

¹Б.К. КУСПАНОВА, ²Р. НАСИРОВ

(¹Атырауский институт нефти и газа
²Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова)

ИОННЫЕ ПАРЫ АНИОН-РАДИКАЛОВ П-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

Аннотация

Методом ЭПР было установлено, что анион-радикалы пара-нитрохлорбензола наблюдаются явления альтернирования ширины линий сверхтонких компонентов от катиона калия.

Ключевые слова: Ионы, пары, анион-радикалы, нитрохлорбензол, спектр, протон, компоненты, электрон, ядро.

Кілт сөздер: ион, жұп, анион-радикал, нитрохлорбензол, спектр, протон, компонент, электрон, ядро.

Keywords: Ions, steam, anion-radikal, nitrochlorbenzol spectrum, proton, components, electron, kernel.

Исследуя спектр ЭПР натриевого кетила бензофенона, Адам и Вейссман [1] обнаружили, что в спектре каждая протонная компонента сверхтонкой структуры дополнительно расщепляется за счет взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{32}Na , имеющим спин $I_{\text{Na}} = 3/2$. Этот результат явился первым физическим доказательством существования ионных пар. Позднее Асертон и Вейссман [2] обнаружили, что в спектре натрий нафталина наряду с линиями сверхтонкого взаимодействия с катионом наблюдаются нерасщепленные линии, которые были признаком свободных ионов $\text{C}_{10}\text{H}_8^{\cdot-}$. Однако измерение электропроводности этих растворов показало [3,4], что концентрация свободных ионов слишком мала, чтобы объяснить наблюдаемую интенсивность линий в спектре. Поэтому нерасщепленные линии были отнесены к ионным парам, разделенным молекулами растворителя.

Кондуктометрические изменения Шварца [5], Петрова и Шатенштейна [4] подтвердили высокую степень ассоциации ионов в эфирных растворах. По их данным константы диссоциации имеют значения порядка $10^{-6} - 10^{-8}$ моль/л.

При образовании ионных пар имеет место перекрывание молекулярной орбитали неспаренного π -электрона в анион-радикале и орбиталей противоиона, в результате спиновая плотность неспаренного электрона передается на вакантную s-орбиталь катиона щелочного металла. Появление незначительной спиновой плотности на ядре катиона щелочного металла приводит к появлению малых констант СТВ a_M [6]. В соответствии с такой зависимостью спиновую заселенность на катионе можно рассчитать по уравнению

$$a_M = Q_M \rho_M,$$

где $M = {}^6\text{Li}, {}^7\text{Li}, {}^{23}\text{Na}, {}^{39}\text{K}$. Для коэффициента пропорциональности Q_M используются значения a_M , измеренные из спектров ЭПР атомов соответствующих металлов [7].

Изучение межмолекулярных обменных реакций показало, что большое различие в реакционной способности ионных пар и свободных анион-радикалов позволяет спектроскопически различать эти частицы. Чанг и Джонсон [8] обнаружили, что в ДМЭ и ТГФ при высоких концентрациях нафталина спектр ЭПР АР нафталина выглядит в виде двух налагающихся синглетов: узкого (1 Гс) и широкого (13-15 Гс). Эти сигналы были отнесены соответственно к свободным ионам и ионным парам.

Для правильного описания этих сигналов и сопоставления с соответствующими частицами необходимо сравнивать концентрации этих частиц с вычисленными концентрациями на основе констант диссоциации, измеренными кондуктометрическим

способом. Солодовников и Насиров [9]. изучили зависимость концентрации парамагнитных частиц, отвечающих узкому сигналу, от концентрации частиц, отвечающих широкому сигналу.

Определяя концентрацию свободных анион-радикалов и ионных пар по интенсивности соответствующих сигналов ЭПР, вычислили константы диссоциации ($K_{\text{дисс}}$) аддуктов. Представлены константы диссоциации калий-нафталина и энергии активации обмена между ионными парами и нафталином $E_{\text{акт}}^{(2)}$ в тетрагидрофуране, 1,2-диметоксиэтаноле и их смесях. Вычисленные константы примерно на порядок меньше констант диссоциации полученных при помощи измерения электропроводности [3,4]. Однако, учитывая большие ошибки заложенные в обоих методах определения констант диссоциации, такое различие вполне допустимо.

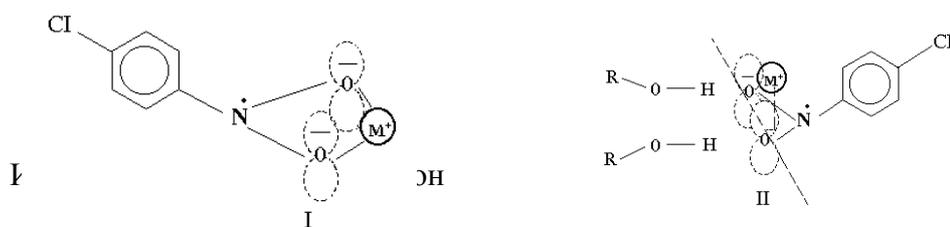
Наибольший вклад в развитии нового подхода к изучению реакционной способности слабых электролитов, несомненно, принадлежит Шварцу [5]. В его монографии "Анионная полимеризация" собран большой экспериментальный материал по строению и термодинамике ионных пар, приведены классические кинетические опыты по анионной полимеризации виниловых мономеров, показывающие исключительную прогрессивность этой концепции. Ими не только показано, что ионные пары существуют в виде индивидуальных химических образований, но и показано, что они, в зависимости от строения, обладают различной реакционной способностью.

Исследование спектра ЭПР АР п-нитрохлорбензола показывает возможность изучения динамики ионных пар. Анион радикалы получали двумя способами: в спирте – за счет фотопереноса электрона с соответствующего алкоголята, в эфирах – восстановлением щелочными металлами.

Спектр ЭПР характеризуется взаимодействием неспаренного электрона с ядрами ^{14}N , ^1H и ^{39}K [10]. Как видно из рис. 1, сверхтонкая структура спектра ЭПР АР паранитрохлорбензола состоит из $3 \times 3 \times 3 \times 4 = 108$ линий, что может быть объяснено взаимодействием неспаренного электрона с ядрами азота ($I = 1$), $a_{\text{N}} = 9,95$ Гс, двумя парами эквивалентных ортопротонов ($I = 1/2$), $a_{\text{H}} = 3,60$ Гс и двумя метапротонов $a_{\text{H}} = 120$ Гс. При температуре 30°C спектре ЭПР от калия ($I = 3/2$) каждая линия расщепляется на 4 линии (рис-1А).

В спектре АР *n* – нитрохлорбензола в метаноле и эталоне наблюдается явление альтернирования ширины линий сверхтонких компонент от катиона калия. При более высоких температурах ($0-30^\circ$) в спектре отчетливо видны четыре компонента СТС от ядра калия (рис. 1А). Понижение температуры приводит к уширению крайних компонент квадруплета и превращению его в дублет (рис.1Б). Изменения полностью обратимы. Это означает, что изменения в спектрах не связаны с химическими превращениями.

Причина такого альтернирования, как принято считать, состоит в переходах между двумя типами ионных пар с различными величинами расщепления на катионах металла. Для ионных пар АР, содержащих функциональные группы в спиртах, имеется представление [11], что такой переход состоит в перемещении катиона из плоскости молекулы (I) в область, расположенную над функциональной группой (II).



а связывают с вытеснением его протонами спирта. Замедление такого процесса при понижении температуры приводит к уширению крайних компонент. Частоты переходов, определяемые из таких уширений, лежат обычно в пределах $10^7 - 10^8 \text{ c}^{-1}$.

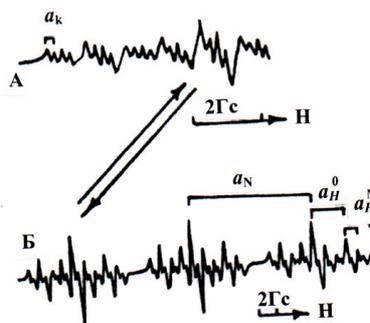


Рисунок 1 – Расщепление от катиона калия
($1=3/2$)

в спекте ЭПР анион-радикала $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{\ominus}$
 K^+ в этаноле: А – при $+30^\circ$; Б – при -10°

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Adam F.O., Weissman S.I. J.Am.Chem.Soc., 80, 1518. 1958.
- 2 Atherton N.M., Weissman S.I. J.Amer. Soc., 83, 1330. 1961.
- 3 Nicholls D., Sutphen C and Szwarc M. J.Phys. Chem., 72, 1021. 1968.
- 4 Петров Э.С., Белоусова М.И., Шатенштейн А.И. Реакционная способность органических соединений. 3. 316. 1965.
- 5 Шварц М. Анионная полимеризация, (пер. с англ.) М. Изд. Мир.. 669с. 1971
- 6 Гертсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения (пер.с. англ.) М.: Изд. Мир. 1973. 215с.
- 7 Jones R., Howard J.A., Joly H.A., Edwards P.P., Singer R.J. Magnetic resonance in chemistry. 33, 106. 1995.
- 8 Chang R., Johnson S. J.Amer. Chem.Soc., 88, 2338. 1966.
- 9 Солодовников С.П., Насиров Р. Изв.АН СССР, сер.хим., 2, 450. 1971.
- 10 Насиров Р., Солодовников С.П., Кабачник М.И.// Изв. АН СССР. сер.хим.8.1746. 1975
- 11 Nakamura K., Wohlg B.F., and Hirota N.// J.Amer. Chem.Soc., 95. 6919. 1973.

REFERENCES

- 1 Adam F.O., Weissman S.I. J.Am.Chem.Soc., 80, 1518. 1958.
- 2 Atherton N.M., Weissman S.I. J.Amer. Soc., 83, 1330. 1961.

- 3 Nicholls D., Sutphen C and Szwarc M. J.Phys. Chem., 72, 1021. 1968.
- 4 Petrov E.S., Belousova M.I., Shatenshtein A.I. Reakcionnaya sposobnost organicheskikh soedinenii. 3. 316. 1965.
- 5 Shvarc M. Anionnaya polimerizacia (angl.) M.: Izd. Mir. 669s. 1971
- 6 Gerson F. Spektroskopija EPR bysokogo razresheniya (angl). M.: Izd. Mir. 1973. 215 s.
- 7 Jones R., Howard J.A., Joly H.A., Edwards P.P., Sinqer R.J. Magnetic resonance in chemistry. 33, 106. 1995.
- 8 Chang R., Johnson S. J.Amer. Chem.Soc., 88, 2338. 1966.
- 9 Solodovnikov S.P., Nasirov R. // Izv. AN SSSS. Ser. Chim., 2, 450. 1971.
- 10 Nasirov R., Solodovnikov S.P., Kabachnik M.I. // Izv. AN SSSS. Ser. Chim..8.1746. 1975
- 11 Nakamura K., Wohg B.F., and Hirota N.// J.Amer. Chem.Soc., 95. 6919. 1973.

Резюме

Б.К. Құспанова, Р. Насиров

(¹Атырау мұнай және газ институты;

² Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ.)

П-НИТРОХЛОРБЕНЗОЛДЫҢ АНИОН-РАДИКАЛЫНЫҢ ИОНДЫҚ ЖҰБЫ

Электрондық парамагниттік резонанс әдісімен нитрохлорбензол жұбының анион-радикалының калий катионының өте жіңішке компоненті көлденең сызығымен алмасу құбылыстары байқалған.

Кілт сөздер: ион, жұп, анион-радикал, нитрохлорбензол, спектр, протон, компонент, электрон, ядро.

Summary

B.K.Kuspanova, R.Nasirov

(¹Atyrau oil and gas institute; ²Atyrau the state university of. H.Dosmukhamedova)

IONIC PAIRS OF ANION-RADIKAL P-NITROHLORBENZOL

It was set by the method of EPR, that anion-radikal para-nitrochlorbenzol is observed the phenomena of alternation of linewidth of tophthin components from cation of potassium.

Keywords: Ions, steam, anion-radikal, nitrochlorbenzol spectrum, proton, components, electron, kernel.

Поступила 03.12.2012 г.