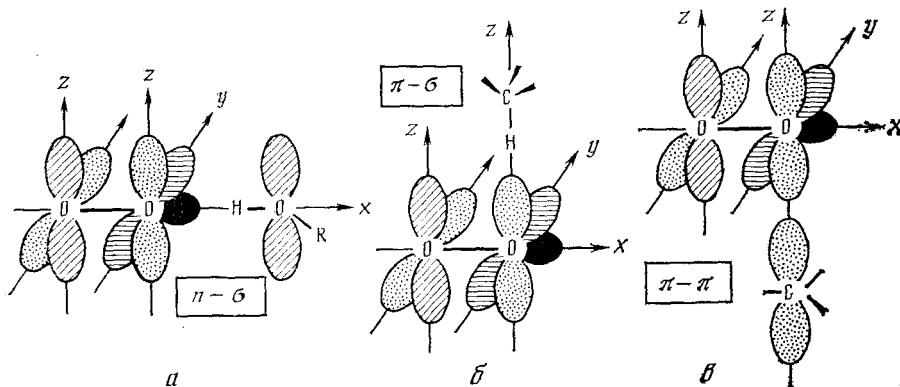
Из данных табл. 2 видно, знаки и величины парамагнитных сдвигов зависят от химической структуры лиганда и подчиняются определенным закономерностям. Линии ЯМР протонов групп OH и NH (в воде, спиртах, анилине, пирролидине), а также группы CH в хлороформе и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> испытывают парамагнитный сдвиг в сильное поле, т. е. в комплексах с кислородом на этих протонах появляется отрицательная спиновая плотность неспаренного электрона. Протоны алифатических групп CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> (в спиртах, циклогексане, гексаметилензоле, диметиланилине, *орт*- и *пара*-ксиоле, тетраметилпарафенилендиамине, циклогексене) обнаруживают парамагнитные сдвиги в слабое поле, т. е. на эти протоны в комплексе с кислородом переносится положительная спиновая плотность неспаренного электрона. Наконец, протоны ароматических колец (в толуоле, *орт*- и *пара*-ксиоле, *пара*-дифторбензоле, нафталине, тетраметилпарафенилендиамине) испытывают парамагнитные сдвиги в сильное поле, что свидетельствует о появлении на них отрицательной спиновой плотности в кислородном комплексе.

Эти закономерности позволяют делать определенные заключения о структуре кислородных комплексов и природе орбиталей, принимающих участие в «стыковке» партнеров в комплексе. Молекулы, содержащие группы OH, NH, а также молекулы CHCl<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> присоединяются к неподеленной паре кислорода связями OH, NH или C—H (рис. 5, a). Это комплексы *n*— $\sigma$ -типа (или комплексы с водородными связями), в которых кислород предоставляет *n*-орбиталь, а лиганд —  $\sigma$ -орбитали связей OH, NH или CH. В таком комплексе отрицательная спиновая плотность на атоме водорода связи, участвующей в комплексообразовании (OH, NH или CH), появляется за счет спиновой поляризации водородной связи неспаренным  $\pi$ -электроном молекулы кислорода. Эти кислородные

комплексы подобны по структуре и электронным взаимодействиям аналогичным комплексам с участием органических радикалов [16, 17].

Алифатические группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  присоединяются  $\sigma$ -связями  $\text{C}-\text{H}$  к  $\pi$ -орбитали кислорода, образуя  $\pi-\sigma$ -комpleксы (рис. 5, б); при этом на атоме водорода лиганда за счет делокализации появляется положительная спиновая плотность (как и в радикальных комплексах такого же типа [17]) и парамагнитный сдвиг в слабое поле (в циклогексане, метильных группах спиртов, аминов, ксилолов, толуола и т. д.) [16].

Ароматические молекулы присоединяются, по-видимому,  $\pi$ -системой к  $\pi$ -орбитали кислорода, образуя  $\pi-\pi$ -комплекс (рис. 5, в); при этом в  $\pi$ -систему лиганда частично переносится неспаренный  $\pi$ -электрон от кислорода, который за счет спиновой поляризации связей  $\text{C}-\text{H}$  индуциру-



ет отрицательную спиновую плотность на  $1s$ -орбиталах атомов водорода ароматического кольца. Именно так можно объяснить отрицательные парамагнитные сдвиги для ароматических протонов в замещенных бензола и в нафталине. В пользу этого свидетельствует также положительный парамагнитный сдвиг (в слабое поле) сигналов ядер  $^{13}\text{C}$  бензола (см. выше), указывающий на появление в  $\pi$ -системе бензола положительного  $\pi$ -электронного спина.

Отметим, однако, что парамагнитные сдвиги линий ароматических протонов малы по абсолютной величине, а для бензола они вообще прецессии. Это означает, что бензол (и, по-видимому, другие ароматические молекулы) образует комплексы двух типов:  $\pi-\pi$ , в которых на протоны попадает отрицательная спиновая плотность, и  $\pi-\sigma$  (как для циклогексана), в которых на протоны попадает положительная спиновая плотность путем прямой делокализации. Почти полная компенсация этих двух вкладов для бензола обеспечивает равенство нулю суммарного парамагнитного сдвига сигнала протонов бензола. В других ароматических молекулах эта компенсация неполная с преобладанием вклада от  $\pi-\pi$ -комплекса и парамагнитным сдвигом в сильное поле.

Компенсация парамагнитных сдвигов от разных комплексов имеет, по-видимому, место и для протонов ацетона и гексаметилдисилоксана, для которых парамагнитные сдвиги очень малы. В этом случае положительный сдвиг от  $\pi-\sigma$ -комплексов компенсируется отрицательным сдвигом от других комплексов (например,  $\pi-\sigma$ ).

Особо следует отметить парамагнитные сдвиги сигналов протонов при двойных связях (циклогексен, циклогексадиен, циклооктатетраен). Эти сдвиги направлены в слабое поле, малы по абсолютной величине и зависят от химической структуры лиганда. По-видимому, и в этих случаях имеет место суммирование двух вкладов: положительного вклада от  $\pi-\sigma$ -комплексов (за счет прямой делокализации спина из  $\pi$ -орбитали

кислорода на  $\sigma$ -связь С—Н, рис. 5, б) и отрицательного вклада от  $\pi$ — $\pi$ -комплексов (делокализация  $\pi$ -электронной плотности от кислорода в  $\pi$ -систему двойной связи с последующей спиновой поляризацией связей С—Н при двойной связи). Здесь имеет место такая же компенсация, как и для ароматических протонов; различие лишь в том, что преобладающий вклад вносит  $\pi$ — $\sigma$ -взаимодействие. В пользу того, что двойные связи участвуют в  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействии и что в  $\pi$ -системе двойных связей есть положительная спиновая плотность неспаренного  $\pi$ -электрона, свидетельствует значительный положительный сдвиг сигналов протонов группы  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> в циклогексене, превосходящий сдвиг протонов группы  $\beta$ -CH<sub>2</sub>. Этот дополнительный положительный сдвиг сигнала  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-протонов возникает за счет прямой делокализации неспаренного  $\pi$ -электрона из двойной связи на  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-группу по механизму сверхсопряжения.

В  $\pi$ -систему фенилацетилена (см. табл. 2) также попадает  $\pi$ -электронная спиновая плотность от кислорода за счет  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействия. Затем она индуцирует путем спиновой поляризации отрицательную спиновую плотность на ацетиленовом протоне, что сопровождается парамагнитным сдвигом линии этого протона в сильное поле.

Концентрационная зависимость парамагнитных сдвигов была исследована в смесях бензола с циклогексаном, *n*-ксилолом, циклооктадиеном, гексаметилдисилоксаном, *n*-дифторбензолом, ацетоном. В большинстве случаев эта зависимость была очень слабой и трудно измеримой; это означает, что комплексы с кислородом слабые, константы устойчивости их при 20°С малы и удовлетворяют условию  $K[M] \ll 1$ , т. е.  $K \leq 10^{-2}$  л/моль; для этих комплексов  $\Delta^* = \Delta_0 K$  (табл. 2). Лишь для циклогексана и *n*-дифторбензола удалось измерить концентрационную зависимость парамагнитного сдвига и определить константу равновесия и константу сверхтонкого взаимодействия в комплексе [11, 16].

Парамагнитные сдвиги для ядер, принадлежащих разным фрагментам одной и той же молекулы, различны (см. табл. 2). Так, в толуоле сдвиги для ароматических и метильных протонов различны не только по величине, но и по знаку. То же самое характерно для метанола, этанола, ксилола, нафталина. Это означает, что разные структурные элементы одной и той же молекулы по-разному взаимодействуют с кислородом. Более того, температурные зависимости сдвигов для разных групп одной и той же молекулы оказываются различными. Так, сдвиги для метильных протонов метанола слабо зависят от температуры, а для гидроксильного протона температурный коэффициент сдвига составляет 0,5 ккал/моль; в толуоле сдвиги для ароматических протонов почти не зависят от температуры, а для метильных протонов они сильно зависят — с температурным коэффициентом 1,7 ккал/моль [15].

Различные температурные зависимости сдвигов для разных функциональных групп одной и той же молекулы означают, что молекулы взаимодействуют с кислородом не как единое целое, а отдельными фрагментами, т. е. взаимодействие имеет специфический, локализованный характер. Более того, оба эти факта — различные сдвиги и их различные температурные зависимости — убедительно доказывают, что преобладающим типом взаимодействия в паре кислород — органическая молекула является равновесное комплексообразование. Парамагнитные сдвиги, индуцированные в столкновительных комплексах, как уже указывалось ранее, должны быть одинаковыми и по величине, и по знаку для всех ядер, и кроме того, они не должны зависеть от температуры.

Важным признаком «распознавания» комплексов и идентификации орбиталей, участвующих в комплексообразовании, является конкуренция двух или более лигандов за орбитали кислорода. Этот признак был сформулирован при анализе структуры радикальных комплексов [18]. Идея его заключается в том, что концентрационные зависимости парамагнитного сдвига сольватирующих молекул зависят от того, присоединяются ли два различных лиганда к одной и той же орбитали кислорода или к различным. В первом случае лиганды конкурируют за свое «место» на данной орбитали кислорода, во втором случае они не конкуриру-

ют и присоединяются независимо, автономно к разным орбиталям. Ясно, что в случае неконкурирующих лигандов присоединение одного лиганда не должно влиять на парамагнитные сдвиги сигнала другого лиганда. Напротив, такое влияние должно существовать для конкурирующих лигандов, стремящихся «сесть» на одну и ту же электронную орбиталь кислорода. Так, из концентрационной зависимости сдвигов циклогексана в присутствии ацетона, воды и тетраметилсилина следует, что циклогексан является более сильным лигандом, чем молекула воды [14]. Молекулы метанола (гидроксильная группа) и  $\text{CCl}_4$  не являются конкурирующими лигандами, т. е. они присоединяются к различным орбиталам кислорода: группа  $\text{OH}$  метанола — к  $n$ -орбитали, а  $\text{CCl}_4$  — к  $\pi$ -орбитали. Конкурирующими лигандами являются диметиланилин (группа  $\text{CH}_3$ ) и  $\text{CCl}_4$  —

ТАБЛИЦА 3  
Парамагнитные сдвиги  $\Delta^*$  (в м. д.) для протонов ( $\text{CCl}_4$ , 25° С) [19]

Молекула	$\geqslant\text{CH}$	$\text{CH}_3$ (или $\text{CH}_2$ )	Молекула	$\geqslant\text{CH}$	$\text{CH}_3$ (или $\text{CH}_2$ )
$\text{Ph}_2\text{Hg}$	-0,47	-	Толуол	-0,07	+0,38
$(\text{PhCH}_2)_2\text{Hg}$	-0,22	-0,12	<i>o</i> -Ксиол	-0,03	+0,33

обе молекулы присоединяются связями  $\text{C}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{Cl}$  к  $\pi$ -орбитали кислорода [14].

Экспериментальные результаты по парамагнитным сдвигам конкурирующих лигандов еще недостаточны, чтобы сделать окончательные выводы о детальной структуре кислородных комплексов. Однако уже можно сделать общее предварительное заключение, что  $\pi$ -орбиталь кислорода более активна в комплексообразовании, чем  $n$ -орбиталь. Это свойство отличает кислородные комплексы от комплексов органических радикалов: в последнем случае  $n$ -орбитали дают более прочные комплексы с органическими молекулами, чем  $\pi$ -орбитали [17]. По-видимому, эта особенность связана с электронной структурой молекулы кислорода, в которой  $n$ -орбитали в  $\pi$ -системе сформированы нечетко и сильно со-пряжены с  $\pi$ -орбиталью одночных электронов, а  $n$ -орбитали  $2s$ -электронов слишком «слабы» для комплексообразования.

Отметим, что для ряда молекул (ацетон, хлороформ, фенилацетилен) наблюдалась также значительные парамагнитные сдвиги линий ЯМР ядер  $^{13}\text{C}$  [14]; это свидетельствует о достаточно сильном перекрывании электронных оболочек партнеров в кислородном комплексе и о далекой делокализации спиновой плотности от кислорода к лиганду. Так, для ацетона ( $^{13}\text{C}$  в группе  $\text{CO}$ ) парамагнитный сдвиг  $\Delta^*$  при концентрациях ацетона 1,5—4,5 моль/л в бензole составлял 0,2—0,5 м. д. [16]. Линии  $^{13}\text{C}$  сдвигались в слабое поле — свидетельство того, что в  $\pi$ -систему ацетона от кислорода переносится частично неспаренный  $\pi$ -электрон. Этот перенос осуществляется, по-видимому, через  $\pi-\pi$ -взаимодействие (как и в комплексе с бензолом).

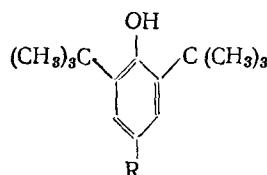
Парамагнитные сдвиги линий ЯМР протонов дифенил- и дibenзилртути в присутствии кислорода были измерены в работе [19] относительно циклогексана. Вводя поправку на сдвиг циклогексана, получаем истинные парамагнитные сдвиги для этих ртутьорганических молекул (табл. 3).

Так как и толуол и ксиол образуют комплексы с кислородом, то очевидно, что фенильная и бензильная группы ртутьорганических молекул также должны присоединяться к кислороду. Однако сильное отличие парамагнитных сдвигов этих двух групп молекул (см. табл. 3) указывает, что комплексообразование с атомом ртути является преобладающим и вносит наибольший вклад в парамагнитные сдвиги для ртутьорганических молекул. Для дibenзилртути измерена также температурная зависимость сдвига; температурный коэффициент составляет  $\sim 1$  ккал/моль [19].

ТАБЛИЦА 4  
Парамагнитные сдвиги  $\Delta^*$  (в м. д.) для протонов фенолов ( $CCl_4$ , 25° С)

R	OH	мета-протоны кольца	R	OH	мета-про- тоны кольца
$C(CH_3)_3$	-0,20	+0,13	$Si(CH_3)_3$	-0,38	+0,05
$CH_3$	-0,12	+0,20	$Ge(CH_3)_3$	-0,64	+0,07
H	-0,14	+0,26	$SiPh_3$	-0,67	—
Cl	-0,25	+0,10	$GePh_3$	-0,97	—
$NO_2$	-0,57	-0,32			

Парамагнитные сдвиги для протонов ряда фенолов (включая элементоорганические) типа



были измерены в работах [20, 21]; исправленные на парамагнитный сдвиг циклогексана, они приведены в табл. 4.

Общим свойством кислородных комплексов этих фенолов является парамагнитный сдвиг линий гидроксильных протонов в сильное поле; это означает, что на гидроксильном протоне в комплексе появляется отрицательная спиновая плотность неспаренного электрона. Очевидно, кислород присоединяется к гидроксильной группе фенола неподеленной парой (комплекс с водородной связью). Кроме того, в  $\pi$ -систему фенильного кольца в комплексе переносится положительная  $\pi$ -электронная спиновая плотность, которая распределается в  $\pi$ -системе кольца таким же образом, как и в ароматических альтернативных радикалах: в орто- и пара- положениях она положительна, в мета- положении — отрицательна. Тогда за счет спиновой поляризации на мета-протонах должны появиться положительная спиновая плотность и парамагнитный сдвиг сигналов ЯМР этих протонов в слабое поле (в согласии с экспериментом, см. табл. 4).

Другим доказательством появления неспаренного  $\pi$ -электрона в фенильном кольце лиганда является парамагнитный сдвиг сигнала метильной группы в пара- положении в спектре фенола с  $R=CH_3$  в слабое поле ( $\Delta^*=+0,61$  м. д.); он возникает за счет делокализации  $\pi$ -электрона из пара- положения фенильного кольца по механизму сверхсопряжения [20].

Неясно, происходит ли перенос неспаренного электрона от кислорода на гидроксильную группу и в  $\pi$ -систему фенильного кольца в одном и том же комплексе или в разных (т. е. в комплексах одного типа — на гидроксильную группу, а в комплексах другого — на  $\pi$ -систему). Бесспорно лишь, что в спектрах элементсодержащих фенолов парамагнитные сдвиги линий имеют аномалии (табл. 4); это означает, что помимо взаимодействия кислорода с гидроксильной группой и фенильным кольцом имеется также прямое и существенное по величине взаимодействие кислорода с атомами элементов. Это заключение справедливо и для других элементоорганических фенолов, исследованных в работе [21].

#### IV. КОМПЛЕКСЫ КИСЛОРОДА С ФТОРООРГАНИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Известно, что фторорганические углеводороды и их производные хорошо растворяют молекулярный кислород и потому используются в качестве его переносчиков в кровезаменителях и при жидкофазном дыхании [22, 23]. Состояние кислорода в этих растворах и причины его аномально высокой растворимости неизвестны. Высказывались гипотезы о том, что фторорганические жидкости обладают особой «пористой» струк-

турой с большим свободным объемом, доступным для кислорода, однако эти гипотезы не имеют каких-либо оснований.

Наиболее вероятно, что кислород во фторорганических жидкостях находится частично в связанном, закомплексованном состоянии. Чтобы проверить эту гипотезу, были исследованы парамагнитные сдвиги линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  в спектрах фторорганических молекул в присутствии растворенного кислорода [24]. Были обнаружены очень большие парамагнитные сдвиги; их концентрационная зависимость подчиняется уравнению (11) (рис. 6), откуда были получены константы равновесия комплексообразования и константы СТВ на ядрах  $^{19}\text{F}$  лигандов (табл. 5). По сравнению с парамагнитными сдвигами линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  сдвиги протонного резонанса молекул 2, 3 и 4 (табл. 5) пренебрежимо малы, т. е. группы  $\text{CH}_2$ ,

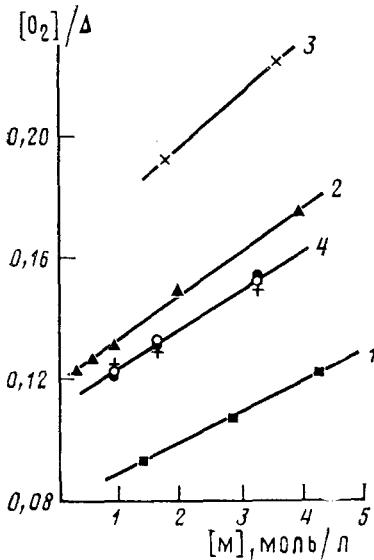


Рис. 6

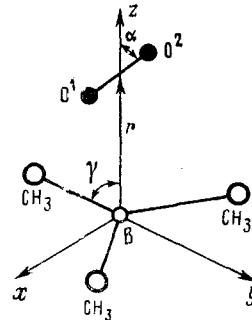


Рис. 7

Рис. 6. Концентрационная зависимость парамагнитных сдвигов линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  в координатах уравнения (11); номера прямых соответствуют номерам соединений в табл. 5 [24]

Рис. 7. Геометрические параметры системы  $\text{O}_2+\text{треметилбор}$  [29]

$\text{CH}_3$  и двойные связи почти не участвуют в комплексообразовании с кислородом; это означает, что взаимодействие кислорода с молекулами локализовано исключительно по атомам фтора. При этом на электронные орбитали атома фтора передается положительная спиновая плотность (сдвиг линий  $^{19}\text{F}$  в слабое поле и константа  $a$  положительна). Положительный знак константы  $a$  означает, что в комплексе осуществляется взаимодействие  $\pi-\pi$ -типа, т. е. присоединение  $\pi$ -орбитали кислорода к неподеленной паре атома фтора. При этом на внутреннюю  $2s$ -оболочку атома фтора переносится от кислорода  $\sim 0,1\%$  неспаренного электрона.

Из концентрационной зависимости сдвигов следует, что передача неспаренного электрона от кислорода к фторорганическому лиганду и парамагнитные сдвиги линий ЯМР  $^{19}\text{F}$  происходят в равновесных комплексах, а не в столкновительных; при этом преобладают однолигандные комплексы со стехиометрией партнеров 1 : 1, т. е. комплексы типа  $\text{M} \cdot \text{O}_2$ .

Константы равновесия  $K$  для разных молекул достаточно велики и мало отличаются между собой; в частности, для групп  $\text{CF}_3$  и  $\text{CF}_2$  молекулы 4 (табл. 5) они почти одинаковы (см. рис. 6). Такое постоянство также свидетельствует о локализации взаимодействия кислорода по атому фтора, при которой строение остальной части молекулы не играет особо важной роли. Таким образом, действительно фторорганические молекулы образуют с молекулярным кислородом достаточно прочные

ТАБЛИЦА 5

Константы равновесия  $K$  и константы СТВ  $a$  для комплексов  $O_2$  с фторорганическими молекулами ( $40^\circ C$ )

№	Молекула	$K$ , л/моль	$a$ , Э
1	$C_6F_6$	$0,13 \pm 0,01$	$+0,49$
2	$(CF_3)_3CCH=CH_2$	$0,12 \pm 0,01$	$+0,36$
3	$(CF_3)_3CCH=CHCH_3$	$0,11 \pm 0,01$	$+0,28$
4	$CF_3CF_2CF_2COO(CH_2)_3CH_3$	$0,12 \pm 0,02$	$+0,37$

комpleксы, в которых происходят перекрывание электронных оболочек партнеров и частичный перенос неспаренных электронов от кислорода к лиганду — фторорганической молекуле.

Для *n*-дифторбензола в бензole по параметрам спектра ЯМР  $^{19}F$  из зависимости  $\Delta^*(^{19}F)$  от концентрации *n*-дифторбензола (уравнение (11)) найдено достаточно надежно  $K=2,4 \cdot 10^{-2}$  л/моль;  $a(^{19}F)=+2,3$  Э. Линия  $^{19}F$  сдвигается в слабое поле, и этот сдвиг обусловлен прямым взаимодействием  $\pi$ -орбитали кислорода с  $n$ -орбиталью атома фтора лиганды [16].

Признаки комплексообразования — парамагнитные сдвиги линий ядер  $^{19}F$  и  $^{13}C$  — обнаружены также для ряда других фторорганических молекул [25, 26]. Отметим, что в этих работах не исследовалась концентрационная зависимость сдвигов, и потому константы СТВ, вычисленные из парамагнитных сдвигов в чистых, неразбавленных фторорганических жидкостях, определены некорректно. По этой причине установленные в работе [26] корреляции между константами СТВ на  $^{19}F$  и растворимостью кислорода ошибочны, а основанные на этих корреляциях заключения о причинах высокой растворимости кислорода необоснованы.

Зная константы равновесия, можно вычислить долю кислорода, связанного в растворе в комплексах [24]. Так, в чистом  $C_6F_6$  при  $40^\circ C$  в комплексах находится 52% всего растворенного кислорода, в чистом соединении № 2 (табл. 5) при тех же условиях — 41%; в соединении № 3 в комплексе с группой  $CF_3$  находится 37% кислорода, а с учетом всех фторсодержащих групп ( $CF_3$  и  $CF_2$ ) — 65%. Отметим, что растворимость кислорода во фторорганических жидкостях в среднем в 1,5—2 раза превосходит растворимость его в протонсодержащих аналогах. Это «избыточное» содержание кислорода во фторорганических соединениях приблизительно соответствует количеству кислорода, включенного в комплекс, т. е. причиной аномальной растворимости кислорода во фторорганических соединениях является его комплексообразование.

## V. КОМПЛЕКСЫ КИСЛОРОДА В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Вопрос о роли комплексов в химических реакциях не имеет однозначного решения; далеко не всегда комплексообразование обеспечивает молекулярную организацию химической реакции, часто комплексообразование пассивирует реагенты и тормозит реакции.

Молекулярный кислород активен в радикально-цепных реакциях, и эта его активность маскирует химическое поведение его комплексов. Поэтому лишь в редких случаях удается выделить вклад химических процессов, в которых обнаруживаются или проявляются комплексы.

Фотохимическое окисление специально очищенного этанола молекулярным кислородом исследовано в [27]. Растворы кислорода в этаноле облучались светом в полосе поглощения, которая появлялась лишь в присутствии кислорода. Она была определена по разности спектров электронного поглощения этанола, насыщенного азотом или кислородом, и приписана комплексам кислорода. Эта полоса лежит в области 2170—2700 Å, а собственное поглощение спирта начинается лишь при  $\lambda < 2200$  Å. При облучении светом с  $\lambda > 2400$  Å, который поглощается только комплексами, происходило поглощение кислорода и образование про-

дуктов окисления. И кинетика расходования кислорода, и состав продуктов были типичны для автокаталитического окисления: наблюдалось ускорение расхода  $O_2$  во времени, выходы перекиси водорода и ацетальдегида (в сравнимых количествах) проходили через максимум, типичный для промежуточных продуктов, а выход уксусной кислоты (конечного продукта) монотонно возрастал и достигал предела.

По-видимому, инициирование окисления происходило за счет поглощения света комплексом кислорода (возможно, с образованием радикалов  $CH_3CH_2\dot{O}$  и  $\dot{H}O_2$  или  $CH_3\dot{C}HO$  и  $\dot{H}O_2$  за счет первичного переноса электрона в возбужденном комплексе с последующим переносом протона). Диспропорционирование радикалов в первичной паре может обеспечить сравнимые выходы  $CH_3CHO$  и  $H_2O_2$  (как наблюдалось в эксперименте [27]). Дальнейший расход этих продуктов нельзя объяснить однозначно. Он может быть связан либо с тем, что окисление является цепным процессом (пусть даже с короткими цепями), либо с тем, что кислород образует также комплексы с  $CH_3CHO$  и  $H_2O_2$ , участвующие в дальнейших фотоиндуцированных превращениях. Экспериментальные данные не позволяют пока получить однозначные ответы, но вывод о том, что комплексы  $O_2$  с органическими молекулами инициируют фотоиндуцированное окисление, вполне надежен.

Закономерности автоокисления элементоорганических соединений также заставляют принять гипотезу об образовании кислородного комплекса как первой стадии окислительного процесса. Наличие этой стадии было обосновано экспериментально для окисления диэтилкадмия [28]; далее кислородный комплекс превращается в элементоорганические пероксидные соединения.

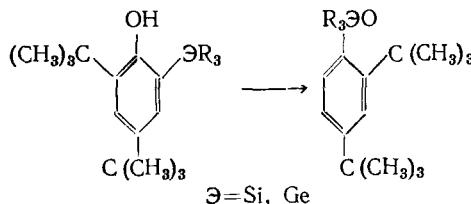
Квантовохимический анализ поведения системы  $O_2 +$  триметилборан в работе [29]. Геометрические параметры системы и ориентация партнеров показаны на рис. 7. При сближении реагентов на расстояние  $r \leq 3,5 \text{ \AA}$  их энергетически выгодные ориентации группируются вблизи оси симметрии  $C_3$ , молекулы триметилборана, т. е. кислород стремится «прилипнуть» к атому бора. При движении молекулы  $O_2$  вдоль оси  $z$  на поверхности потенциальной энергии имеется локальный минимум, соответствующий промежуточному комплексу в триплетном состоянии (комплекс А); координаты его  $r = 2,25 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 100^\circ$ ,  $\alpha = 0$ . Далее он перестраивается в другой комплекс с координатами  $r = 1,65 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 102^\circ$ ,  $\alpha = 90^\circ$  в триплетном состоянии (комплекс Б).

Для синглетного состояния системы имеется один минимум на потенциальной поверхности (координаты его  $r = 1,60 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 102^\circ$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ), причем переход комплекса Б в этот минимум почти не требует изменения энергии и сопровождается перераспределением электронной плотности.

При движении по координате реакции происходит перенос электронной плотности с молекулы  $O_2$  к партнеру, прочность связи  $O-O$  в молекуле  $O_2$  уменьшается (в основном за счет разрыхления  $\pi$ -связи), а образующаяся связь  $B\ldots O_2$  имеет  $\sigma$ -характер. Одна из связей  $B-CH_3$  ослабляется и кислород внедряется с образованием  $(CH_3)_2BOOCCH_3$ . Предполагается, что таким путем происходит образование первичных пероксидов, последующий распад которых инициирует цепное окисление металлоорганики.

В комплексах  $O_2$  с бензолом, пирролом и анилином также теоретически предсказан минимум на поверхности потенциальной энергии, когда  $O_2$  располагается над плоскостью молекул, причем глубина минимума не зависит от взаимной ориентации партнеров, равновесное расстояние в минимуме составляет  $\sim 3 \text{ \AA}$ , а заряд переносится от ароматической молекулы к  $O_2$  [30]. Трудно сказать что-либо определенное о надежности этих результатов.

Наконец, следует отметить влияние кислорода на изомеризацию элементоорганических фенолов [8]. В отсутствие кислорода экранированные фенолы (см. табл. 1) устойчивы, однако в присутствии  $O_2$  они перегруппировываются в эфиры, например:



При этом не обнаруживается продуктов окисления; это заставляет считать, что перегруппировка происходит в комплексе молекулярного  $\text{O}_2$  с фенолом. Найдена даже корреляция между устойчивостью фенолов к перегруппировке и константами  $K$  комплексообразования, измеренными по тушению люминесценции (табл. 1): чем больше значение  $K$ , тем легче фенол подвергается перегруппировке.

Вероятно, комплексообразование кислорода имеет существенное значение при инициировании окислительных процессов, особенно в атмосфере (в частности, при разрушении фреонов). Не исключено также участие комплексов в актах присоединения кислорода к радикалам в реакциях продолжения кинетических цепей.

\* \* \*

Ряд спектроскопических признаков (снятие спиновых запретов, появление новых полос поглощения, тушение возбужденных состояний) свидетельствует о комплексообразовании молекулярного кислорода с органическими молекулами. Однако наиболее надежными признаками и доказательствами комплексообразования являются парамагнитные сдвиги линий ЯМР и их температурные и концентрационные зависимости. Они однозначно указывают, что образование нормальных, равновесных комплексов является основным и наиболее «сильным» межмолекулярным взаимодействием в паре кислород — органическая молекула. Оно сопровождается объединением электронных оболочек партнеров и частичной передачей неспаренных электронов от кислорода к лиганду. Для ряда органических молекул определены константы равновесия и величина перенесенной спиновой плотности, а для некоторых оценена даже энергия.

В комплексообразовании принимают участие  $n$ -орбитали кислорода (они дают комплексы  $n-\sigma$ -типа) и  $\pi$ -орбитали (комpleксы типа  $\pi-\sigma$ ,  $\pi-n$  и  $\pi-\pi$ ), причем  $\pi$ -комплексы являются преобладающими.

Выше был рассмотрен ряд примеров, свидетельствующих об участии кислородных комплексов в химических реакциях. Однако можно полагать, что значение их в химии гораздо шире. Через  $\pi-\pi$ -комплексы происходит, по-видимому, окисление полисопряженных ароматических молекул до эндоперекисей, окисление полиеновых углеводородов ( $\beta$ -каротин, ретиналь, витамин А) и полимеров (полиацетилен). Кислородные  $\pi-\sigma$ -комплексы лежат на координате реакции  $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R} + \text{HO}_2$ , которая обеспечивает начальное зарождение цепей в процессах цепного окисления. Роль их важна также в фотоинициировании окислительных процессов за счет того, что комплексы обладают собственным оптическим поглощением. Особенно существенны эти процессы в химии атмосферы в связи с угрозой разрушения озона слоя фреонами. Комplexообразование фреонов с кислородом и фотодиссоциация комплексов могут оказаться важными элементами механизма разрушения фреонов в атмосфере и их необходимо учитывать при моделировании химико-экологических явлений.

Мало сомнений в том, что именно в комплексах индуцируются элементарные фотофизические процессы кислородного тушения возбужденных состояний и сенсибилизации (дезактивация, передача энергии, снятие спиновых запретов, изменение спиновой мультиплетности) и что обменно-резонансные механизмы этих процессов реализуются именно в комплексах.

Конечно, комплексообразование молекулярного кислорода еще слабо исследовано; мало сведений о структуре и динамике комплексов, о их реакционной способности и их роли в химических реакциях кислорода. Это относится особенно к комплексам кислорода с элементоорганическими молекулами, среди которых особое место принадлежит фторорганическим кислородным комплексам. Многое остается неясным и противоречивым в комплексообразовании кислорода с ароматическими молекулами и в способах «стыковки» партнеров в комплексе.

Необходимо, однако, отметить значительный прогресс, достигнутый в этой области за последние 3—5 лет; до этого времени о комплексах кислорода вообще не было известно ничего определенного (кроме некоторых предположений и догадок). Этот прогресс обусловлен развитием новых идей и подходов (в частности, применением ядерного магнитного резонанса) к решению проблем комплексообразования. Очевидно, что развитые идеи и подходы можно использовать также для исследования комплексов кислорода с неорганическими молекулами, для решения проблем активации кислорода, для поисков и создания переносчиков молекулярного кислорода и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Evans D.* Nature, 1956, v. 178, p. 534.
2. *Evans D.* J. Chem. Soc., 1957, p. 1351.
3. *Мак Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972.
4. *Lipsicas M., Siegel M., Piotr J. J. Magn. Res.*, 1976, v. 22, p. 303.
5. *Шабанов А. В., Кузнецов В. А., Егорочкин А. Н., Жильцов С. Ф., Разуваев Г. А.* Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 617.
6. *Razuaev G., Egorochkin A., Kuznetsov V., Shabanov A.* J. Organomet. Chem., 1978, v. 148, p. 147.
7. *Razuaev G., Shabanov A., Egorochkin A., Kuznetsov V., Zhiltsov S.* J. Organomet. Chem., 1980, v. 202, p. 363.
8. *Разуваев Г. А., Олейник Э. П., Князева И. Л., Кузнецов В. А., Шабанов А. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 634.
9. *Шабанов А. В., Разуваев Г. А., Егорочкин А. Н.* Докл. АН СССР, 1979, т. 249, с. 624.
10. *Goddard W., Dunning T. (Jr.)*. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4632.
11. *Бучаченко А. Л., Покровская М. Ю.* Химическая физика, 1985, т. 4, с. 210.
12. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1. М.: Мир, 1968.
13. *Polak M., Navon G.* J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1747.
14. *Кармилов А. Ю.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т химич. физики АН СССР, 1979.
15. *Кармилов А. Ю., Сысоева Н. А., Бучаченко А. Л.* Ж. структ. химии, 1977, т. 18, с. 817.
16. *Бучаченко А. Л., Покровская М. Ю.* Химическая физика, 1985, т. 4, с. 219.
17. *Бучаченко А. Л.* Комpleксы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984.
18. *Sysoeva N., Karmilov A., Buchachenko A.* Chem. Phys., 1975, v. 15, p. 313.
19. *Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кармилов А. Ю., Бучаченко А. Л.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2409.
20. *Кармилов А. Ю., Бучаченко А. Л.* Там же, 1983, с. 1197.
21. *Разуваев Г. А., Кармилов А. Ю., Олейник Э. П., Бучаченко А. Л.* Докл. АН СССР, 1983, т. 275, с. 391.
22. Перфторуглероды в биологии и медицине. Материалы Всесоюзного совещания. Отв. ред. И. Л. Кнуниянц, Ф. Ф. Белоярцев. Пущино, Институт биофизики АН СССР, 1980.
23. *Andjus R., Suhara K., Sloviter H.* J. Appl. Physiol., 1967, v. 22, p. 1033.
24. *Бучаченко А. Л., Покровская М. Ю.* Известия АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2677.
25. *Hamza M., Serratrice G., Stébé M.* J. Magn. Res., 1981, vol. 42, p. 227.
26. *Hamza M., Serratrice G., Stébé M., Delpuech J. J.* Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 3733.
27. *Гурджисян Л. М., Кадия О. Л., Лебедев О. Л.* Ж. прикл. спектр., 1976, т. 25, с. 319.
28. *Razuaev G., Alexandrov Y., Figurova G.* J. Organomet. Chem., 1973, v. 57, p. 71.
29. *Кокорев В. Н.* Дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. Горький: Горьковский гос. ун-т, 1982.
30. *Dharamsi A., Tulip J.* Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 224.

Институт химической физики АН СССР,  
Москва