

Член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ, С. П. СОЛОДОВНИКОВ
и В. М. ЧИБРИКИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА (Э. П. Р.) ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ
АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В работах (¹⁻³) исследовались спектры э. п. р. анионов ряда ароматических полициклических соединений. В статье (⁴) сообщалось о наблюдении спектров э. п. р. анионов бензола, толуола и ксилолов.

Нами были исследованы спектры э. п. р. анионов некоторых замещенных бензола, а также вопросы, связанные с возможностью передачи электрона по системам сопряженных и насыщенных связей. Эти данные могут представлять интерес при изучении химических свойств ион-радикалов

такого типа. Ион-радикалы получались при взаимодействии соответствующих ароматических соединений с металлическим калием в растворе 1,2-диметоксиэтана. Некоторые менее устойчивые анионы получались при пониженных температурах (до -70°);

При исследовании анионов моноалкилзамещенных бензола: кумола, циклогексилбензола, третичного изобутилбензола, толуола и этилбензола во всех случаях наблюдался спектр из 5 основных компонент сверхтонкой структуры, подчиняющихся биномиальному распределению интенсивности. Появление этих 5 линий может быть обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с 4 эквивалентными атомами водорода. В исследованных соединениях этими

эквивалентными атомами являются атомы водорода в орто- и мета-положениях. В спектрах анионов кумола (см. рис. 1) и циклогексилбензола

каждая компонента квинтиплета представляет дублет. В спектре аниона третичного изобутилбензола дополнительное расщепление не обнаружено, что позволяет предположить, что в спектрах анионов кумола и циклогексилбензола дополнительное дублетное расщепление возникает за счет α -протонов заместителя, а спиновая плотность в пара-положении значительно меньше.

В спектрах толуола и этилбензола было обнаружено дополнительное расщепление как на α -протонах заместителя, так и от водорода в пара-положении. На рис. 2 представлен спектр аниона толуола, состоящий из 5 основных линий, причем каждая дополнительно расщеплена, как показывает анализ, на 8 компонент, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с 3 α -протонами и с протоном в пара-положении. Следует отметить, что в работе (⁴) это дополнительное расщепление обнаружено не было.

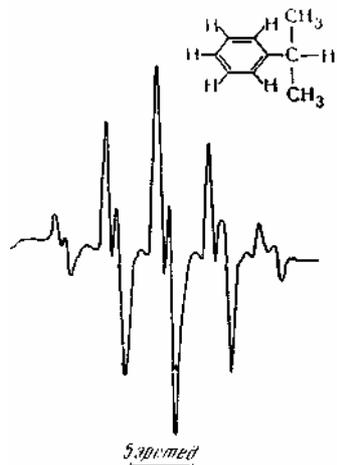


Рис. 1. Спектр аниона кумола

Нами также были изучены спектры э. п. р. анионов орто-, мета- и пара-ксилолов. Спектр аниона *n*-ксилола состоит из 5 компонент, а спектр *o*-ксилола состоит из 7 компонент. Наличие 7 компонент в спектре неспаренного электрона с 6 протонами двух метильных заместителей. Спектр аниона *m*-ксилола более сложный, что свидетельствует о том, что в расщеплении принимают участие как протоны кольца, так и протоны метильных заместителей. Авторы статьи (*) не смогли дать единую трактовку спектров

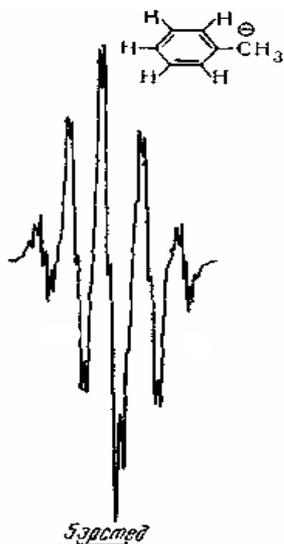


Рис. 2. Спектр аниона толуола

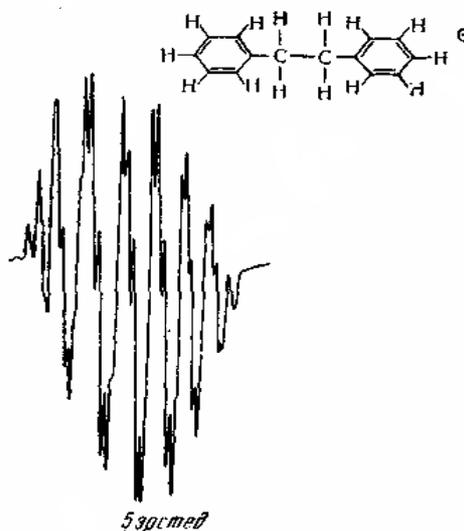


Рис. 3. Спектр аниона дибензила

всех трех ксилолов, поскольку они наблюдали в спектре *o*-ксилола только 5 линий и приписали их по аналогии с *n*-ксилолом водородам кольца.

Все результаты измерений расщеплений и вычисленные из опытных данных спиновые плотности неспаренного электрона приведены в табл. 1.

Таблица 1

Спектры э.п.р. отрицательных ароматических ион-радикалов

Отрицательный ион-радикал	Число основных линий	Расщеплен. в эрстедах	Число дополнительных линий*	Дополнит. расщепление	Плотность			
					орто-	мета-	пара-	Σ
(C ₆ H ₅) ⁻	7	3,15						
(C ₆ H ₄ CH ₃ - (CH ₃) ₂) ⁻	5	4,5	2	1 **	0,2	0,2	0	0,8
(C ₆ H ₂ C ₆ H ₁₁) ⁻	5	4,5	2	1 **	0,2	0,2	0	0,8
(C ₆ H ₂ C(CH ₃) ₂) ⁻	5	2,8			0,12	0,12	0	0,48
(C ₆ H ₂ CH ₃) ⁻	5	4,0	8	1,5 ** и 0,5 ***	0,18	0,18	0,02	0,74
(C ₆ H ₂ C ₂ H ₅) ⁻	5	3,75	6	1,5 ** и 0,5 ***	0,16	0,16	0,02	0,66
(<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂) ⁻	5	4,0			0,18			0,72
(<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂) ⁻	7	3,8						
(C ₆ H ₄ - CH = CH - C ₆ H ₅) ⁻	3	5,65	14					
(C ₆ H ₂ - CH ₂ - CH ₂ - C ₆ H ₄) ⁻	9	2,5	6	1	0,11	0,11		

* В каждой из основных компонент. ** Расщепление на α-протонах заместителя. *** Расщепление на протонах в пара-положении.

Для выяснения возможности передачи электрона по цепочкам сопряженных и насыщенных связей нами были исследованы спектры э. п. р. анионов стильбена, азоксибензола и дибензила. Анализ спектра стильбена указывает на возможность делокализации электрона, как по бензольным кольцам, так и по цепочке сопряженных связей, причем в основном спиновая плотность, по-видимому, локализована у атомов углерода мостиковой группы. Анализ спектра аниона азоксибензола свидетель-

ствует о том, что замена мостика $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} = \text{C} \end{array}$ на $\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{N} = \text{N} \end{array}$ не препятствует делокализации электрона по всей молекуле. В случае аниона дибензила можно было ожидать полного нарушения сопряжения между кольцами из-за насыщенного характера связи между группами CH_2 . В спектре отрицательного иона дибензила, как видно из рис. 3, имеется 9. основных линий (расщепление 2,5 эрстеда), которые лучше всего можно объяснить, если связать их появление с 8 орто- и метапротонами. Если бы электрон был локализован только на одном кольце, то спектр был бы аналогичен спектру этилбензола. Исходя из величины расщепления, можно также оценить частоту обмена между кольцами, которая оказалась порядка $10^7 - 10^8 \text{ сек}^{-1}$. Дополнительное расщепление указывает также на то, что на мостиковых атомах углерода имеется отличная от нуля спиновая плотность.

Для выяснения влияния гетероатомов на распределение спиновой плотности по кольцу нами были изучены спектры анионов пиридина и хинолина. Анализ спектра пиридина свидетельствует о том, что имеется отличная от нуля спиновая плотность как на атоме азота, так и на α , β и γ -атомах углерода, причем число разрешенных линий в спектре близко к теоретическому (54 линии). Последнее свидетельствует о том, что α , β и γ -протоны не эквивалентны.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
31 VIII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. L i p k i n, D. E. P a u l et al., Science, **117**, 534 (1953). ² S. I. W e i s s m a n, J. T o w n s e n d et al., J. Chem. Phys., **21**, 2227 (1953). ³ T. R. T u t t l e jr., K. L. W a r d, S. I. W e i s s m a n, J. Chem. Phys., **25**, 189 (1956). ⁴ T. R. T u t t l e jr., S. I. W e i s s m a n, J. Am. Chem. Soc., **80**, № 20, 5342 (1958).