

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА С ТРЕМЯ РАЗЛИЧНЫМИ ГРУППАМИ ПРОТОНОВ (учебно-научный эксперимент)

Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова

Рассмотрим сверхтонкую структуру, возникающую при взаимодействии неспаренного электрона в радикале с тремя группами неэквивалентных протонов. В этом случае число линий, ожидаемое в спектре определяется произведением чисел, ожидаемых для каждой совокупности:

$$N = (2n_1 \cdot I + 1) \cdot (2n_2 \cdot I + 1) \cdot (2n_3 \cdot I + 1),$$

где I – ядерный спин протона, а n_1, n_2, n_3 обозначают числа протонов, принадлежащих каждой такой группе. Здесь в каждую группу входят протоны с одинаковыми константами a_H .

Анион-радикал дифенила. Рассмотрим анион-радикал бифенила. Анион-радикал бифенила представляет собой пример радикала с тремя группами эквивалентных по симметрии протонов (рис. 1). Спектр состоит из девяти равно удаленных квинтетов [1]. Теоретически ожидаемое число линий СТС в спектре должно быть: $N = 3 \cdot 5 \cdot 5 = 75$ линий, ясно, что некоторые линии будут накладываться одна на другую (рис. 2). Разрешенная структура квинтета свидетельствует о том, что константа расщепления (0,39 э) одной из групп четырех эквивалентных протонов сильно отличается от других констант. Примем, что расщепление для четырех эквивалентных протонов равно половине расщепления для двух эквивалентных протонов π -протонов. Используя константы сверхтонкого расщепления $a_H^4 = 5,40$, $a_H^2 = 2,70$ и $a_H^3 = 0,39$ э, получим реконструированный спектр, который хорошо согласуется со спектром на рис. 1.

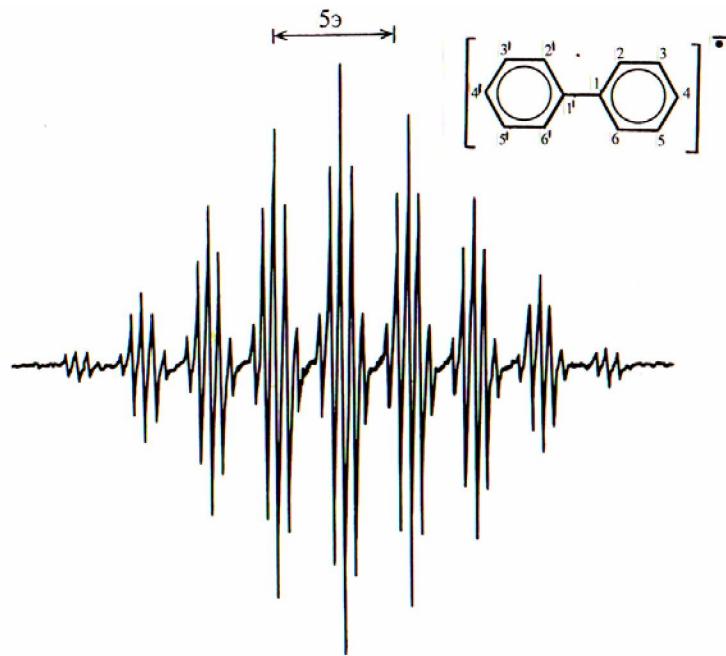


Рис. 1. Спектр ЭПР анион-радикала бифенила

Отнесение самой большой константы взаимодействия $a_H^4 = 5,40$ э к протонам $4,4'$ (значение плотности 0,159) вытекает вычисленные по методу Хюккеля значение плотности неспаренного электрона в анион-радикале бифенила. Далее каждая триплетное линия в результате взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными протонами $2,2',6,6'$ расщепляется как на рис. 2а. В результате наблюдается в спектре девяти групп линий распределением интенсив-

ностей 1:4:8:12:14:12:8:4:1 ($a_H^2 = 2,70 \text{ э}$). Наконец каждая квинтиплетная линия расщепляется на пяти линий в результате взаимодействия неспаренного электрона с протонами в положениях 3,3', 5,5' (0,019); $a_H^3 = 0,39 \text{ э}$.

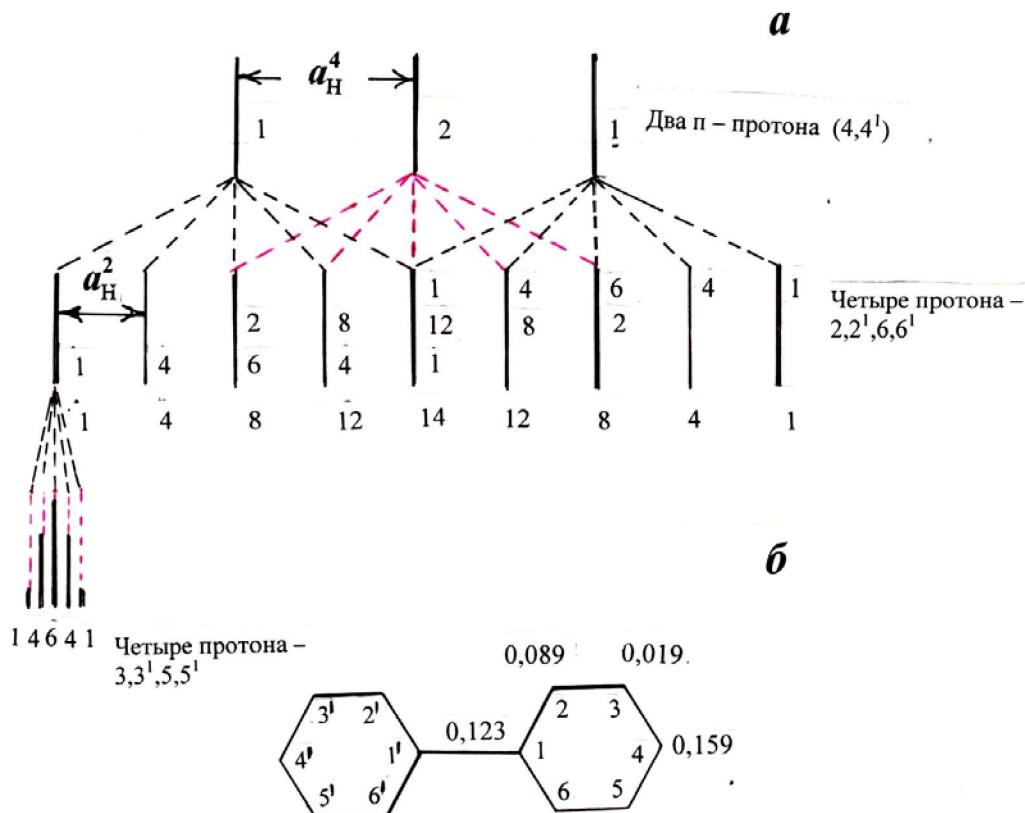
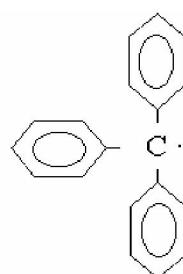


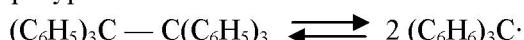
Рис. 2. а – Теоретический спектр анион-радикала бифенила (цифры показывают степень вырождения энергетических уровней); б – распределение плотности неспаренного электрона

Трифенилметильный свободный радикал. Простейшим примером короткоживущего радикала является метильный радикал $\cdot\text{CH}_3$.

Если в метильном радикале атомы водорода заменить фенильными радикалами, то образуется так называемый стабильный трифенилметильный свободный радикал:



Введение в структуру заместителей существенно увеличивает степень делокализации неспаренного электрона по всей молекуле, что приводит к резкому увеличению стабильности радикала. Современная химия свободных радикалов берет свое начало от этого радикала, так как этот радикал является первым стабильным органическим радикалом, который был обнаружен в 1900 г. М. Гомбергом [2] с помощью криоскопического метода при растворении гексафенилэтана в бензole при комнатной температуре:



Трифенилметильный свободный радикал также имеет три группы протонов (рис. 3). Если учесть все орто-, мета- и пара-протоны в трех кольцах трифенилметила, то следует ожидать появления в спектре ЭПР 196 линий ($7 \cdot 7 \cdot 4$). Чеснут и Слоун (1960) обнаружили в спектре ЭПР трифенилметила в растворе в толуоле с концентрацией 10^{-3} моль/л по крайней мере 100 линий.

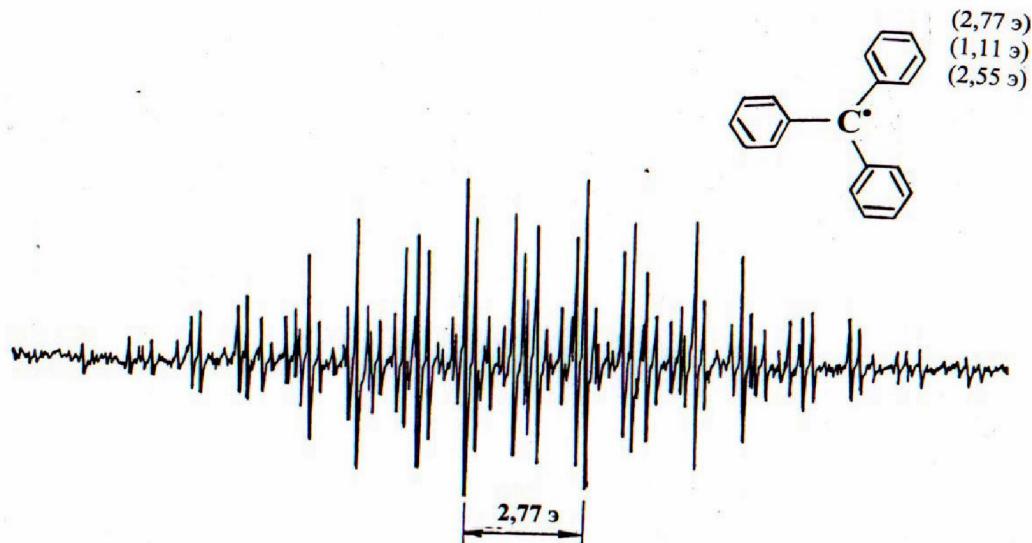


Рис. 3. Спектр ЭПР трифенилметильного радикала в толуоле [3]

На основании теоретических расчетов константу сверхтонкого расщепления, равную 2,77 Г, можно с уверенностью отнести к пара-протонам; константы, равные 2,55 и 1,11 Г, должны соответствовать орто- и мета-протонам.

При восстановлении трифенилметана в 1,2-диметоксиэтане (ДМЭ), ТГФ и в их смесях с диэтиловым эфиrom (ДЭЭ), калием, натрием или их сплавом образуются нестабильные анион-радикалы, чьи спектры были изучены в температурном интервале от -60 до -140° . Выше -60° анион-радикалы исчезают, а при больших концентрациях ТФМ при повышении температуры замечалось образование анион-радикала дифенила [4].

Очень интересно спектры свободного трифенилметильного радикала сравнивать со спектром анион-радикала трифенилметана, где внесение температуры и добавок диэтилового эфира свидетельствуют о том, что механизм делокализации неспаренного электрона имеет динамический характер [4].

Анион-радикал пирена. Хойтинг, Таунсенд и Вейссман [5] получили хорошо разрешенный спектр ЭПР анион-радикала пирена, состоящий из 75 пирена (рис. 4).

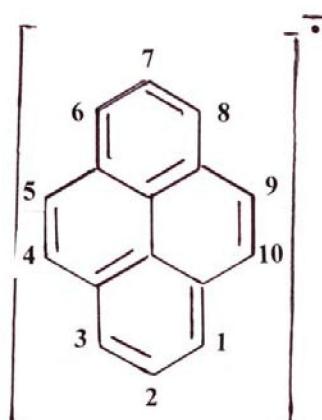


Рис. 4. Нумерация атомов в анион-радикале пирена

Экспериментальные значения констант взаимодействия, равные $a_1 = 4,75$, $a_2 = 2,08$ и $a_3 = 1,09$ Гс, были отнесены соответственно к протонам типа 1, 4 и 2 (рис. 5).

Анион-радикал пирена представляет собой пример радикала с тремя группами эквивалентных по симметрии протонов. Отнесение самой большой константы взаимодействия $a_1 = 4,75$ Гс к протонам 1,3,6,8 вытекает вычисленные по методу Хюккеля значение плотности неспаренного электрона в анион-радикале пирена. Наблюдается квинтиплет с распределением интенсивностей 1:4:6:4:1 от протонов 1,3,6,8. Далее каждая квинтиплетная линия в результате взаимодействия неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными протонами 4,5,9,10 расщепляется на пять линий $a_2 = 2,08$ Гс. Наконец, каждая квинтиплетная линия расщепляется на три линии в результате взаимодействия неспаренного электрона с протонами в положениях 2 и 7; $a_3 = 1,09$ Гс.

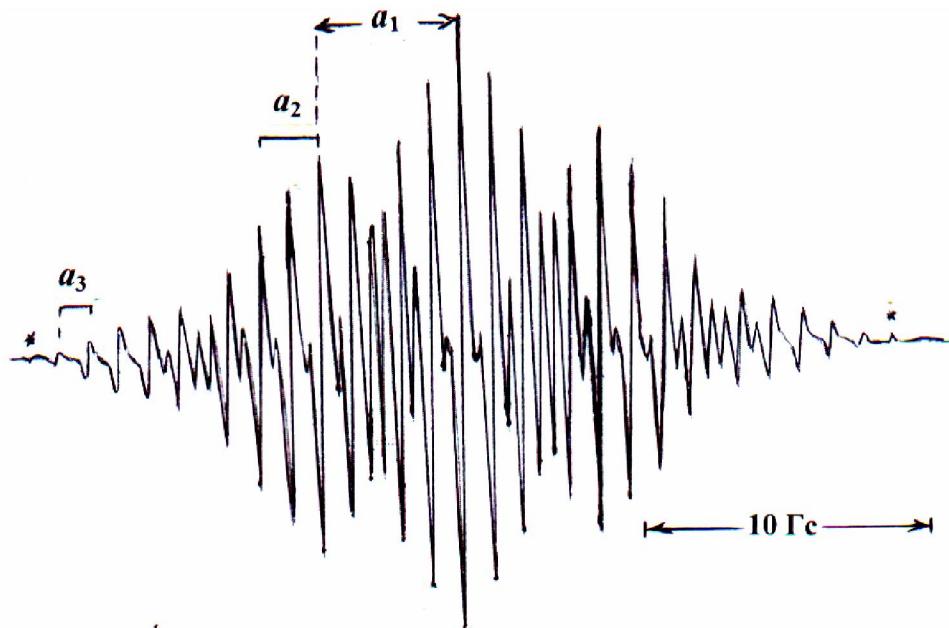


Рис. 5. Спектр ЭПР анион-радикала пирена. Крайние линии отмечены звездочками

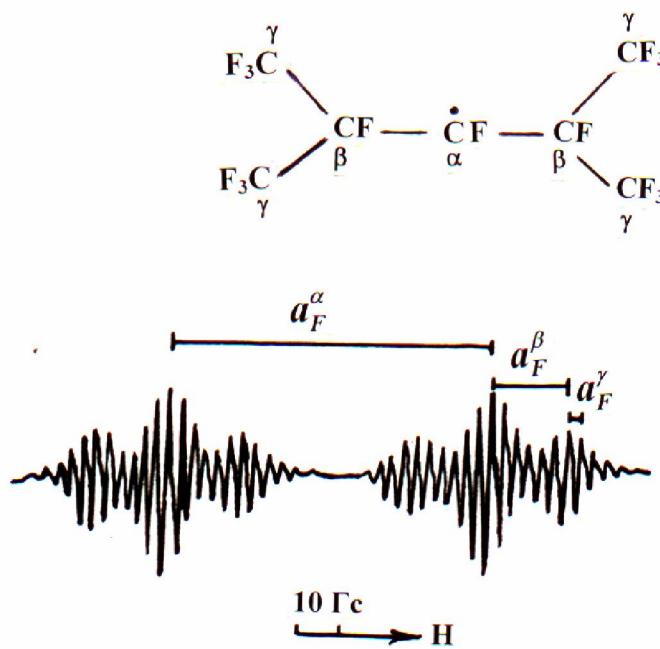
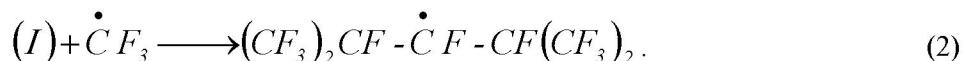
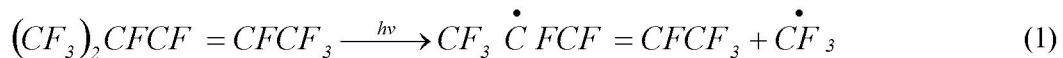


Рис. 6. Спектр ЭПР радикала перфторуглеродного радикала

Перфторуглеродный радикал. Рассмотрим более сложный случай, когда неспаренный электрон взаимодействует с тремя различными совокупностями атомов ^{19}F . На рис 6. приведен спектр ЭПР перфторуглеродного радикала (2), образующегося при фотолизе перфтор-4-метилпентана-2 [6] по схеме:



Радикал (2) характеризуется следующими константами СТВ: $a_F^\alpha = 64,5 \text{ Гс}$; $a_F^\beta (2F) = 14,8 \text{ Гс}$;

$a_F^\gamma(12F) = 2,5\text{Гс}$. Число линий поглощения, ожидаемое в спектре ЭПР для трех совокупностей атомов ^{19}F дается выражением $(2n_\alpha I + 1)(2n_\beta I + 1)(2n_\gamma I + 1) = 78$, но некоторые линии, возникающие за счет взаимодействия неспаренного электрона с γ -атомами ^{19}F , совпадают друг с другом, благодаря чему их число значительно уменьшится.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 De Boer E., Weissman S.I. // J. Am. Chem. Soc. – 1958. **80**. 4549.
- 2 Gomberg M. Triphenylmethan Radical in solution // J. Am. Chem. Soc. – 1900. – V. 22. – P. 757.
- 3 Chesnut D.B., Sloan G. // J. Chem. Phys. – 1960. – **33**. – P. 637.
- 4 Насиров Р., Прокофьев А.И., Соловьев С.П., Кабачник М.И. Анион-радикал трифенилметана // Изв. АН СССР. Сер. химич. – 1973. – № 9. – С. 1981.
- 5 Hoijtink G.J., Townsend J., Weissman S.I. // J. Chem. Phys. – 1961. – **34**. – 507.
- 6 Туманский Б.Л., Соловьев С.П., Бубнов Н.Н., Постовой С., Зейфман Ю.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1989. – **8**. – 1929.

R. Nasirov

ДАРА ЭЛЕКТРОННЫҢ УШ ТҮРЛІ ТОП ПРОТОНДАРЫМЕН ӘСЕРЛЕСУІ (оку-ғылыми тәжірибе)

Дифенил, пирен анион-радикалдарының және үшфенилметилді еркін радикалдары жағдайында дара электронның уш түрлі топ протондарымен, ал перфторкөміртегі еркін радикалында дара электронның уш түрлі топ фтор атомдары жағдайында магниттік әсерлесуі ЭПР-радиоспектрометрі көмегімен зерттелді. Бұлардың ішінде үшфенилметилді еркін радикалдан ерекше тоқталып, оның негізінде 1900 жылдан бері еркін радикалдар химиясы дамып келе жатқаны сөз болды.

R. Nasirov

INTERACTION OF NOT COUPLED ELECTRON WITH THREE VARIOUS GROUPS OF PROTONS