

ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ДРУЖБЫ НАРОДОВ
АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Л. В. ПИСАРЖЕВСКОГО

На правах рукописи

ДЕГТЯРЕВ

Леонид Сергеевич

СТРОЕНИЕ АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СТАБИЛЬНЫХ
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И АКТЫ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА
В МЕХАНИЗМАХ ИХ РЕАКЦИЙ

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Киев - 1991



00778729 (1)

Работа выполнена в
Институте физической химии

Официальные оппоненты:

член-корреспондент АН СССР, доктор химических наук, профессор
В. И. Минкин

доктор физико-математических наук, профессор И. И. Украинский

доктор химических наук, профессор Ю. А. Сергучев

Ведущее учреждение: Научно-исследовательский физико-химический
Институт им. Л. Я. Карпова

Защита состоится "12" ноября 1991 г. в 14⁰⁰ час. на заседании
специализированного совета Д 016.13.01 при ордена Трудового
Красного Знамени Институте физической химии им. Л. В. Писаржев-
ского АН УССР, 252028, Киев-28, проспект Науки, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХХ АН УССР

Автореферат разослан

"8" октября 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
доктор физ.-мат. наук, профессор

Л. Я. Карпов

Э. Н. Король

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Актуальность проблемы. Исследования механизмов органических реакций – составной части теоретической органической химии всегда находились на ее передовых рубежах.

Последние два десятилетия характеризовались интенсивными исследованиями кинетики и механизмов редокс-реакций органических соединений, в том числе стабильных свободных радикалов и ион-радикалов. Результаты этих исследований позволили сформулировать общие закономерности течения таких реакций, обосновать новые схемы механизмов, выявить каналы воздействия природы заместителей и среды на величины кинетических параметров. Несмотря на обширный экспериментальный материал, полученный при исследовании многочисленных химических, электро- и фотохимических реакций с участием как органических, так и неорганических соединений маршрут актов переноса электрона в механизмах этих реакций остался практически не выясненным.

Действительно, в основу общепризнанных представлений хода редокс-реакций, развитых из квантово-химических и классических представлений Р.Р.Догондзе и Р.А.Маркусом, положены сольватационные эффекты среды, за счет которых создаются необходимые условия для преодоления франк-кондоновского барьера. Однако, остается не вполне понятным, реализуется ли акт переноса электрона по адиабатическому, либо неадиабатическому каналам реакции. Имеющиеся в литературе подходы к решению данной проблемы, основанные на рассмотрении результатов квантово-химических расчетов, либо сопоставлении величин констант скорости ряда реакций, явно недостаточны. Так, расчет потенциальных поверхностей и анализ динамики движения по ним реагентов невозможен для наиболее важных, с точки зрения экспериментальной химии, реакций. С другой стороны, изменения в величинах константы скорости контролируется, как минимум, двумя составляющими. В связи с этим, прямое сопоставление констант скорости вносит элементы неопределенности в возможных причинах, вызывающих изменения в их величинах. Наряду с этим, недостаточно ясна взаимосвязь между механизмами акта переноса электрона в редокс-реакциях свободных радикалов, ключевых частиц в указанных процессах, их электронным строением и спектральными характеристиками.

Эти обстоятельства в заметной степени сдерживают развитие фундаментальных представлений о механизмах протекания элементарных актов многих химических, электро-, фото- и радиационнохимических реакций, биологических процессов. В то же время, понимание маршрутов ак-



та переноса электрона в механизмах редокс-реакций приведет к развитию принципов прогнозирования и управления ими, а также практического использования.

Перечисленные выше факторы определяют актуальность данного исследования, его направленность и содержание работы.

Цель работы: выяснение маршрута актов переноса электрона в механизмах редокс-реакций стабильных свободных радикалов на основании анализа данных по кинетике указанных реакций, электронного строения реагентов, установленного квантово-химическими и спектральными методами.

В связи с этим исследована кинетика и механизм реакций электронного диспропорционирования стабильных свободных радикалов, выяснено влияние природы заместителей, среды и иницирующих агентов на эти процессы, электронного обмена между анион-радикалами и исходными соединениями, реакций металлоорганических соединений с электроно-акцепторами (реакция Фиттига) и обоснованы факторы, управляющие возможностью образования радикалов в их ходе, фотохимические реакции стабильных радикалов, пути дезактивации возбужденных состояний, электронное строение и спектральных характеристик изученных радикалов, определены некоторые перспективные области использования стабильных свободных радикалов.

Научная новизна. Обоснован и развит новый подход к анализу маршрута актов переноса электрона в механизмах редокс-реакций органических стабильных свободных радикалов, основанный на рассмотрении кинетических параметров этих реакций. В основу этого подхода положены представления о diabатических потенциальных поверхностях реагентов и продуктов реакции и их взаимном расположении: электронно-неadiaбатический ход редокс-реакций реализуется, естественно, при условии, что diabатические потенциальные поверхности реагентов и продуктов не пересекаются. Такая ситуация имеет место, как показывает анализ имеющихся в литературе данных, при больших тепловых эффектах, приближающихся к энергии возбуждения продуктов реакции (1.5-2.0 эВ). Напротив, их адиабатическое течение наиболее вероятно при умеренных тепловых эффектах. Переход от электронно-adiaбатического к неadiaбатическому маршруту приводит к увеличению скорости, уменьшению энергии и повышению энтропии активации реакции.

На основе проведенного комплексного сопоставления кинетических параметров ряда классов редокс-реакций органических стабильных сво-

бодных радикалов, в том числе и анализе этих параметров в связи с соответствующими величинами для реакций нуклеофильного замещения обосновано предположение, что акт переноса электрона в органических редокс-реакциях в зависимости от величины теплового эффекта может быть связан как с адиабатическим, так и неадиабатическим маршрутом, предложено классифицировать механизмы органических редокс-реакций на адиабатические и неадиабатические, принципиально отличающиеся природой взаимодействия реагентов в соответствующих переходных комплексах, что позволяет предвидеть величины кинетических параметров, зависимость их от природы заместителей и среды, температурные эффекты.

Впервые сформулированы основные закономерности, связывающие электронное строение и энергетику электронных переходов в спектрах поглощения стабильных свободных радикалов: установлено, что в длинноволновой области реализуется такой $\pi\pi^*$ -электронный переход, который приводит к возрастанию электронной плотности на наиболее электроноакцепторном атоме (или атомах) радикала. Это позволяет прогнозировать их спектральные характеристики.

Обнаружено, что в реакциях электронного диспропорционирования стабильных свободных радикалов под действием протонодоноров стадия протонирования существенно определяет энергетику всего процесса, что позволяет предвидеть взаимосвязь строения радикалов с их реакционной способностью в указанных процессах.

Впервые обнаружена необычно устойчивая, триплетная радикальная пара, образующаяся в процессе дезактивации триплетного состояния фталоцианина магния вердазилий катионами, исследованы кинетические закономерности синглет-триплетной эволюции спинов в ней.

Впервые установлено, что течение редокс-реакции стабильных органических радикалов контролируется симметрией граничных молекулярных орбиталей, что позволяет предвидеть длину волны света иницирующего процесс, в частности в реакциях электронного диспропорционирования, а также электронную конфигурацию ее продуктов.

Практическое значение работы. Установленные в работе закономерности носят общий характер и могут быть использованы: для обоснования влияния строения стабильных свободных радикалов, природы среды на кинетику и механизмы их превращений в химических, электрохимических, фото- и радиационнохимических реакциях, для развития теории спин-спиновых взаимодействий в энергоемких, сверхстабильных триплетных радикальных парах, для поиска и разработки новых систем накопления солнечной и электрической энергии и их взаимного превращения.

Результаты проведенного исследования электронного строения и спектральных характеристик стабильных свободных радикалов могут быть использованы для создания и прогнозирования параметров источников излучения, дисплеев и светофильтров на их основе.

Данные, полученные при исследовании реакций электронного обмена между анион-радикалами и исходными нерадикализованными соединениями, сопоставлении их кинетических параметров с соответствующими значениями для реакций нуклеофильного замещения, изучении механизма реакций Фиттига, позволяют более обоснованно привлекать концепцию переноса заряда, и как крайнего случая, переноса электрона к рассмотрению механизмов ряда реакций нуклеофильного замещения.

Изучение кинетики и механизма превращения стабильных свободных радикалов в редокс-реакциях позволило предложить новые, чувствительные химические методы неразрушающего контроля герметичности изделий, внедрение которых в практику дало экономический эффект в 461,5 тыс. руб. Развитие этих работ, связанное с исследованием поведения влаги в тонких капиллярах дефектов конструкций и позволившее выявить необычное состояние воды в пристеночной области, послужило основой создания оригинального способа контроля герметичности изделий. Эти разработки защищены авторскими свидетельствами.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждались на XII (г. Киев, 1977 г.), XIII (г. Одесса, 1980 г.) Украинских республиканских конференциях по физической химии, на Республиканском семинаре по квантовой химии (г. Киев, 1984, 1988 гг.), X (г. Симферополь, 1981 г.), XI (г. Ужгород, 1986 г.) Украинских республиканских конференциях по неорганической химии, XV (г. Ужгород, 1986 г.) Украинской конференции по органической химии, IX Национальной конференции по молекулярной спектроскопии (Албена, НРБ, 1986 г.), Всесоюзном симпозиуме "Окислительно-восстановительные реакции" (г. Киев, 1976 г.), Всесоюзном симпозиуме по динамике атомно-молекулярных процессов (г. Черноголовка, 1987 г.), Всесоюзной конференции по физической и координационной химии порфиринов (г. Иваново, 1979 г.), IV Всесоюзной конференции по фотохимии (г. Ленинград, 1981 г.), Всесоюзном совещании-семинаре "Амбивалентность. Реакционная способность и селективность в органических реакциях" (г. Ужгород, 1988 год), Всесоюзной конференции "Кинетика радикальных жидкофазных реакций" (г. Ярославль, 1990 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 43 работы, в том числе монография, литературный обзор, 4 авторских свидетельства.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, обобщающих выводов и списка цитируемой литературы, включающего 366 наименований. Она изложена на 207 страницах, содержит 32 таблицы и 26 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Электронное строение, природа и положение полос в электронных спектрах поглощения гетероаналогов бензильного радикала

В главе обсуждается электронное строение и спектральные характеристики бензильных, аминифенильных, феноксильных, тио- и фосфинофенильных радикалов. В отличие от магнитно-резонансных параметров, исследование которых, завершённое в основном к началу 80-х годов, позволившее сформулировать основные закономерности строения и распределения спиновой плотности, строение и энергетика электронных переходов в электронных спектрах поглощения свободных радикалов практически не изучена.

I.1. Пространственное строение радикалов. Влияние природы гетероатомов на величины длин связи и углов. Сопоставление результатов оптимизации геометрии, рассчитанных в различных вариантах σ , π -электронного приближения (табл. I), свидетельствует об их существенном несовпадении. Метод CNDO/2 приводит к явно завышенным данным для длины связи фенильное кольцо-атом серы в тиофильном радикале. Сравнение длин связей бензольного кольца в ряду PhCH_2^* , PhNH^* , PhO^* показывает, что вклад хиноидной структуры в нем уменьшается. Эти данные противоречат экспериментальным, полученным, в частности методами ИК и ЭПР спектроскопии. Полагается, что метод MINDO/3 верно передает характер изменения длин связей в бензильном кольце в рассматриваемом ряду радикалов. Однако вычисленные в этом валентном приближении длины связей C-X при $\text{X}=\text{NH}^*$ и O^* приближаются к соответствующим значениям для имидов (0.133-0.135 нм) и кетонов (0.122 нм), что вряд ли возможно для радикалов. Так, имеющаяся в литературе длина связи бензольное кольцо-атом кислорода в феноксильном радикале Коппингера

Табл. I. Вычисленные длины связей (нм) в ряду аналогов бензильного радикала

Ради- кал	X=CH ₂ [*]		NH [*]		O		SiH ₂ [*]		PH [*]		S [*]	
	ИНДО (1)	MINDO/3 (2)	ИНДО (1)	MINDO/3 (3)	ИНДО (1)	MINDO/3 (2)	ИНДО (1)	MINDO/3 (3)	ИНДО (1)	MINDO/3 (2)	ИНДО (1)	MINDO/3 (3)
Связь, угол												
C ₁ -X	0.1393	0.1413	0.1379	0.1321(3)	0.1358	0.1218	0.1780	0.1747(3)	0.1880	0.1679		
C ₁ -C ₂	0.1416	0.1451	0.1405	0.1457	0.1399	0.1481	0.1446	0.1446	0.1410	0.1432		
C ₂ -C ₃	0.1380	0.1405	0.1383	0.1403	0.1384	0.1388	0.1412	0.1405	0.1395	0.1407		
C ₃ -C ₄	0.1392	0.1413	0.1389	0.1416	0.1389	0.1425	0.1403	0.1412	0.1437	0.1415		



(1) - Lloyd R.V., Wood D.E. J. Am. Chem. Soc., 1974, **96**, 659

(2) - Bischof P. J. Am. Chem. Soc., 1976, **98**, 6844

(3) - Связь C-X образует угол с осью C₄I при X = NH в 6.96°, а при -PH- 2.87°.

существенно выше вычисленно-го для PhO^{*} методом MINDO/3 значения и составляет 0.127 нм. Проведенные нами ограничен-ным методом Хартри-Фока с градиентной коррекцией, осуществляющей первый шаг в сторону расширенного вариан-та, расчеты показали чрезвы-чайную чувствительность рас-пределения спиновой плотнос-ти к геометрии в радикалах PhCH₂^{*}, PhNH^{*} и PhO^{*}.

Те же закономерности, что и для радикалов, образо-ванных элементами второго периода наблюдаются и для ряда PhSiH₂^{*}, PhPH^{*} и PhS^{*}, однако, как показывает рас-смотрение данных табл. I, они проявляются в значитель-но меньшей степени. Анализ результатов показывает, что оба приближения преувеличи-вают вклад ионных структур: ИНДО - анионоидный, а MINDO/3 - катионоидный.

1.2. Влияние донорно-акцепторных характеристик заместителей на положение полос в электронных спектрах поглощения бензильных радикалов. Рассчитанный нами порядок МО (рис. I) хо-рошо согласуется с резуль-татами других расчетов, вы-полненных в неэмпирической варианте метода Хартри-

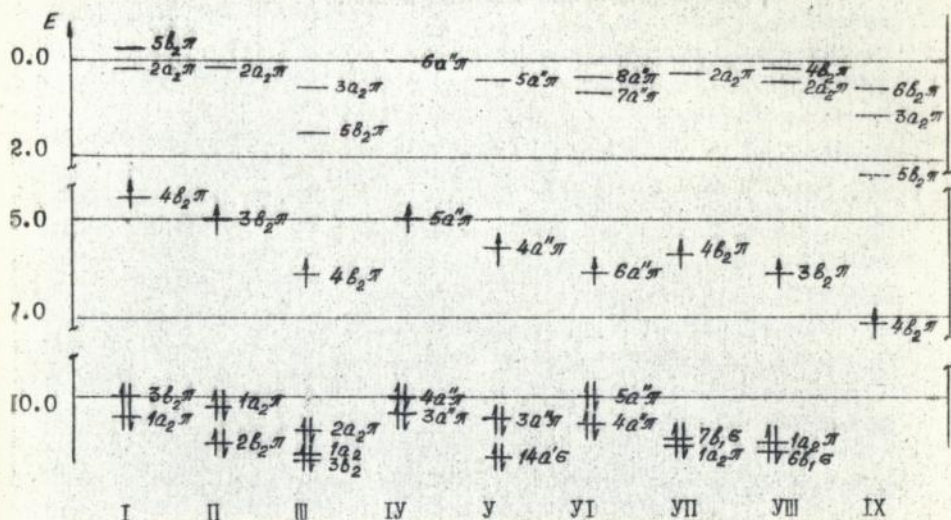


Рис.1. Диаграмма МО исследованных радикалов: I - $\text{NH}_2\text{PhCH}_2^\bullet$, II - PhCH_2^\bullet , III - $\text{NO}_2\text{PhCH}_2^\bullet$, IV - $\text{NH}_2\text{PhNH}^\bullet$, V - PhNH^\bullet , VI - $\text{NO}_2\text{PhNH}^\bullet$, VII - $\text{NH}_2\text{PhO}^\bullet$, VIII - PhO^\bullet , IX - $\text{NO}_2\text{PhO}^\bullet$, E - энергия в эВ.

Фока. Введение электронодонорной группы в положение 4 бензольного кольца вызывает дестабилизацию МО с симметрией b_2 (группа C_{2v}). Напротив, включение NO_2 -группы - сильного электроноакцептора, приводит к стабилизации этих МО (сравните величины энергии для орбиталей $4b_2$, $3b_2$; $4b_2$ а также $3b_2$, $2b_2$, $3b_2$ для $\text{NH}_2\text{PhCH}_2^\bullet$, PhCH_2^\bullet , $\text{NO}_2\text{PhCH}_2^\bullet$, соответственно). Положение в спектре молекулярных π -орбиталей a_2 лишь незначительно изменяется в рассматриваемом ряду.

Вычисленные величины энергий (табл.2) удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными и расчетными данными. Возникновение наиболее длинноволновых полос в электронных спектрах поглощения связано с взаимодействием двух электронных переходов $3b_2 \leftarrow 1a_2$ и $2a_2 \leftarrow 3b_2$, вклад которых в КВ, примерно, одинаков. Это взаимодействие приводит к возникновению двух полос: первой, отвечающей минимальной энергии (2.77 эВ) и менее интенсивной по сравнению со второй, смещенной в коротковолновую область спектра (4.21 эВ - расчет, 3.90 эВ - эксперимент) и более интенсивной.

Включение NH_2 -группы в положение 4 радикала PhCH_2^\bullet приводит, как отмечалось, к повышению энергии МО симметрии b_2 , при этом в $\text{NH}_2\text{PhCH}_2^\bullet$ вклад в КВ электронного перехода $5b_2 \leftarrow 4b_2$, связанного с длинноволновой полосой, несколько возрастает по сравнению с исходным PhCH_2^\bullet - (коэффициенты в разложении КВ для переходов $4b_2 \leftarrow 3b_2$ и $5b_2 \leftarrow 4b_2$

Табл.2. Вычисленные и экспериментальные (в скобках, эВ) энергии переходов для бензильных, аминифенильных и феноксильных радикалов

$\text{NH}_2\text{PhCH}_2^{\cdot}$	PhCH_2^{\cdot}	$\text{NO}_2\text{PhCH}_2^{\cdot}$
2.39(2.36) ^а	2.77 ^б	2.77(2.68) ^в
2.64	2.78	2.91
4.21(3.85)	3.85	4.21(3.90)
$\text{NH}_2\text{PhNH}^{\cdot}$	PhNH^{\cdot}	$\text{NO}_2\text{PhNH}^{\cdot}$
2.83	2.05 ^б	2.83(3.02) ^д
3.58	2.74	2.83 ^г
3.96	3.86	3.50
$\text{NH}_2\text{PhO}^{\cdot}$	PhO^{\cdot}	$\text{NO}_2\text{PhO}^{\cdot}$
2.19	0.66	2.04(2.07) ^д
2.90(2.79)	2.34	2.71(3.10)
3.24	3.22	3.48

а) Смирнов В.А., Бричкин С.В., Ефимов С.П., Опт. и спектр., 1983, 55, 773;

б) Change H., Jaffe H., Mamasanidis C. J. Phys. Chem., 1975, 79, 1118;

в) Friedrich D., Albrecht A. Chem. Phys., 1974, 6, 366;

г) Hinchliff A., Stainbaik R., Ali M. Theoret. Chim. Acta., 1966, 5, 95;

д) Land E., Porter G. Trans. Farad. Soc., 1963, 59, 2027.

для $\text{NH}_2\text{PhCH}_2^{\cdot}$ равны, соответственно, 0.54 и 0.78, для PhCH_2^{\cdot} — табл.4). В $4\text{-NH}_2\text{PhCH}_2^{\cdot}$ по сравнению с исходным бензильным радикалом, электронная плотность на CH_2 -группе, естественно, увеличена из-за электронодонорного эффекта заместителя. Молекулярная орбиталь $5b_2$ в аминобензильном радикале включает в основном $2p_z$ -атомные орбитали углеродов бензильного кольца, а $4b_2$ -метиленовой группы. Это дает основания полагать, что наблюдаемое bathochromное смещение длинноволновой полосы при переходе к амино-замещенному радикалу связано с электронным переходом, который приводит к смещению электронной плотности с CH_2 -группы на бензольное кольцо. Напротив, включение электроноакцепторной NO_2 -группы вызывает понижение энергий орбиталей b_2 , что естественно, и обуславливает увеличение вклада в наиболее длинноволновую полосу в спектрах поглощения радикала $\text{NO}_2\text{PhCH}_2^{\cdot}$ электронного перехода $4b_2 \leftarrow 2a_2$ (с коэффициентом КВ 0.88). Уменьшение разности энергий между рассматриваемыми МО при переходе от PhCH_2^{\cdot} ($1a_2$ и $3b_2$) к $\text{NO}_2\text{PhCH}_2^{\cdot}$ (рис.1), перераспределение электронной плотности и изменения, в связи с этим в конфигурационном взаимодействии приводит, по-видимому, к тому факту, что bathochromное смещение, наблюдаемое при переходе от бензильного к амино-замещенному не столь велико, как к нитро-производному

1.3. Природа и положение полос в электронных спектрах поглощения амино- и фосинофенильных радикалах. Результаты расчета (рис.1) для этих радикалов показывают, что включение электронодонорной группы в

положение 4 радикала PhNH_2^{\cdot} , подобно бензильному, вызывает повышение энергий $\text{MO } a''$, введение NO_2 -группы приводит к обратному эффекту. δ -Орбиталь неподеленной n -электронной пары атома азота ($14 a'$, PhNH^{\cdot} , рис.1) расположена под двукратно заполненными π -орбиталями.

Вычисленные энергии переходов для PhNH^{\cdot} (табл.2) хорошо согласуются с результатами расчетов, проведенными ранее в π -электронном приближении (A. Hinchliff, 1966 г.), однако, существенно отличаются от данных, полученных в δ , π -приближении (H. Jaffe, 1975 г.). По нашему мнению, в последних неверно заданы геометрические характеристики радикала, в частности длина связи $\text{C}_1\text{-NH}$ (0.144 нм), что привело к существенной локализации спиновой плотности на атоме азота радикала и к понижению энергии $n \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода. Наиболее длинноволновая полоса в спектре PhNH^{\cdot} (2.83 эВ - расчет, табл.2, 3.02 эВ - эксп.) как показывают результаты наших расчетов, обусловлена $\pi \pi^*$ -электронным переходом. Этот результат хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Например, величина g -фактора спектра ЭПР при переходе от PhCH_2^{\cdot} к PhNH^{\cdot} лишь незначительно увеличивается (от 2.0025 до 2.0030). Более того, электронный переход с максимумом при 3.02 эВ (400 нм) для PhNH_2^{\cdot} , примерно, в 20 раз более интенсивен по сравнению с соответствующим переходом для PhCH_2^{\cdot} .

Донорно-акцепторные характеристики фосфино-группы близки к соответствующим параметрам группы NH. В связи с этим, данные, полученные для PhPH^{\cdot} практически совпадают с аналогичными результатами для PhNH^{\cdot} . Результаты расчетов энергий электронных переходов показывают, что наиболее длинноволновая полоса для радикала PhPH^{\cdot} обусловлена $\pi \pi^*$ -электронным переходом. По сравнению с соответствующими данными для радикала PhNH^{\cdot} этот переход смещен в длинноволновую область спектра (2.27 эВ - с учетом d -орбиталей, 2.57 эВ без них). Электронный $n \rightarrow \pi^*$ -переход, как показывают расчеты в согласии с экспериментальными и расчетными данными для радикала PhNH^{\cdot} , расположен в коротковолновой области спектра.

1.4. Влияние природы заместителей на параметры электронных спектров поглощения феноксильных радикалов и их тио-аналогов. Рассмотрение диаграммы энергий молекулярных орбиталей этого радикала (рис.1) показывает, что δ -орбиталь неподеленной n -электронной пары атома кислорода расположена достаточно близко к однократно заполненной π -орбитали, в связи с этим можно ожидать низкоэнергетический $n \rightarrow \pi^*$ -электронный переход. Сопоставление величин g -факторов феноксильного (2.0052 ± 0.0003) и изо- π -электронного ему бензильного (2.0025 ± 0.0003) радикалов позволило оценить энергию этого перехода (2.6 ± 0.2 эВ, эксп. 2.07 эВ).

Вычисленная энергия $n \rightarrow \pi^*$ -электронного перехода (2.04 эВ) хорошо

согласуется с экспериментальной (табл.2). Менее удовлетворительно согласие между вычисленными и измеренными энергиями других полос, что вероятно, вызвано рядом факторов, в частности, количеством учитываемых конфигураций, необходимостью сопоставления с энергиями 0-0 переходом и т.д.

Полоса с максимумом при 400 нм (3.10 эВ) для PhO^{\bullet} обусловлена, вероятно, $\pi\pi^*$ -электронным переходом с однократно заполненной МО на вакантные π -орбитали. Это предположение хорошо согласуется с изменениями, наблюдаемыми в спектрах в ряду PhO^{\bullet} - PhNH^{\bullet} и PhCH_2^{\bullet} .

Включение в положение 4 фенильного кольца PhO^{\bullet} электроноакцепторной группы вызывает bathochromное, а донорной - гипсохромное, смещение полосы, связанных с $\pi\pi^*$ -электронным переходом, что, естественно, обусловлено соответствующим изменением электронной плотности на атоме кислорода замещенных радикалов по сравнению с исходным. Полоса, связанная с длинноволновым $\pi\pi^*$ -переходом, как показывают экспериментальные данные не только для PhO^{\bullet} , но и PhCH_2^{\bullet} и PhNH^{\bullet} , смещается при этом в красную область спектра. Величина этого смещения в данном ряду увеличивается для акцепторной группы (NO_2) и уменьшается для донорной (NH_2) из-за возрастания при переходе от CH_2^{\bullet} к NH^{\bullet} и O^{\bullet} электроноакцепторных свойств экзо-атома.

Для феноксильных биядерных радикалов индофеноксил и гальвиноксил (трет.-вы-группы не учитывались) расчеты показывают, что орбитали $16a_1$ и $13b_1$ для первого и $15a_1$, $14b_1$ для второго (рис.2) локализованы в основном на p-орбиталях атомов кислорода и связанного с ним углерода, причем неподеленная пара атома азота =NH-группы в первом расположена глубже ($15a_1$), по сравнению с соответствующими данными для кислорода. Вычисленные энергии электронных переходов (табл.3) удовлетворительно согласуются с экспериментальными, максимальное отклонение не превышает 0.5 эВ. В отличие от простейшего феноксильного радикала PhO^{\bullet} , для которого полоса, отвечающая минимальной энергии, вызвана $\pi\pi^*$ -электронным переходом, соответствующие полосы

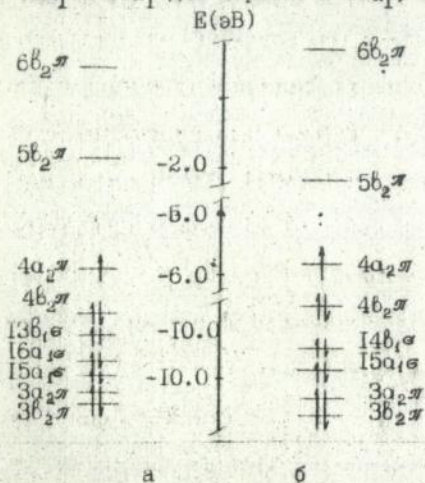


Рис.2. Спектр орбиталей феноксильных радикалов индофеноксила (а) и гальвиноксила (б).

для биядерных радикалов обусловлены $\pi\pi^*$ -переходами, при этом возникает две полосы: первая, отвечающая минимальной энергии и меньшей интенсивности (1.76, 1.38 - расчет и 1.77, 1.45 эВ - эксперимент для индофеноксила и гальвиноксила, соответственно) и вторая в коротковолновой области спектра (3.52 и 3.25 - расчет и 3.81 и 2.92 эВ - эксперимент) и максимальной интенсивности. Полосы, обусловленные $\pi\pi^*$ -электронными переходами, расположены между ними (2.51 - 2.92 и 2.24 - 2.44 - расчет, 1.98 и 1.62 эВ - эксперимент) и в соответствии с экспериментом характеризуются наименьшей интенсивностью.

Табл.3. Вычисленные и экспериментальные (в скобках - энергии и коэффициенты экстинкции) энергии электронных переходов для феноксильных радикалов индофеноксил и гальвиноксил

Индофеноксил		∴	Гальвиноксил	
Расчет	Эксп. (а)	:	Расчет	Эксп. (б)
1.76	(1.77, 1800)		1.38	(1.45, 3280)
2.51	(1.98, 400)		2.24	(1.62, 620)
2.69			2.44	
			3.25	(2.92, 200000)
2.92			3.57	(3.08, 33000)
3.49	(2.73, 21900)			
3.52	(3.81, 22300)		3.62	

- а) Bartlett P.D., Furrington S.T. J. Am. Chem. Soc., 1966, **88**, 3303
 б) Coppinger G.M. J. Am. Chem. Soc., 1957 **79**, 501, Ганюк Л.Н., Губа Н.Ф., Походенко В.Д., ТЭХ, 1978, **14**, 452.

Полученные для тиофенильного радикала данные не достаточно надежны, что связано как с отсутствием адекватных геометрических характеристик, так и с неверным выбором эмперических параметров. Наиболее длинноволновая полоса этого радикала обусловлена, вероятно, $\pi\pi^*$ -электронным переходом. В пользу этого предположения свидетельствуют величина g -фактора радикала (2.0103), существенно превышающая значение для свободного электрона (2.0023), а также интенсивность этой полосы по отношению ко второй (1 к 300).

При переходе от индофеноксильного к гальвиноксильному радикалу соотношение интенсивностей полос в экспериментальном спектре сохраняется, однако они смещаются в красную область спектра. Это явление вызвано влиянием атома мостика, связывающего фенильные ядра, которое обсуждается в работе. В соответствии с этим изменяется и величина g -фактора радикалов, который при переходе от индофеноксильного радикала (2.0024) к гальвиноксильному (2.0044) увеличивается из-за повышения вклада в его значение более низколежащего состояния. Изучены также спектры соответствующего катионов и анионов.

1.5. Влияние природы радикального центра на спектральные характеристики радикалов - гетероаналогов бензильного. Обсуждаются и прогнозируются магнитно-резонансные характеристики аналогов бензильного радикала, образованных элементами второго, третьего и четвертого периодов.

Сопоставление энергий длинноволновых электронных переходов в спектрах поглощения PhNH^\bullet и PhO^\bullet свидетельствует о батохромном смещении полосы, что обусловлено понижением энергии $n\pi^*$ -электронного перехода. Энергия наиболее длинноволнового $\pi\pi^*$ -электронного перехода в ряду радикалов $\text{PhCH}_2^\bullet - \text{PhO}^\bullet$ увеличивается. Рассмотрение результатов расчетов с учетом КВ (табл.4) показывает, что этот эффект в терминах молекулярных орбиталей вызван постепенным отключением канала взаимодействия двух электронных состояний: первого, связанного с электронным переходом с верхней двукратно заполненной MO ($1a_2$ для PhCH_2^\bullet и PhO^\bullet , $3a''$ - для PhNH^\bullet и PhPH^\bullet) на однократно заполненную орбиталь ($3b_2$ и $4a''$, соответственно) и второго - с однократно заполненной на низшую вакантную орбиталь ($2a_2$ и $5a''$). Вклад первого состояния в обсуждаемом ряду увеличивается (0.59, 0.78 и 0.88, соответственно) а второго уменьшается.

Табл.4. Энергия $\pi\pi^*$ -переходов (ΔE , эВ, эксп.), молекулярные орбитали (N), коэффициенты КВ, изменение избыточных зарядов (в скобках) на радикальном центре (первое значение, минус - возрастание заряда, плюс - смещение его на бензольное кольцо), второе значение - заряд бензольного кольца для радикалов $\text{PhCH}_2^\bullet - \text{PhPH}^\bullet$ (x Расчет)

R [•]	N	КВ	ΔE
PhCH_2^\bullet	$3b_2 \leftarrow 1a_2$	0.59	2.68
	$2a_2 \leftarrow 3b_2$	0.74	(0.104, 0.06)
PhNH^\bullet	$4a'' \leftarrow 3a''$	0.78	3.02
	$5a'' \leftarrow 4a''$	0.59	(-0.097, 0.22)
PhO^\bullet	$3b_2 \leftarrow 1a_2$	0.88	3.10
	$2a_2 \leftarrow 3b_2$	0.47	(-0.113, 0.41)
PhPH^\bullet	$4a'' \leftarrow 3a''$	0.44	2.27*
	$5a'' \leftarrow 4a''$	0.81	(0.266, -0.04)

В случае замещенных бензола, имеющих замкнутые электронные оболочки, наиболее длинноволновый $\pi\pi^*$ -электронный переход связан, как известно, со смещением электронной плотности с экзо-группы на бензольное кольцо. Для рассматриваемых свободных радикалов, в отличие от описанных выше, участие молекулярных орбиталей в наиболее длинноволновом $\pi\pi^*$ -электронном переходе определяется, как показывает сопоставление величин зарядов на бензольном кольце (табл.4), электроотрицательностью атома X. С ее повышением увеличивается в КВ доля электронных переходов на молекулярные орбитали, которые приводят к возрастанию избыточного электронного заряда на наиболее электроотрицательном атоме (или атомах) радикала (табл.4, вычисленно с учетом результатов КВ). Напротив,

В случае замещенных бензола, имеющих замкнутые электронные оболочки, наи-

при уменьшении электроноакцепторных свойств атома X, а также при повышении диффузности его орбиталей возрастает и вероятность электронного перехода с этого атома на бензольное кольцо (переход $5a'' \leftarrow 4a''$, сопоставить данные для PhNH^+ и PhPh^+). В связи с этим наиболее длинноволновый $\pi\pi^*$ -электронный переход смещается в ряду радикалов PhCN_2^+ , PhNH^+ , PhO^+ в коротковолновую область спектра из-за возрастания в нем положительного заряда на бензольном кольце. Следовательно, наиболее длинноволновый $\pi\pi^*$ -электронный переход вызывает возрастание дипольного момента радикала, а $n\pi^*$ - его понижение.

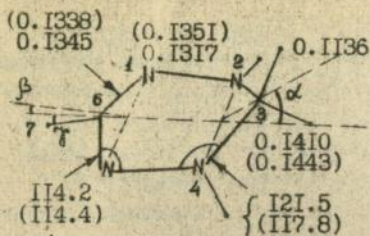
Полученные данные позволяют не только интерпретировать природу полос в электронных спектрах поглощения стабильных радикалов ряда классов, но и предвидеть их спектральные характеристики. Можно например, полагать, что наиболее длинноволновая полоса в спектрах поглощения катион-радикала PhF^+ обусловлена $\pi\pi^*$ -электронным переходом, а длинноволновый $\pi\pi^*$ -переход смещен в коротковолновую область спектра по сравнению с той же полосой для PhO^+ .

II. Строение, параметры магнитно-резонансных и оптических спектров радикалов гидразидинильного ряда

Этот ряд включает три связанных между собой класса стабильных свободных радикалов - вердазильные, тетразолильные и 1,2,4,5-тетразапентильные. Нами исследовано электронное строение и спектральные характеристики представителей первых двух классов.

II. I. Пространственная структура гетерокольца вердазильных и тетразолильных радикалов. Результаты расчетов, выполненных методом молекулярных орбиталей Хюккеля для трифенилвердазильного радикала, фенильные кольца которого последовательно отключались, показали, что в случае дифенил- и трифенилзамещенных этого радикала большая часть π -спиновой плотности (~70%) локализована на его гетерокольце, при этом отключение фенильных колец вызывает, естественно, возрастание спиновой плотности, главным образом, на атомах азота в положениях 2 и 4 (примерно в полтора раза). Эти данные дают основание полагать, что использование лишь гетерокольца в качестве модели при исследованиях электронного строения этого радикала более совершенными квантовохимическими методами в достаточной мере обосновано.

Расчет равновесной геометрии гетерокольца вердазильного радикала проведенный методом INDO показал, что длины связей и углы (рис.3) хорошо согласуются с экспериментальными, они достаточно близки к соответствующим значениям, полученным ранее другими авторами, а энергия данной структуры по сравнению с имеющимися минимальна. Процесс оптимизации структур "кресла" и "ванны" привел к одной и той же равновесной геометрии, в которой фрагмент $\text{C}_6\text{-N}_7$ находится практически в плос-



$$\angle \alpha = 33.0^\circ (42.0^\circ)$$

$$\angle \beta = 0.6^\circ (9.5^\circ)$$

$$\angle \gamma = 2.0^\circ$$

Рис.3. Равновесная структура конформера "полуванны" гетерокольца вердазильного радикала (длина связей в нм, в скобках -эксперимент).

положении 2 и 4. В связи с этим строение гетерокольца радикала при переходе к ним от вердазильных меняется незначительно (рис.4). Все пять атомов, образующих гетероцикл этого радикала, как показывают расчеты, расположены в одной плоскости. Угол, образованный этой плоскостью и связью N-N составляет, примерно, 33° .

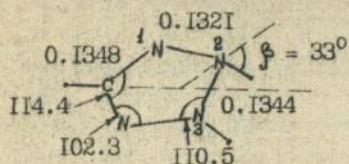


Рис.4. Рассчитанные в приближении INDO длины связей (нм) и углы для гетерокольца тетразолильного радикала.

кости четырех атомов азота, что позволяет характеризовать найденную равновесную геометрию как "полуванну". Полная энергия этого конформера лишь на 1.63 кДж/м ниже соответствующего значения для плоской структуры, что сопоставимо с kT (~ 2 кДж/м) и в согласии с имеющимися в литературе данными может свидетельствовать о быстрой инверсии кольца. Вычисленная для гетерокольца радикала величина дипольного момента (2.78 \AA) слабо зависит от геометрических параметров гетерокольца и хорошо согласуется с экспериментальной (2.94 \AA).

Тетразолильные радикалы, отличаются от вердазильных отсутствием CN_2 -группы, связывающей атомы азота в по-

ложении 2 и 4. Сопоставление электронных зарядов на атомах азота (табл.5) в положениях I и 2 показывает, что тетразолильный радикал, обладает, вероятно, повышенными по сравнению с вердазильным электронодонорными свойствами, основной вклад в дипольный момент тетразолила вносит, как и в случае вердазила, гетерокольцо (2.61 \AA , расчет).

II.2. Влияние электронного окружения атомов азота на распределение спиновой плотности и параметры спектров магнитного резонанса. В спектрах ЭПР трифенилвердазильных радикалов наблюдается 9 широких линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя ядрами атомов ^{14}N . Соотношение интенсивностей компонент спектра убедительно свидетельствует о равенстве констант расщепления от этих ядер и, следовательно, совпадении спиновой плотности на π -орбиталях атомов. Тем не менее, данные, вытекающие из результатов рентгеноструктурного анализа, а также величин энергий связи 1π -электронов атомов азота, дают основание утверждать, что атомы

Табл.5. Избыточные электронные заряды равновесных геометрий гетерокольца вердазильного (а) и тетразолильного (б) радикалов, E - полная энергия в а.е.

Атомы :	а	б
N ₁	-0.1357	-0.1936
N ₂	-0.0585	0.0438
C ₃	0.2757	-
C ₆	0.1799	0.2136 (C ₅)
E	-62.26245	-53.83945

плотности на N₁ и N₂ практически совпадают, что и проявляется в спектрах ЭПР. Эти результаты дают основание полагать, что выравнивание спиновой плотности на атомах азота вызвано смешиванием 2p_x и 2s-атомных орбиталей атома N₂, которое, в соответствии с правилом Гунда, приводит к генерированию s-спиновой плотности с той же ориентацией спина, что и на 2p_x-орбитали того же атома. Эффективность "подкачки" s-спиновой плотности зависит от взаиморасположения группы CH₂ и атомов водорода в положениях 8 и 9 (рис.3), определяющей электронную конфигурацию атома N₂ и ориентацию 2p_x-электронной пары N₂ относительно однократно заполненной π-орбитали. Известно, что при повышении электроно-

Табл.6. Изменение спиновой плотности на 2s и 2p_x-орбиталях атомов N₁ и N₂ в зависимости от величины угла α(β) для гетерокольца вердазильного и тетразолильного радикалов

α (β)	N ₁		N ₂	
	2s	2p _x	2s	2p _x
Вердазил				
0°	0.0223	0.5230	0.0101	0.1394
33° ж	0.0218	0.5344	0.0213	0.0987
42.9° жж	0.0219	0.5387	0.0231	0.00861
Тетразолил				
0°	0.0151	0.3656	0.0161	0.2721
33° жж	0.0145	0.3778	0.0594	0.0764

азота гетерокольца радикала эквивалентны в парах N₁-N₅ и N₂-N₄. Результаты расчета распределения спиновой плотности в гетерокольце вердазила в зависимости от величины угла между плоскостью атомов азота и фрагмента N₂C₃N₄ (угол α, рис. 3, табл.6) показывают, что спиновая плотность на 2s- и 2p_x-атомных орбиталях N₁ меняется незначительно. В то же время с повышением α спиновая плотность на 2p_x-орбитали N₂ уменьшается, а на 2s-орбитали возрастает. При α=33° (равновесная геометрия) s-спиновые

донорной способности заместителей в паре-положении N-фенильных колец вердазильного радикала константа сверхтонкого расщепления на атоме N₂ (α^{N₂}) уменьшается, в то время как α^{N₁} практически не меняется. Это явление может быть обусловлено изменением гибридизации атома N₂ (N₄) и, связанной с ним, величины угла. Действительно, электроноакцепторные заместители

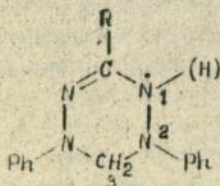
ж Экспериментальное значение
жж Равновесная геометрия



оттягивая электронную плотность с атома N_2 , увеличивает вклад плоско-гибридизованного состояния в тетрагональную электронную конфигурацию этого атома. Это, в свою очередь, вызывает уменьшение угла α и, следовательно, понижение степени смешивания $2p_z$ - $2s$ -орбиталей атома N_2 . В результате константа сверхтонкого расщепления a^{N_2} , в согласии с экспериментом, уменьшается. Электронодонорные заместители действуют в обратном направлении. Константа расщепления a^{N_1} в обоих случаях не меняется.

Тетразолильные радикалы отличаются от вердазильных отсутствием группы CH_2 , пространственное положение которой, как показано выше, способствует смешиванию орбиталей и приводит к перераспределению спиновой плотности на атомах N_2 и N_4 . Следовательно, для тетразолила можно ожидать несовпадение констант расщепления для ядер N_1 и N_2 , что и наблюдается в спектрах ЭПР. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что при увеличении электроноакцепторной способности заместителей в *N*-фенильном кольце тетразолильного радикала константа расщепления уменьшается, в то время как для атома азота в положении I она практически не изменяется. Эта закономерность обусловлена теми же причинами, что и для вердазильных радикалов, но в атом случае пространственное положение $2p_z$ -электронной пары атома N_2 относительно π -системы гетерокольца радикала определяется направлением связи N_2 -Ph. Действительно, результаты расчетов распределения спиновой плотности в гетерокольце этого радикала с атомами водорода, моделирующими фенильные кольца, выведенными из плоскости атомов азота (угол β , рис.4), подтверждают это предположение (табл.6).

П.3. Природа полос в электронных спектрах поглощения вердазильных радикалов, соответствующих им катионам и лейкосоединениям. В валентном и π -электронном приближениях методами Паризера-Парра-Поппа (ППП) и молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) с учетом конфигурационного взаимодействия рассчитаны энергии наиболее длинноволнового электронного перехода в спектрах поглощения дифенил- и трифенилвердазильных радикалов и, образующихся в их одноэлектронных реакциях, соответствующих катионов, а также лейкосоединений. Рассмотрение результатов расчетов (табл.7) показывает, что вычисленные в приближении ППП длины волн электронных переходов для катионов и лейкосоединений TVRH



где для радикалов $R=H(TVR^{\cdot})$, $R=Ph(TVR^{\cdot})$,
 для катионов $R=H(TVR^+)$, $R=Ph(TVR^+)$,
 $R=4'-CH_3O-Ph(CH_3O-TVR^+)$, $R=4'-NO_2-Ph(NO_2-TVR^+)$,
 для лейкосоединений $R=H(TVRH)$, $R=Ph(TVRH)$,
 $R=4'-CH_3O-Ph(CH_3O-TVRH)$,
 $R=4'-NO_2-Ph(NO_2-TVRH)$.

удовлетворительно согласуются с экспериментом. Для радикала согласие достигается в случае метода МОХ, при этом расчеты показывают, что обе полосы (701 и 271 нм) обусловлены взаимодействием двух состояний: первое связано с электронным переходом с верхней двукратно заполненной (ВЗМО) на однократно заполненную (ОЗМО) молекулярную орбиталь, а второе - с ОЗМО на низшую вакантную (НВМО) орбиталь. Расчеты величин моментов переходов приводят к значениям 1.43 для полосы при 701 нм и 1.92 для 271 нм, что также хорошо согласуется с экспериментом.

Табл.7. Вычисленные и экспериментальные величины максимумов длинноволновых полос (в нм) в электронных спектрах поглощения вердазильных радикалов, соответствующих катионов и лейкосоединений

Соединение	Расчет		Эксперимент (I)
	ППП	ППДП/С:	
	Радикалы		
OVR^{\bullet}	561		670
TVR^{\bullet}	584		720,402
	701, 271 ⁽²⁾		
	Катионы		
OVR^+	542	593	445
TVR^+	562		548
$\text{CH}_3\text{O-TVR}^+$	625		578
$\text{NO}_2\text{-TVR}^+$	550		542
	Лейкосоединения		
OVRH	323	274	280
TVRH	342		332
$\text{CH}_3\text{O-TVRH}$	337		320
$\text{NO}_2\text{-TVRH}$	433		405

I - Данные литературы

2 - Метод МОХ

Из экспериментальных и расчетных данных следует, что включение электронодонорного заместителя (OCH_3) приводит к смещению длинноволновой полосы в электронном спектре поглощения катиона $\text{CH}_3\text{O-TVR}^+$ в красную, а соответствующего лейкосоединения - в синюю область спектра по отношению к незамещенному соединению. Направление смещения этой полосы под действием электроноакцептора - нитрогруппы - противоположно. Такое смещение максимума длинноволновой полосы можно объяснить рассмотрев природу молекулярных орбиталей, принимающих участие в переходе. При нечетном числе π -электронных пар, наиболее длинноволновой $\pi\pi^*$ -электронный переход реализуется, в соответствии с моделью, описывающей движение электрона в замкнутом ящике, с заполненной МО, характеризующейся симметричным, относительно мезо-положения молекулы (положение 6) распределением электронной плотности, на антисимметричную вакантную орбиталь. При четном числе π -электронных пар - орбитали меняются местами. Эти переходы спектроскопически неразличимы, однако введение заместителей в мезо-положение молекулы смещает положение лишь симметричного уровня, имеющего на этом атоме не нулевую электронную плотность. Электроноакцепторные заместители, стабилизирующие основное состояние в первом случае сдвигают длинноволновую полосу в коротковолновую область спектра, а во втором, напротив, стабили-

лизуется возбужденное состояние. Это вызывает смещение соответствующих полос в длинноволновую область спектра. Электронодонорные заместители действуют в противоположном направлении. Трифенилвердазилий-катион имеет нечетное число π -электронных пар (13, с учетом пары на Cl_2 -группе, положение 3), а лейкосоединение - четное. В связи с этим, электронодонорные заместители в соответствии с расчетными и экспериментальными данными (табл.7) вызывает смещение длинноволновой полосы в спектре катионов в красную область, а в спектре лейкосоединения в синюю, акцепторные заместители приводят к противоположному эффекту.

Для незамененного радикала TVR^{\cdot} в соответствии с расчетными данными первая полоса связана с $\pi\pi^*$ -электронным переходом с ВЗМО на ОЗМО. Так как электронодонорные заместители вызывают дестабилизацию орбиталей с нечетными номерами, в частности ВЗМО, с усилением электронодонорной способности заместителя энергия этой орбитали увеличивается, что смещает ее к ОЗМО и, естественно, обуславливает bathochrome смещение длинноволновой полосы. Для электроноакцепторных заместителей, вызывающих обратный эффект - стабилизацию орбиталей с нечетными номерами - наблюдаемое bathochrome смещение длинноволновой полосы связано, вероятно, с усилением конфигурационного взаимодействия двух электронных состояний, вызванных переходами с ВЗМО на ОЗМО и с ОЗМО на НВМО.

Расчеты показывают (табл.5), что наибольший электронный заряд в TVR^{\cdot} связан с атомом N_1 . На основании этого, в соответствии с данными, полученными для радикалов бензильного ряда, можно ожидать для наиболее длинноволновой полосы TVR^{\cdot} такой $\pi\pi^*$ -электронный переход, который приведет к увеличению электронного заряда на атоме N_1 и дипольного момента в возбужденном состоянии: с ВЗМО на ОЗМО. Это предположение подтверждается результатами расчетов энергий электронных переходов с учетом КВ в вердазильном радикале, а также имеющимися экспериментальными данными, согласно которым дипольный момент в возбужденном состоянии (на полосе 400 нм) увеличивается.

Полученные в этих двух главах результаты позволили интерпретировать природу полос в электронных спектрах поглощения стабильных радикалов ряда классов, выяснить закономерности влияния строения на их спектральные характеристики; эти данные используются для обоснования рассмотренных в последующих главах работы механизмов переноса электрона в редокс-реакциях с их участием.

III. Кинетика и механизм адиабатического переноса электрона в реакциях электронного диспропорционирования стабильных углерод-, азот- и кислородсодержащих радикалах

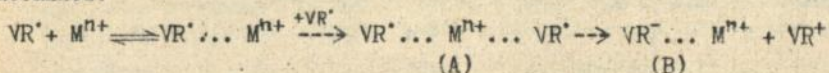
Реакции электронного диспропорционирования стабильных радикалов самопроизвольно, как правило, не протекают. Их инициирование связано с воздействием дополнительных факторов, например, протонодоноров, ионов

ряда металлов. противоионов для ион-радикалов, активацией светом. Анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных позволяет заключить, что эти процессы включают две общие для широкого круга радикалов стадии: первая связана с образованием комплекса между исходным радикалом и молекулой инициатора и вторая - с окислительно-восстановительной реакцией между этим комплексом и исходным радикалом.

III. I. Механизм электронного диспропорционирования стабильных вердазильных и феноксильных радикалов под действием солей цинка и кадмия, активных центров поверхности кремнезема. Под действием минеральных кислот на вердазильные радикалы (VR^{\cdot}) образуются катионы (VR^+) и лейкосоединения (VRH): $2VR^{\cdot} + H^+ \rightarrow VR^+ + VRH$. Соответствующие катионы наблюдаются также в ходе реакции трифенилвердазильных радикалов в присутствии солей Zn^{2+} и Cd^{2+} в среде ацетонитрила и тщательно обезвоженного тетрагидрофурана. Расход радикала при этом вдвое превышает количество образующегося катиона. Добавки воды к реакционной системе не только не ускоряют, что можно было бы ожидать в случае гидролиза соли, а напротив, приводят к восстановлению исходной концентрации радикала, т.е. возвращают реакцию в начальное состояние. Аналогично действует добавка пиридина.

Кинетические кривые расходования радикала, либо накопления катиона в реакции с перхлоратом цинка в среде ацетонитрила имеют α -образный характер. Из стехиометрических измерений следует, что на одну молекулу $Zn(ClO_4)_2$ расходуется, примерно, шесть молекул радикала. Соли кадмия проявляют в этих реакциях свойства подобные Zn^{2+} .

Полученные данные свидетельствуют в пользу реакции электронного диспропорционирования вердазильных радикалов под действием солей этих металлов:



Перенос электрона происходит, вероятно, в комплексе, образованном ионом металла и двумя молекулами радикала (A). Добавка электронодонора приводит к вытеснению аниона из внутренней сферы комплекса (B) и к реакции компрпорционирования VR^{\cdot} и VR^+ с образованием исходного VR^{\cdot} .

Эффект, подобный действию ионов металлов, вызывает и активные центры поверхности кремнезема. Так, трифенилвердазильный радикал легко адсорбируется на поверхности аэросила из раствора ацетона. Пластика аэросила, извлеченная из раствора, окрашена в зеленый цвет, дает характерную для радикала полосу поглощения - 720 нм и девятилинейчатый спектр ЭПР. По мере десорбции растворителя цвет пластики изменяется на фиолетовый ($\lambda_{max} = 540$ нм), сигнал ЭПР при этом исчезает. Эта окраска характерна для диамагнитного катиона. Откачанные в вакууме (10^{-5} торр) фио-

латовые пластинки аэросила с адсорбированным VR^+ после контакта с парами ацетона, диэтилового эфира или метанола вновь приобретают зеленую окраску, а в спектре ЭПР наблюдается характерный для VR^+ сигнал. Диэтиловый эфир практически не реагирует с катионом VR^+ , а для ацетона и метанола реакция с образованием радикала протекает чрезвычайно медленно. Те же явления наблюдаются при изменении температуры (рис.5).

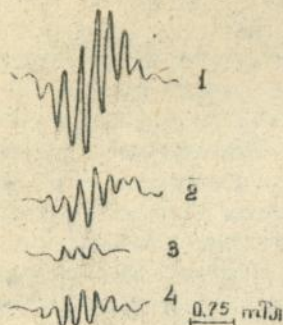


Рис.5. Спектры ЭПР адсорбированного на поверхности аэросила трифенилвердазильного радикала (1), после контакта с парами метанола при 20° (2), 60° (3) с последующим охлаждением до 30° (4).

Наблюдаемые реакции обусловлены, по-видимому, присутствием на поверхности кремнезема протонированных силанольных групп. Молекулы эфира, спирта или ацетона блокируют их и смещают равновесие в сторону радикала. При десорбции растворителя водородные связи с ним разрушаются и равновесие смещается в сторону катиона. Аналогично действует изменение температуры, эти данные могут, по-видимому, быть использованы для установления температурной границы разрушения поверхностных Н-комплексов. Характерно, что молекулы VR^+ , обычно мало чувствительные к протону гидроксильной группы в спиртах, весьма чувствительны к слабокислым центрам поверхности аэросила.

Исследовано также взаимодействие исходного и модифицированного CH_3O -группами кремнезема с вердазильными и феноксильными радикалами - радикалом Коппингера и индофеноксидом.

Для этих радикалов по данным, полученным из спектрофотометрических измерений и спектров ЭПР, наблюдаются те же реакции, что и для вердазильного. При контакте метоксиаэросила с раствором (в гексане, бензоле или ацетоне) вердазильного радикала, наиболее реакционноспособного в этих реакциях, зеленая окраска пластинки после откачки растворителя не изменяется, а в спектре ЭПР наблюдается сверхтонкая структура, характерная для VR^+ .

§.2. Влияние природы заместителей и среды на кинетику и механизм переноса электрона в реакциях вердазильных радикалов с сулемой. При смешивании растворов трифенилвердазильного радикала и сулемы наблюдается исчезновение характерного для радикала зеленого окрашивания (в среде ацетонитрила $\lambda_{max} = 720$ нм, $\epsilon = 3.63$) и возникновение фиолетового, обусловленного соответствующим катионом ($\lambda_{max} = 540$ нм, $\epsilon = 4.04$). Две изобестические точки на спектрофотометрических кривых свидетельствуют о количественном превращении радикала VR^+ в катион VR^+ ,

в связи с этим, реализуется условие: $K_2[\text{HgCl}_2] \ll 1$. Напротив, для электроноакцепторных, это условие не выполняется, что и вызывает в среде пропиленкарбоната изменение порядка реакции по сулеме от 2 до 1. Ацетонитрил по сравнению с пропиленкарбонатом образует более прочные комплексы с HgCl_2 , что приводит к понижению при переходе к первому величине константы K_2 и к увеличению до двух порядка реакции по сулеме.

Табл.8. Кинетические параметры реакции вердазильных радикалов с заместителями R с HgCl_2 в пропиленкарбонате

R	$K_2 \cdot 10^{-2}$ M ⁻¹	$k' \cdot 10$ M ⁻¹ ·с ⁻¹	E_A кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹
CH ₃ O	4.0	25	31.0	142
CH ₃	6.0	8.5	40.6	118
H	49	4.1	18.4	199
Cl	200	1.1	26.0	134
NO ₂	14000	0.065	41.0	158

х В среде ацетонитрила. Строение активированного комплекса. Полученные данные показывают, что исследованная реакция связана с процессом электронного диспропорционирования вердазильных радикалов.

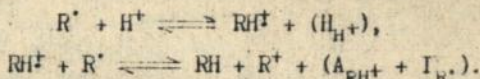
Потенциал полярографического восстановления исходного радикала, высок (-0.76 В, относительно НгЭ). Образование комплекса с HgCl_2 приводит к его снижению, что, естественно, обусловлено взаимодействием молекулярных орбиталей VR^\cdot и HgCl_2 . На основе теории внешнесферного переноса электрона рассчитан потенциал восстановления комплекса радикала с HgCl_2 . Для этого строения активированного комплекса задано на основе анализа возможных вариантов комбинации радикалов с HgCl_2 с учетом результатов квантово-химических расчетов для VR^\cdot , экспериментальных данных, связанных с наблюдением необычного сигнала ЭПР в системе, содержащей вердазильный радикал и AlCl_3 в бензоле. Последний свидетельствует о быстром электронном обмене, вероятно, в комплексе $\text{VR}^\cdot \dots \text{AlCl}_3 \dots \text{VR}^\cdot$. Предполагается, что обсуждаемые комплексы (А) и (В) реализуются, по-видимому, за счет донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных $2p_x$ -электронных пар атомов азота в положении 1 гетерокольца и вакантной бр-атомной орбиталь р-группы. Активированный комплекс имеет, вероятно, структуру π -сэндвича.

Расчитанная для пропиленкарбоната в эллиптической модели величина потенциала восстановления комплекса (В) составляет - 0.16 В. Сле-

В ряду радикалов от $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ к NO_2 - величины констант уменьшаются, что обусловлено понижением в нем электронодонорной способности заместителей. В связи с этим константа ρ в уравнении Гаммета для величин k' ($\log k'^R/k'^H = -2.39\sigma$, $\rho = 0.996$) отрицательна. Высокие отрицательные значения энтропии активации (табл.8) свидетельствуют об упорядоченности

довательно, потенциал восстановления радикала из-за образования комплекса понижается, примерно, на 0.6 В.

III.3. Механизм переноса электрона в реакциях электронного диспропорционирования стабильных феноксильных, вердазильных, фенилзамещенных метильных и нитроксильных радикалов под действием протонодоноров. Естественно предположить, что величина суммарного энергетического эффекта (ΔG) в этих реакциях определяется средством исходного радикала (R^\cdot) к протону (H_{H^+}), потенциалом его ионизации (I_{R^\cdot}), средством к электрону (A_{RH^+}) катион-радикала RH^+ , образующегося на первом этапе реакции - протонировании:



Нами сопоставлены энергетические характеристики этих процессов для ряда стабильных радикалов. Величины H_{H^+} , I_{R^\cdot} и A_{RH^+} получены путем сравнения полных энергий (E) молекул, ионов и радикалов R^\cdot , R^+ , RH^+ и RH (для равновесных геометрий): $H_{H^+} = E_{RH^+} - E_{R^\cdot}$ и т.д. Расчеты проводились методами INDO и MINDO/3. Объектами исследования были: 2,4-дифенил- (Ph_2VR^\cdot) и 2,4,6-трифенилвердазильный (Ph_3VR^\cdot), феноксильный (PhO^\cdot) и 2,4,6-три-трет-бутилфеноксильный ($TtB-PhO^\cdot$), 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксильный (RNO^\cdot), трифенил- (Ph_3C^\cdot) и дифенилметильный (Ph_2CH^\cdot), перфторметилнитроксильный (FNO^\cdot) и нитроксильный (H_2NO^\cdot) радикалы. Место протонирования в радикалах определялось по максимальной величине отрицательного заряда. Для оценки точности результатов расчетов сопоставлены соответствующие данные для CH_3^\cdot , NH_2^\cdot и OH^\cdot , для которых известны необходимые экспериментальные и расчетные данные (для метильного радикала расчеты проводились также методом ССП- X_α). Сопоставление экспериментальных и вычисленных в приближениях INDO и MINDO/3 величин потенциалов для последних дало основание заключить, что наиболее достоверные данные могут быть получены с помощью метода MINDO/3.

Рассмотрение результатов расчета для описанных выше радикалов (табл.9) показывает, что по абсолютной величине значения H_{H^+} возрастают в ряду FNO^\cdot , HNO^\cdot , RNO^\cdot , а также при переходе от PhO^\cdot к $TtB-PhO^\cdot$, что, очевидно, вызвано включением в радикал электронодонорных заместителей. Такие же изменения наблюдаются при увеличении области делокализации π -электронов в рядах H_3VR^\cdot , Ph_2VR^\cdot , Ph_3VR^\cdot и CH_3^\cdot , Ph_2CH^\cdot и Ph_3C^\cdot . Величины I_{R^\cdot} , естественно уменьшаются при введении в радикал электронодонорных заместителей ($FNO^\cdot > H_2NO^\cdot > RNO^\cdot$ и $PhO^\cdot > TtB-PhO^\cdot$) и при увеличении области делокализации π -электронов. Рассчитанные величины I_{R^\cdot} хорошо коррелируют с соответствующими значениями сродства к протону: $I_{R^\cdot} / H_{H^+} = -0.73 I_{R^\cdot} + 13.63$, $r = 0.956$ для радикалов, содержащих гетероатомы и $I_{R^\cdot} / H_{H^+} = -8.86 I_{R^\cdot} + 12.69$, $r = 0.999$ для углеводородных ради-

Табл. 9. Рассчитанные в приближении MNDO/3 величины (в эВ) потенциалов ионизации (I_R) и сред-
ства к протону (H_H) исследованных радикалов, средства к электрону (A_{RH}) катон-радикалов из
соответствующих лейкоосоединений, а также суммарные эффекты ($\Delta H = A_{RH} + I_R$, $\Delta G = H_H + \Delta H$)

Р а д и к а л ы

Потен- циал	FNO^+	H_2NO^+	FNO^+	FNO^+	PhO^+	$TiB-PhO^+$	H_3VR^+	Ph_2VR^+	Ph_3VR^+	CH_3^+	Ph_2CH^+	Ph_3C^+
H_H^+	-5.52	-6.60	-8.38	-8.54	-8.73	-8.41	-8.95	-9.35	-4.48	-6.85	-7.12	
I_R	+10.92	+9.29	+6.92	+8.18	+7.02	+6.90	+6.11	+5.89	+9.57	+6.87	-6.45	
A_{RH}^+	-10.15	-8.29	-5.84	-7.80	-6.09	-5.57	-5.14	-5.14	-12.26	-8.56	-8.56	
ΔH	+0.77	+1.00	+1.08	+0.38	+0.52	+0.81	+0.54	+0.75	-2.69	-1.69	-1.73	
ΔG	-4.75	-5.60	-7.30	-8.16	-8.21	-7.60	-8.41	-8.60	-7.17	-8.54	-8.85	

калов. Тот факт, что наблюдается именно две прямые, хорошо согласуется с имеющимися в литературе результатами.

Заключительный этап реакции электронного диспропорционирования приводит к образованию стабильного продукта RH . Сопоставление величин в A_{RH}^+ в ряду обсуждаемых радикалов (значения A_{RH}^+ и I_{RH} по абсолютной величине совпадают) свидетельствует об их симбатном изменении значениям I_R , причем, если для феноксильных, нитроксильных и вердазильных радикалов наблюдается превышение I_R над I_{RH} в пределах, примерно, от 0.5 до 1 эВ, то для углеводородных радикалов имеет место обратное соотношение - $I_R < I_{RH}$, а разница увеличивается до 1.7 эВ. Этот эффект связан с различным воздействием в этих рядах на систему π -связей.

Сопоставление величин суммарного энергетического эффекта (ΔG) для радикалов разных классов приводит к следующему ряду (значения $|\Delta G|$ в нем повышаются): FNO^+ , RNO^+ , $TiB-PhO^+$, Ph_2VR , $Ph_2CH^+ \approx Ph_3VR$, Ph_3C^+ , в котором реакционная способность радикалов в реакции диспропорционирования под действием протонодоноров увеличивается. В самом деле известно, что вердазильные радикалы вступают в реакцию под действием даже слабых протонных кислот (например, уксусной), феноксильные и нитроксильные - лишь сильных (H_2SO_4 , HI), а $(CF_3)_2NO^+$ - с кислотами практически не взаимодействует.

С возрастанием электронодонорной способности заместителей в вердазильном радикале скорость реакции

кислотного диспропорционирования, как известно, увеличивается. Сопоставление расчетных данных дает основание полагать, что наблюдаемый эффект связан с первой стадией процесса - протонированием, а не со стадией электронного переноса. Действительно, расчеты показывают, что основной вклад в величину ΔG вносит именно процесс протонирования, величины H_{H^+} для которого зависят как от природы радикала, так, естественно, и заместителей в нем. Например, величины $|\Delta H|$ возрастают при переходе к радикалам с электронодонорными заместителями (от FNO^{\cdot} к H_2NO^{\cdot} и RNO^{\cdot} , от PhO^{\cdot} к ТГБ- PhO^{\cdot}) или при увеличении системы π -сопряженных связей (H_3VR^{\cdot} , Ph_2VR^{\cdot} , Ph_3VR^{\cdot} и CH_3^{\cdot} , Ph_2CH^{\cdot} , Ph_3C^{\cdot}). В этом направлении, как отмечалось, увеличиваются и значения $|H_{H^+}|$, напротив, величины ΔH , примерно, постоянны из-за антибатного изменения I_R^{\cdot} и A_{RH^+} .

Необходимо отметить, что проведенные расчеты не учитывали влияния среды, которая несомненно приведет к изменению положения энергетических уровней, однако, на нашем мнению, это не вызовет нарушения приведенного выше ряда реакционной способности радикалов.

Обсуждаются также альтернативные варианты механизмов. Полученные результаты дают основание полагать, что схема, приведенная выше, наиболее энергетически выгодная для реакции электронного диспропорционирования стабильных радикалов разных классов под действием протодоноров.

Ш.4. Механизм переноса электрона в реакциях электронного диспропорционирования стабильных вердазильных радикалов. Диаграмма энергий редокс стадий реакции электронного диспропорционирования, например, VR^{\cdot} под действием протонов свидетельствует в пользу ее адиабатического маршрута. Действительно, неадиабатический ход реакции, как полагается нами, наиболее вероятен при условии, что величина теплового эффекта реакции (ΔG^0) сопоставима с энергией возбуждения ее продуктов (ΔG^{\ddagger}). Для

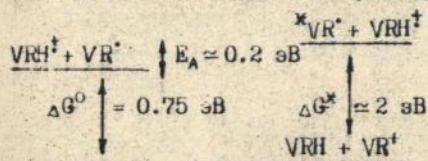


Диаграмма энергии для реакции $VRH^{\ddagger} + VR^{\cdot}$

исследованной нами реакции величина ΔG^0 , как показывают результаты квантовохимических расчетов (0.75 эВ, табл.9) и экспериментальные данные для реакции с участием $HgCl_2$ (0.42 эВ), существенно ниже энергии возбуждения одного из продуктов реакции ($\Delta G^{\ddagger} \approx 2$ эВ, табл.7). В согласии с предлагаемым адиабатическим маршрутом редокс реакции процесса электронного диспропорционирования стабильных радикалов находятся и величины ΔE^{\ddagger} , которые, например, в случае $HgCl_2$ (табл.8) велики и отрицательны.

Описанные выше данные позволили обосновать механизмы реакций электронного диспропорционирования стабильных свободных радикалов разных классов, выяснить общие закономерности их течения, влияния природы за-

местителей и среды, обосновать адиабатический маршрут переноса электрона в их редокс-стадиях. Эти представления дополняются и развиваются результатами исследований реакций электронного обмена - ключевыми в области механизмов переноса электрона.

IV. Механизмы переноса электрона в реакциях электронного обмена и восстановления галогидсодержащих ароматических соединений

Центральное место в развитых Р.Догонадзе и Р.Маркусом плодотворных теоретических представлениях, описывающих течение редокс реакций, отведено среде. Изменение равновесной конфигурации ее молекул вокруг реагентов приводит, как полагают, к их перезарядке. Описанный в работе анализ идеологии, положенной в его основу, свидетельствует, однако, о том, что ряд ее положений остается открытым для обсуждения.

IV.1. Маршрут элементарных актов переноса электрона в реакциях электронного обмена между ион-радикалами нитробензолов и исходными соединениями. Рассмотрение (табл.10) кинетических параметров для реакции электронного обмена ($X-Ph-NO_2^{\cdot+} + X-Ph-NO_2 \rightleftharpoons X-Ph-NO_2 + X-PhNO_2^{\cdot+}$, анион-радикалы получены электрохимическим путем на фоне $n-Bu_4NClO_4$), величин электрохимических потенциалов и констант расщепления a^N на ядрах атомов азота нитрогруппы в спектрах ЭПР показывает, что с усилением электроноакцепторной способности заместителей в положении 4 бензольного кольца скорость реакции увеличивается. Этот эффект связан как с увеличением энтропии, так и с понижением энергии активации.

Табл. 10. Кинетические параметры реакции электронного обмена (k - л.моль⁻¹сек⁻¹, E_A кДж/моль, ΔS^\ddagger Дж.моль⁻¹К⁻¹), электрохимические потенциалы ($E_{I/2}$, В, относительно НСЭ) и величины соотношения $\Delta G_X^\ddagger / \Delta G^H$, констант расщепления a^N (inТл) в спектрах ЭПР анион-радикалов от ядер ^{14}N

Заместители	$k \cdot 10^{-6}$	E_A	$-\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_X^\ddagger / \Delta G^H$	$E_{I/2}$	a^N
				Расчет	Эксп.	
4-CH ₃	4.4	16.0	71.0	0.85	1.03	1.08
H	6.8	17.0	66.0	1	1	1.03
4-Cl	50.0	14.5	57.0	0.9	0.85	0.98
4-COOCH ₃	100.0	13.0	57.0	0.75	0.8	0.77
4-(4'-NO ₂ -C ₆ H ₄ -)	730	9	54.0	0.47	0.66	0.34

В соответствии с теорией внешнесферного переноса электрона величина

на свободной энергии активации (ΔG^\ddagger) для реакции электронного обмена контролируется энергией реорганизации среды, определяемой, в свою очередь величинами диэлектрических постоянных среды и радиусами реагентов. В табл. IО. сопоставлены вычисленные на этой основе и экспериментальные значения соотношений $\Delta G_X^\ddagger / \Delta G_H^\ddagger$ для исходного нитробензола и соединения с заместителем X. Рассмотрение этих данных показывает, что величины ΔG^\ddagger контролируются не только радиусами реагентов, а донорно-акцепторными характеристиками их. Об этом, в частности, свидетельствуют корреляционные зависимости кинетических параметров от электрохимических потенциалов: $E_A = -(13.8 \pm 0.2)E_{1/2} \pm 0.1$ и $\lg k = -(5.7 + 1.1) \pm (13.5 + 0.2)$. В случае изменения природы среды достигается хорошее согласие вычисленных величин с экспериментальными (например, для нитробензола при переходе от диметилформамида к ацетонитрилу $\Delta G_{DMFA}^\ddagger / \Delta G_{MeCN}^\ddagger = 0.88$ расчет, 0.89 эксперимент).

Понижение барьера с увеличением скорости связано, по нашему мнению с уплощением соответствующих диабатических кривых (рис.6, переход от а к б), что может быть вызвано возрастанием в этом ряду стабильности радикалов.

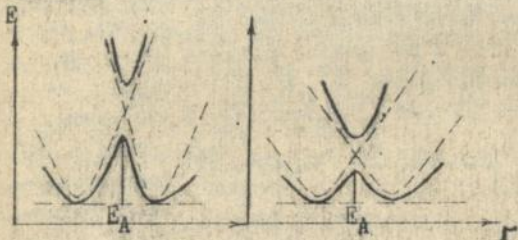


Рис.6. Возможные диабатические (пунктир) и адиабатические (сплошные) профили потенциальных энергий для реакции электронного обмена

Значение энтропии активации для рассмотренных реакций велики и отрицательны, причем для переноса электрона они в некоторых случаях даже ниже соответствующих величин для других процессов (сопоставьте данные для реакций восстановления трифенилвердазилий-катионов аминами и S_{H2}). Эти изменения согласуются с предположением об адиабатическом маршруте этих реакций, ибо в противном случае можно было бы ожидать возрастание величин ΔS^\ddagger (повышение предэкспоненты).

Что же определяет подтвержденную экспериментально возможность образования радикалов в химических, в частности нуклеофильных, реакциях? Естественно положить, что в качестве таковых выступают термодинамические факторы. Об этом, например, свидетельствует рассмотрение диабати-

Для обоснования механизма рассматриваемых реакций сопоставим кинетические параметры этих и подобных им реакций нуклеофильного замещения. Из приведенных данных (табл. II) видно, что величины констант скорости для нуклеофильных реакций ниже по сравнению с соответствующими значениями для реакций переноса электрона. Это естественно, связано с большей под-

Табл. II. Кинетические параметры ряда реакций (k в л.моль⁻¹.сек⁻¹, E_A - в кДж.моль⁻¹, ΔS^\ddagger в Дж.моль⁻¹. К⁻¹)

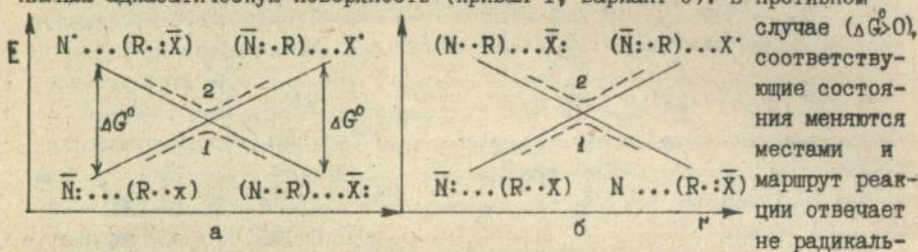
Реакции	k	E_A	$-\Delta S^\ddagger$
Реакции S_N2 (1)	$10^{-10} + 10^2$	$50 + 120$	$15 + 150$
Электронный обмен (нитробензолы)	$10^6 + 10^8$	$10 + 20$	$50 + 75$
Редокс-реакции стабильных радикалов (2)	$1 \cdot 10^3 + 6 \cdot 10^4$	$54 + 67$	$44 + 53$
Восстановление трифенилвердазий-катионов аминами (3)	$4 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^6$	$28 + 50$	$115 + 155$

1 - Parker A. J. Chem. Rev., 1969, 62, 1.

2 - Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. - Киев, 1977 г.

3 - Полумбрик О.М. Химия вердазийных радикалов. - Киев, 1984 г.

ческих кривых для валентных состояний, отвечающих нуклеофильным реакциям ($N^+ + RX \rightarrow N-R + X^-$). Естественно положить, что при условии, когда величина стандартной энергии (ΔG°) для редокс перехода меньше нуля, состояние, отвечающее радикальным продуктам ($N^\cdot, R^\cdot; X^-$) попадет на нижнюю адиабатическую поверхность (кривая 1, вариант б). В противном



случае ($\Delta G^\circ > 0$), соответствующие состояния меняются местами и маршрут реакции отвечает не радикальному. Иллюстрируем это положение на примере реакций металлоорганических соединений с электроноакцепторами, в частности, реакции Фиттига.

IV.2. Роль донорно-акцепторных характеристик реагентов в определении маршрута реакции Фиттига. В исследованной реакции Фиттига, проявляются характерные черты редокс процессов: при смешивании ряда нитрозамещенных галоидбензолов (4-Cl-PhNO₂; 2-Cl, 5-NO₂-PhNO₂; 2Cl-PhNO₂ и др.) с фениллитием и фенилмагнибромидом в тетрагидрофуране наблюдается появление интенсивных сигналов ЭПР. Обнаружено, что измеренные величины расщеплений в спектрах ЭПР образующихся анион-радикалов (AP), особенно для ядер ¹⁴N существенно превышают таковые в аналогичных анион-

радикалах, полученных электрохимическим восстановлением, что может свидетельствовать об образовании ионных пар с Li^+ и MgBr^+ . Например, нитрогруппы в анион-радикале динитропроизводных в отличие от генерируемых электрохимическим путем, не эквивалентны: электронная плотность сосредоточена на одной из них, связанной с противоионом. Акцепторная активность нитрогрупп в этих соединениях в случае Li^+ определяется, по нашему мнению, плотностью заряда на группе NO_2 , а для $\text{Mg}^{2+}(\text{MgBr}^+)$ - ее поляризуемостью.

В исследованных случаях АР стабилизирован значительной локализацией электронной плотности на группе NO_2 , чему способствует также фиксация катиона в ионной паре. В случае повышенной поляризуемости галоидного заместителя происходит быстрое отщепление его в виде отрицательного иона, а нитрозамещенный фенильный радикал, отрывая водород от растворителя, превращается в нитробензол. В исследованных нами реакциях вклад этих процессов незначителен.

Итак, полученные данные качественно согласуются со схемой, включающей редокс переходы. Свободные радикалы, в согласии с предположением описанным выше, наблюдаются, естественно, при условии, что энергия в результате такого перехода понижается. Так, в реакции фениллития с нитробензолами величины стандартной энергии Гиббса $\Delta G^0 \approx -1$ эВ (потенциалы восстановления нитробензолов составляют ~ -1 В, а окисления PhLi близок к потенциалу восстановления бензола ~ -2.5 В). Для реакции $\text{Ph}_3\text{CCl} + (\text{t-Bu})_3\text{PhO}^- \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{C}^+ + (\text{t-Bu})_3\text{PhO}^+ + \text{Cl}^-$ (Билевич К.Е., Бубнов И.И. и др. Изв. АН СССР, сер.хим., 1971, 1811), $\Delta G^0 = -0.65$ эВ (вычислено на основании окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих радикалов), что предопределяет возникновение радикалов в ее ходе, а, например, для реакции 1,3-дитианиллития с 6-хлор(иод)-1-гексеном (E. Juaristi et al. Tetrahedron, 1985, 26, 1927) $\Delta G^0 > 0$ (потенциал окисления, к примеру, аллиллития, составляет от -1.2 до -1.58 , потенциал окисления 1,3-дитианиллития, естественно, выше по абсолютной величине, а восстановления *p*-Bu-галогенида -2.0 В). Образование свободных радикалов в последней в связи с этим не происходит; ход ее связан с классическим S_N2 маршрутом.

Величины констант скорости редокс реакции, в соответствии с представлениями внешнесферного переноса электрона, определяются значениями стандартной энергии Гиббса, т.е. термодинамической характеристикой. Это соотношение - частный случай фундаментального выражения Поляни-Семенова, связывающего кинетические и термодинамические параметры. Естественно положить, что и для ключевых нуклеофильных реакций оно также имеет место, что действительно, и наблюдается: $\lg k = -(1.3 \pm 0.15) \Delta G^0 - (2.8 \pm 0.3)$, где ΔG^0 - в эВ. Эта зависимость может свидетельствовать в пользу редокс переходов в обсуждаемых нуклеофильных реакциях. Она пока-

зывает, сколь неоднозначны могут быть выводы, основанные на подобных корреляциях.

IV.3. Использование реакций переноса электрона для разработки неразрушающих методов контроля герметичности изделий. Для контроля герметичности изделий ряда отраслей народного хозяйства широко используются различные аппаратные методы. Применение их предусматривает уникальное оборудование, например, масс-спектрометрические методы и высокий уровень профессиональной подготовки операторов. Несомненный практический интерес представляет совершенствование неаппаратных методов течеискания, к которым относятся химические.

Имеющиеся в литературе, полученные нами экспериментальные и расчетные данные позволили предложить вердазильный радикал в качестве чувствительного индикатора. В опрессовочную жидкость добавляли небольшое количество кислоты (HCl , H_2SO_4). В местах сквозных дефектов зеленая окраска состава изменялась из-за перехода радикала в катион. Эта композиция, несмотря на высокую чувствительность (примерно, 10^{-5} - 10^{-6} л.мкм рт.ст./с по скорости вытекания опрессовочной жидкости), недостаточно технологична. В связи с этим нами разработан ряд чувствительных химических методов контроля герметичности, основанных на каталитических окислительно-восстановительных превращениях ароматических аминов: N,N,N,N-тетраметил-пара-фенилендиамина, п-этоксанилина, диметоксибензидина. Эти методы в ряде случаев позволили не только локализовать место негерметичности, но оценивать и величину течи, что важно для принятия правильного технологического решения для ее ликвидации. Для разработки этих методов нами, в частности, исследован механизм каталитического окисления п-этоксанилина бромат-ионами.

Известно, что эта реакция катализируется следами V^{5+} в интервале pH 0.5-1.5. Полученные методами ЭПР и спектрофотометрии с помощью бромид-селективного электрода результаты, позволяют описать данный процесс рядом последовательных стадий, в котором катализатор $-\text{V}^{5+}$ выступает в качестве медиатора между анилином и бромат-ионом. В этой реакции нами наблюдались колебания концентрации пара-этоксанилина. Внедрение разработанных методов на предприятиях машиностроительных отраслей промышленности дало фактический экономический эффект около 400 тыс. рублей.

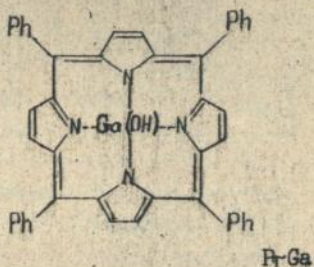
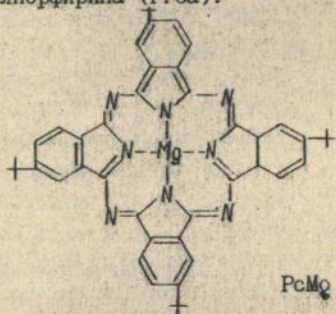
В данной главе описаны механизмы реакций электронного обмена между анион-радикалами нитробензолов и исходными соединениями, рассмотрен возможный канал образования радикалов в реакции Фиттига, связанный с величинами термодинамических параметров, показано, как реакции переноса электрона могут быть использованы для разработки чувствительных химических методов неразрушающего контроля герметичности изделий. С различных позиций обосновано положение о том, что изученные реакции электронного обмена связаны с электронно-адиабатическими элементарными ак-

тами. В этой и предыдущей главе мы обсуждали реакции, тепловые эффекты которых не велики по отношению к энергии возбуждения реагентов, что, по нашему мнению, способствует их адиабатическому течению, электронно-неадиабатический ход редокс реакций наиболее вероятен при сближении этих величин. В связи с этим перейдем к рассмотрению более энергоемных реакций, в частности, процессов с участием возбужденных соединений.

У. Влияние строения стабильных азот- и кислородсодержащих радикалов на маршрут реакции с возбужденными металлопорфиринами и фталоцианинами

Триплетные состояния хлорофилла и его структурных аналогов - металлопорфиринов, обеспечивает протекание важных фотобиологических процессов. Триплетные состояния металлопорфиринов - относительно устойчивы, подробно изучено электронное строение и электронные спектры поглощения этих частиц, они широко исследованы в разнообразных фотохимических реакциях, что обусловило выбор их в качестве объектов исследования.

У.1. Влияние стабильных нитроксильных, вердазильных и феноксильных радикалов на механизм дезактивации триплетных состояний металлопорфинов. Методом импульсного фотолиза мы исследовали кинетику дезактивации триплетных состояний Mg-фталоцианина (PcMg) и Ga(OH) - тетрафенилпорфирина (PrGa).



Триплетный уровень (E_T) PcMg расположен при $\sim 9000 \text{ см}^{-1}$, в то время как низший возбужденный уровень нитроксильных радикалов находится значительно выше ($E_N \approx 18200 \text{ см}^{-1}$) и слабо зависит от строения радикала. Такое взаимное расположение уровней приводит к неэффективности процесса переноса энергии возбуждения с $^3\text{PcMg}$ на нитроксильные радикалы. В соответствии с этим константы скорости тушения 2,2,6,6-тетраметил- и 2,2,6,6-тетраметил-4-он-пиперидилоксильными радикалами в толуоле составляют $1,0 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $1,4 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$, соответственно, что значительно ниже диффузионной ($k_d = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Предполагается, что механизм тушения этими радикалами связан с каталитическим ускорением интеркомбинационной деградации энергии.

Значительно более эффективно дезактивируют триплетные состояния $PcMg$ замещенные трифенилвердазильные радикалы (табл. 12). Известно, что трифенилвердазильные радикалы проявляют сравнительно слабые электроноакцепторные свойства и обычно выступают в роли электронодоноров. С другой стороны, тушение триплетно-возбужденных молекул металлопорфиринов восстановителями крайне неэффективно. Следовательно, можно ожидать, что механизм переноса заряда не играет заметной роли в тушении триплетного состояния $PcMg$ вердазильными радикалами. В согласии с этим предположением величины k_q не коррелируют со значениями окислительно-восстановительных потенциалов, а повышение диэлектрической проницаемости среды приводит даже к ее уменьшению. Полученные данные свидетельствуют о

Табл. 12. Константы скорости дезактивации k_q триплетного состояния $PcMg$ замещенными трифенилвердазильными радикалами ($X-VR^*$), энергии (λ_{max} , толуол) наиболее длинноволновых переходов для радикала

$X-VR^*$	λ_{max} см ⁻¹	k_q (1)	10^{-6} (2)	$M^{-1} \cdot s^{-1}$ (3)
H-VR [*]	13950	200	61	34
Cl-VR [*]	13890	210	63	-
CH ₃ -VR [*]	13830	200	60	-
NO ₂ -VR [*]	13610	290	83	96
CH ₃ O-VR [*]	13570	-	81	-

1 - толуол, 2 - тетрагидрофуран

3 - пропиленкарбонат

толуоле $k_q = 1,2 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$), что также согласуется с механизмом переноса энергии.

Константа скорости тушения триплетных состояний $PcGa$ феноксильными радикалами индофеноксил и гальвиноксил в толуоле составляет $1,4 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$ и $2,1 \cdot 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$, соответственно. В данном случае тушение обусловлено, вероятно, переносом энергии с триплетного состояния порфирина на феноксильный радикал. Возможен также и перенос заряда на исследованные радикалы, проявляющих, как известно, высокое сродство к электрону.

У.2. Механизм переноса электрона в реакциях возбужденных фталоциан^{ов} с вердазил-катионами и нитроксильными радикалами. В исследованной реакции дезактивации триплетных состояний $PcMg$ вердазий-катиона-

том, что тушение триплетных состояний $PcMg$ трифенилвердазильными радикалами вызвано переносом энергии с пигмента на радикал. В пользу механизма переноса энергии свидетельствуют также корреляция между положением максимумов длинноволновых полос поглощения радикалов и константами k_q . Замена $PcMg$ на $PcGa$, триплетный уровень которого ($E_T \approx 14000 \text{ см}^{-1}$) близок к возбужденному уровню трифенилвердазильного радикала, приводит к увеличению константы скорости тушения (для H-VR^{*} в

ми $X\text{-VR}^+$ Br^- ($X = \text{NO}_2$, H и OCH_3) в среде пропиленкарбоната релаксация оптической плотности описывается двухкомпонентной кривой. Электронный спектр поглощения, соответствующий первой компоненте, совпадает со спектром триплет-триплетного поглощения $^3\text{PcMg}$, а для второй - представляет суперпозицию спектров катион-радикала фталоцианина (PcMg^+ , $\lambda_{\text{max}} = 520$ и 850 нм) и стабильного вердазильного радикала (H-VR^+ , $\lambda_{\text{max}} = 420$ и 720 нм). Вид второй компоненты этой кривой не зависит от концентрации $X\text{-VR}^+$ и длины волны, на которой она фиксировалась, она хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка (k_2 , эксп., табл. I3).

Табл. I3. Кинетические параметры фотохимического (k_1) и темнового (k_2) переноса электрона в реакции фталоцианина магния (PcMg) с вердазиль-катионами и фталоцианина алюминия (PcAl) с солями железа

Тушитель	$k_1 \cdot 10^{-9}$		k_2	
	М ⁻¹ · с ⁻¹	с ⁻¹	10^{-3} · с ⁻¹	10^{-8} · М ⁻¹ · с ⁻¹
	Эксп.	Расчет	Эксп.	Расчет
	PcMg			
$\text{CH}_3\text{O-VR}^+$	1.1(1)*	0.50	1.0	1.1(4)*
H-VR^+	1.2(2)	0.94	2.4	0.66(5)
$\text{NO}_2\text{-VR}^+$	1.43(3)	1.50	0.5	0.21(6)
	PcAl**			
$\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{bpy})_2$	0.44(7)*			
$\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bpy})_2$	0.28(8)			
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0.011(9)			

bpy-4,4'-бипиридил

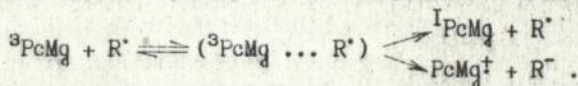
* Нумерация отвечает рис. 7,

** Данные Ohno T., Kato Sh. et al. J. Phys. Chem., 1983, 87.

днии происходит инициированный импульсом света перенос электрона с PcMg на катион $X\text{-VR}^+$, в результате которого образуется триплетная радикальная пара $^3(\text{PcMg}^+ \dots X\text{-VR}^+)$. Величины констант скорости этой реакции хорошо согласуются с вычисленными (табл. I3) на основе теории внешнесферного переноса электрона. Они проявляют тенденцию к увеличению в ряду заместителей X от $\text{CH}_3\text{O-}$ к NO_2 -группе, что, естественно, обусловлено возрастанием электроноакцепторной способности соответствующего катиона. Значения $\lg k_1$ хорошо укладываются на кривую (рис. 7) в зависимости от величины стандартной свободной энергии ΔG^0 , причем полученные нами

Исследование методом быстро остановленной струи реакции стабильного катион-радикала $\text{PcMg}^+\text{ClO}_4^-$ с вердазильными радикалами показало, что в среде дихлорэтана с наиболее слабым электронодонором $\text{NO}_2\text{-VR}^+$ при концентрациях реагентов $\sim 10^{-6}$ М реакция завершается за время меньше 10^{-2} с. Это позволяет допустить, что соответствующие константы близки к диффузионным. Полученные данные дают основание полагать, что на первой ста-

При увеличении концентрации нитроксильного радикала величина I/ν асимптотически приближается к значению $(I/\nu)_{\text{макс}} = 15000 \text{ с}^{-1}$ и, таким образом, предсказываемая уравнением Штерна-Фольмера, линейная зависимость отсутствует. Этот результат объясняется, по нашему мнению, участием в процессе тушения промежуточного возбужденного комплекса



У.3. Закономерности акта адиабатического и неадиабатического переноса электрона в реакциях стабильных радикалов с триплетно-возбужденными металлопорфиринами. Рассмотрение диаграммы энергий реакции ${}^3\text{PcMg} + \text{VR}^{\dagger}$ показывает, что ее течение может быть связано с адиабатическими актами. Так, величина стандартной свободной энергии для нее равна $\sim 0.7 \text{ эВ}$ (табл. I3), уровни отвечающие возбужденным состояниям вердазильного радикала (1.7 эВ), или катион-радикала (1.45 эВ) расположены значительно выше. Следовательно, можно полагать, что реагенты преодолев энергетический барьер, сопоставимый, по-видимому, с kT , адиабатически "скатываются" к продуктам реакции - триплетной радикальной паре. С адиабатическим ходом связана и темновая реакция обратного переноса электрона. Ее замедление и первый порядок в случае фотохимического инициирования процесса обусловлены, как показано выше, синглет-триплетной эволюцией спинов - неадиабатическим актом.

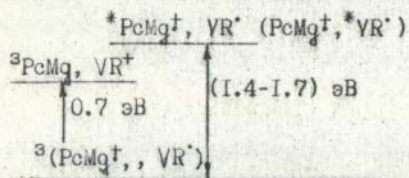


Диаграмма энергетических уровней реакции ${}^3\text{PcMg} + \text{VR}^{\dagger}$.

Переход к неадиабатическому маршруту, как предполагается нами, происходит, в тех случаях, когда величины стандартной энергии Гиббса сравнимы с энергиями возбуждения реагентов, т.е. составляют от 1.5 до 2.0 эВ. В пользу этого предположения свидетельствует сопоставление кинетических параметров ряда редокс реакций (табл. I4). Действительно, при уменьшении величины ΔG° , в соответствии с нашим предположением уменьшаются значения ΔH^{\ddagger} и возрастают ΔS^{\ddagger} (табл. I4, реакции I-2 и 3-6). По нашему мнению, можно выделить две характерные области величин кинетических параметров, одна из которых ограничена положительными и умеренно отрицательными значениями ΔG° , и вторая - отвечает экзотермическим реакциям с большим эффектом. В первой - величины ΔH^{\ddagger} монотонно понижаются, а ΔS^{\ddagger} - изменяются, примерно, от -70 до $-15 \text{ Дж} \cdot \text{М}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и находятся в пределах величин наблюдаемых для других редокс реакций (например, табл. II), во второй - значения ΔH^{\ddagger} , существенно понижаются до величин сопоставимых с kT , а ΔS^{\ddagger} - возрастают до -5 ± 10 ед. При

понижении ΔG^0 скорость реакции приближается к области контролируемой диффузией, что естественно, затрудняет анализ кинетических параметров. Кроме того, с возрастанием скорости меняется и лимитирующая стадия, что в частности, и обуславливает возникновение в ряде случаев отрицательных температурных коэффициентов.

Табл. I4. Кинетические параметры редокс реакций дезактивации возбужденных состояний (k - константа скорости, 298 K , $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$, ΔH^\ddagger - энтальпия активации, $\text{kJ}\cdot\text{M}^{-1}$, ΔS^\ddagger - энтропия активации, $\text{Дж}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ΔG^0 - свободная энергия, $\text{kJ}\cdot\text{M}^{-1}$).

Реакция *	k ^{кк}	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$	ΔG^0
1. Пирен + CNPh	1.22(7)	11.5	70.6	26.7
2. Нафталин + п-ди-CN-Ph	8.2I(9)	12.6	12.7	-66.2
3. $\text{Ru}^{2+}(\text{phen})_3 + (\text{CH}_3)_2\text{NPh}$	3.7(6)	27.3	27.5	24.2
4. $\text{Ru}^{2+}(\text{phen})_3 + \text{n}-((\text{CH}_3)_2\text{NPh})\text{CH}_3$	1.8(8)	16.5	31.2	8.7
5. $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3 + ((\text{CH}_3)_2\text{N})\text{Ph}$	1.7(8)	14.5	38.6	7.8
6. $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3 + \text{n}-((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{Ph}$	6.9(9)	14.8	7.0	-58.8
7. 9,10-ди-Ph-Ant ⁺ 9,10-ди-Ph-Ant ⁺ †	1.10 ¹⁰	-	-	-297.5

* Реакции I-6 - фотовозбужденные ароматические соединения или металлокомплексы; bpy-2,2'-бипиридил, phen-4,7-ди-метил-фенантроил-10, Ant-антрацен.

кк В скобках - величина показателя степени. Реакции I-2-- данные J.E.Baggott, M.J.Pilling, J.C.S. Farad. Trans., 1, 1983, 72, 221; реакции 3-6 - J.E.Baggott, J. Phys. Chem., 1983, 87, 5223; реакция 7 - R.P.Van Duynе, S.Fischer, Chem. Phys., 1974, 2, 183.

Эти данные позволяют полагать, что с понижением величины ΔG^0 , видимо, в области значений сопоставимых с энергией возбуждения (1.5-2 эВ) становится возможен неадиабатический перенос электрона.

Таким образом, установлено, что механизм дезактивации триплетных состояний фталоцианинов стабильными свободными радикалами определяется донорно-акцепторными характеристиками последних и положением полос в их электронных спектрах поглощения. Найдено, что в реакции возбужденного в триплетное состояние фталоцианина магния с вердазилий-катионами образуется долгоживущая триплетная радикальная пара, включающая стабильные катион-радикалы из фталоцианина и вердазилийный радикал. Обрат-

ный перенос электрона в ней лимитируется синглет-триплетной эволюцией спинов. Анализ диаграммы энергий этой реакции позволяет полагать, что ее маршрут связан с адиабатическими актами. На основе результатов сопоставления кинетических параметров ряда фотохимических редокс-реакций обосновано предположение о том, что при понижении величины ΔG^0 возможен переход к маршруту, который связан с электронно-неадиабатическими актами.

VI. Заключение

В основу выяснения маршрута актов переноса электрона в механизмах редокс-реакций стабильных свободных радикалов положен анализ экспериментальных данных, результаты которого вытекают из сопоставления предэкспоненциальных множителей, заключающих, как известно, практически всю информацию об электронных факторах, управляющих процессом, и рассмотрение энергетической диаграммы реакции. В связи с этим в терминах электронного строения регентов, установленного квантово-химическими и спектральными методами, проведен комплексный анализ кинетических параметров реакций электронного диспропорционирования стабильных радикалов ряда классов, электронного обмена, реакций нуклеофильного замещения и фотохимических редокс-реакций. Анализ изменения кинетических параметров этих реакций с величиной теплового эффекта показал хорошее согласие с результатами, вытекающими из рассмотрения возможных вариантов профиля поверхностей потенциальных энергий. Сопоставление величин кинетических параметров с соответствующими значениями для априори электронно-адиабатических реакций, рассмотрение энергетических диаграмм процессов позволяет убедительно полагать, что термические редокс-реакции, в согласии с имеющимися в литературе теоретическими моделями, связаны с электронно-адиабатическими актами. С другой стороны, при больших тепловых эффектах, сопоставимых с энергией возбуждения продуктов реакции (от 1.5 эВ и выше) реализуется, вероятно, электронно-неадиабатический маршрут элементарных актов.

Наше толкование делает сомнительным имеющиеся в литературе выводы о неадиабатическом ходе некоторых редокс-реакций. Для такого заключения необходим анализ всех кинетических параметров реакции, не ограниченный сопоставлением лишь величин констант скорости, и рассмотрение энергетической диаграммы реакции.

По-видимому, возможно классифицировать редокс-реакции на электронно-адиабатические и неадиабатические, принципиально отличающиеся характером взаимодействия в переходном комплексе: для первых, сильное взаимодействие, контролируемое, как известно, орбитальными эффектами, для вторых - слабое, определяемое, главным образом, разностью энергий начального и конечного состояний. В связи с этим становятся понятными причины возникновения компенсационного эффекта: понижение ΔH^\ddagger и уве-

лишение ΔS^\ddagger с возрастанием скорости реакции связано с переходом к менее упорядоченному переходному комплексу. Для электронно-адиабатических реакций, очевидно, характерно упорядоченное строение переходного комплекса \ddagger , в связи с этим, отрицательные величины ΔS^\ddagger (в тех случаях, естественно, когда протекание реакции не осложняется другими явлениями, как, например, для реакций S_N1) и большие, сравнительно с kT , величины энергии активации. В случае электронно-неадиабатического маршрута актов переноса электронов — большие скорости, лимитируемые, в основном, диффузией реагентов и, в связи с этим, зависимость константы скорости от вязкости среды, сопоставимые с kT величины энергии активации, повышение, по сравнению с электронно-адиабатическими, значений ΔS^\ddagger . Первая группа включает реакции нуклеофильного замещения, редокс-реакции стабильных радикалов с небольшими тепловыми эффектами (до, примерно, -1.5 эВ). С электронно-неадиабатическими актами связаны, естественно, реакции с большими величинами ($\sim 1.5-2.0$ эВ) экзотермических эффектов, по-видимому, процессы быстрого переноса протона, энергии и другие.

Проведенные исследования позволили выявить общие закономерности строения и энергетика электронных переходов в спектрах поглощения стабильных свободных радикалов. Так, для радикалов бензильного ряда PhX^\cdot замена атома X в рамках периода Периодической системы слева направо, а в группе — снизу вверх вызывает смещение наиболее длинноволновой полосы, обусловленной $\pi\pi^*$ -электронным переходом, в коротковолновую область спектра. Это, с одной стороны, связано с возрастанием в данном ряду электроно-акцепторных свойств атома X , а с другой — возрастанием дефицита электронной плотности на бензильном кольце, что затрудняет смещение электронов с бензильного кольца на экзо-группу. Длинноволновые $n\pi^*$ -полосы смещаются в этом ряду в красную область спектра. Для радикалов гидразильного ряда, как показали результаты наших расчетов, длинноволновые полосы обусловлены $\pi\pi^*$ -электронными переходами. Для свободных радикалов нами впервые установлено, что природа молекулярных орбиталей, принимающих участие в наиболее длинноволновом $\pi\pi^*$ -электронном переходе контролируется электроотрицательностью атома (атомов): реализуется такой электронный переход, который повышает, по сравнению с основным состоянием, дипольный момент радикала. Электронные $n\pi^*$ -переходы вызывают, естественно, обратный эффект — понижение дипольного момента. На основе этого возможно прогнозирование электронно-спектральных и спектрально-люминесцентных характеристик радикалов.

Проведен анализ механизмов редокс-реакций стабильных свободных радикалов в терминах симметрии граничных МО. Рассмотрены индуцированные светом реакции электронного диспропорционирования стабильных, вер-

дазильных, нитроксильного и феноксильного радикалов, реакции между вердазильным и феноксильным радикалом Коппингера, анион- и катион-радикалами из антрацена, возбужденного в триплетное состояние фталоцианина магния с нитроксильными радикалами. Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными, они дают основание полагать, что симметрия МО контролирует высоту барьера активации в редокс-реакциях стабильных радикалов, этот подход позволяет предвидеть электронную конфигурацию продуктов реакции.

Полученные данные, в частности для процессов электронного диспропорционирования, позволили предложить стабильные свободные радикалы в качестве цветных индикаторов в высокочувствительных составах контроля герметичности конструкций. С другой стороны, эти работы привели к развитию представлений о состоянии жидких сред в пристеночной области, что важно для понимания динамики процессов, протекающих в тонких капиллярах дефектов и, естественно, разработки новых методов контроля герметичности. Так, при температуре около 34 °С обнаружено существенное возрастание подвижности протонов в тонком капилляре по сравнению с объемом раствора, что привело к разработке нового способа контроля герметичности.

В ы в о д ы

1. На основе имеющихся в литературе и полученных нами данных сформулированы закономерности протекания актов переноса электрона в механизмах редокс-реакций стабильных свободных радикалов. Показано, что электронно-адиабатический или неадиабатический маршрут этих реакций определяется соотношением величины теплового эффекта и энергии электронного возбуждения ее участников. Основанная на этих представлениях классификация механизмов редокс-реакций позволяет предвидеть величины кинетических параметров и ход их изменения под воздействием природы среды, строения радикалов, температуры, обосновать возможные причины возникновения компенсационного эффекта.

Показано, что симметрия граничных МО и величины редокс-потенциалов стабильных свободных радикалов контролируют высоту барьера активации их редокс-реакций, что составляет основу для определения путей активации этих реакций и электронной конфигурации ее продуктов.

2. Установлено, что определяющая энергетiku $\pi\pi^*$ -электронных переходов природа МО свободных радикалов, участвующих в электронном переходе, контролируется электроотрицательностью его атомов: реализуется электронный переход между теми π -орбиталями, которые в возбужденном состоянии вызывают повышение электронной плотности на наиболее электроотрицательном атоме (или атомах) радикала, что позволя-

ет предвидеть ход изменения электронно-спектральных характеристик свободных радикалов.

3. Выявлены общие закономерности изменения геометрических параметров в ряду гетероаналогов бензильного радикала, включающем бензильные, аминифенильные, кремнийфенильные, фосфино- и тиофенильные свободные радикалы. Установлено, π -электронное приближение Хартри-Фока с градиентной поправкой, реализующий первый шаг к расширенному методу, дает надежные значения магнитно-резонансные характеристики исследованных свободных радикалов при условии достоверного выбора геометрических параметров.

4. Сформулированы основные положения, определяющие влияние электронного строения на положение и природу полос в электронных спектрах поглощения свободных радикалов указанного ряда. В согласии с имеющимися экспериментальными данными показано, что в ряду от PhCH^\bullet к PhO^\bullet и от PhNH^\bullet к PhS^\bullet полоса, обусловленная длинноволновым $\pi\pi^*$ -электронным переходом, смещается в коротковолновую область спектра, а длинноволновый $n\pi^*$ -электронный переход проявляется лишь для радикалов PhO^\bullet и PhS^\bullet . Установлено, что как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в пара-положении фенильного кольца таких свободных радикалов вызывают bathochromное смещение длинноволновых $\pi\pi^*$ -электронных полос, что связано с изменением положения однократно заполненной молекулярной орбитали в спектре МО и электронного заряда на фенильном кольце.

5. Выявлены и сформулированы основные представления об электронном и пространственном строении стабильных вердазильных и тетразолильных радикалов. Установлено, что пространственное строение гетерокольца вердазильного радикала отвечает полуванне, а тетразолильного - плоской структуре, что позволяет интерпретировать ряд их спектральных характеристик. Показано, что механизм выравнивания S -спиновой плотности на неэквивалентных атомах азота группы $>\text{N}-\text{N}-$ определяется ориентацией неподеленной $2p_z$ -электронной пары тригонально гибридного атома азота относительно π -системы гетерокольца.

Установлено, что длинноволновые полосы в электронных спектрах поглощения вердазильных радикалов и образующихся в его редокс-реакциях соответствующих ионов, а также лейкосоединениях обусловлены $\pi\pi^*$ -электронными переходами, а направленные смещения этих полос в зависимости от природы заместителей в фенильных кольцах определяется четностью, относительно мезо-положения гетерокольца, молекулярных орбиталей, между которыми происходит переход.

6. На основании анализа кинетических данных выявлены особенности механизмов реакций электронного диспропорционирования стабильных

свободных радикалов. Обнаружены и исследованы реакции электронного диспропорционирования стабильных вердазильных и феноксильных радикалов на поверхности кремнезема, вердазильных радикалов под действием солей Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} . Выяснены закономерности влияния природы заместителей в радикале, среды, иона металла и аниона на эти процессы. Установлено, что процессы электронного диспропорционирования стабильных радикалов под действием протонодоноров включают не менее двух стадий: протонирование радикала и последующего переноса электрона. На основании результатов квантово-химических расчетов показано, что основной вклад в энергетику процесса вносит стадия протонирования, определяющая кинетические закономерности этих реакций.

7. Установлено, что скорость реакции электронного обмена между анион-радикалами нитробензолов и исходными соединениями контролируется величиной энергии активации. Полагается, что стабильность ион-радикала определяет форму адиабатических потенциальных поверхностей и, в связи с этим, величины кинетических параметров этих реакций. Показано, что маршрут реакции металлоорганических соединений с электроакцепторами, в частности, с ароматическими нитросоединениями, контролируется термодинамическими характеристиками.

8. Выяснены пути дезактивации триплетных состояний металлопорфиринов стабильными радикалами разных классов, влияние природы среды, строения стабильных свободных радикалов на их скорость. Установлено, что кинетика и механизмы этих реакций определяются донорно-акцепторными характеристиками радикалов и положением полос в электронных спектрах поглощения радикала и пигмента.

Обнаружено, что взаимодействие возбужденного в триплетное состояние фталоцианина магния с вердазилий-катионом приводит к образованию необычно устойчивой, энергоемкой триплетной радикальной пары, включающей стабильные катион-радикал фталоцианина и вердазильный радикал. Выяснены механизмы фотохимических и темновых стадий этого процесса, роль актов адиабатического и неадиабатического переноса электрона в их ходе.

9. Разработаны новые, чувствительные химические методы неразрушающего контроля герметичности изделий, в основу которых положены каталитические редокс-реакции стабильных радикалов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Дегтярев Л.С., Голубенкова А.М., Бродский А.И. Кинетика обмена электронов между нитробензолами и их анион-радикалами.- Доклады АН СССР, 1970, 191, № 1, с. 138-140.
2. Дегтярев Л.С., Пономарчук М.П., Касухин Л.Ф. Процессы одноэлектронного переноса в реакциях Фиттига.- Ж. орган. химии, 1972, 8, № 11, с. 2353-2356.
3. Дворко Г.Ф., Дегтярев Л.С., Томяцкий А.К. Реакция трифенилвердазильного радикала с кислотами Льюиса.- Доклады АН СССР, 1972, 202, № 5, с. 1073-1075.
4. Дворко Г.Ф., Дегтярев Л.С. О реакции трифенилвердазильного радикала с сулемой.- Ж. орган. химии, 1974, 10, № 7, с. 1554-1555.
5. Дегтярев Л.С., Горлов Д.И. Электронное строение, спектры ЭПР и структура вердазильных радикалов.- Журн. структ. химии, 1975, 16, № 5, с. 769-773.
6. Тертых В.А., Дегтярев Л.С., Огенко В.М., Тропинов А.Г. Превращения трифенилвердазильного радикала на поверхности кремнезема.- Доклады АН УССР, серия Б, 1975, № 7, с. 635-637.
7. Дегтярев Л.С., Походенко В.Д. Рентгеноэлектронные спектры и электронное строение стабильных свободных радикалов.- Теорет. эксп. химия, 1979, 15, № 1, с. 88-91.
8. Degtyarev L.S., Stestenko A.A., Gorlov I.I. ESR spectra and electronic structure of the verdazyl and tetrazolynil free radicals.- Chem. Phys. Lett., 1980, 69, N 2, p. 323-326.
9. Тертых В.А., Огенко В.М., Дегтярев Л.С., Спирина И.А. Взаимодействие стабильных радикалов с активными центрами поверхности кремнезема.- Теорет. эксп. химия, 1980, 16, № 3, с. 395-397.
10. Дегтярева Л.Н., Пономарева Э.А., Дегтярев Л.С. Изучение электронодонорных свойств 3-трет.бутил.-1,5-дифенилвердазила.- Вестник Киевского политехнического института, серия хим. маш. и техн. 1980, № 17, с.31-36.
11. Дегтярев Л.С., Скуридин Е.Ю., Капинус Е.И. Кинетика и механизм тушения триплетных состояний металлопорфиринов стабильными радикалами.- Теорет. эксп. химия, 1980, 16, № 3, с. 397-401.
12. Дегтярев Л.С., Малетин Ю.А., Стеценко А.А. О диспропорционировании вердазильных радикалов в присутствии ионов цинка и кадмия.- Ж. общ. химии, 1981, 51, № 10, с. 2387-2388.
13. Богомаз В.И., Дегтярев Л.С., Воронин Е.Ф., Огенко В.М., Чуйко А.А. и др. Фенолазросилы. Авторское свидетельство, № 865871 от 21 мая 1981 г.
14. Дегтярев Л.С., Протопопова Л.Ф., Походенко В.Д. Электронное строение и спектры поглощения феноксильного радикала соответствующих ионов и фенола.- Журн. структ. химии, 1982, 23, № 6, с. 48-52.
15. Гузикович А.Г., Дегтярев Л.С. Исследование методом ССП- X_α электронного строения и спектральных характеристик метильного радикала.- Теорет. эксп. химия, 1982, 18, № 5, с. 520-525.
16. Дегтярев Л.С., Стеценко А.А. Акты адиабатических и неадиабатических переходов в реакции вердазильных радикалов с сулемой.- Теорет. эксп. химия, 1983, 19, № 4, с. 419-429.
- 17.^(с) Дегтярев Л.С., Стеценко А.А. Квантово-химическое исследование механизма реакций диспропорционирования стабильных радикалов под действием кислот.- Теорет. эксп. химия, 1983, 19, № 5, с. 555-565.

18. Яцимирский К.В., Казакевич М.Л., Бударин Л.И., Дегтярев Л.С. Новая колебательная система: бромат-ванадий (IV, V) - солинокислый парафенилтидин.- Доклады АН СССР, 1983, 270, № I, с. 108-110.
19. Походенко В.Д., Дегтярев Л.С., Кошечко В.Г., Куц В.С. Проблемы химии свободных радикалов.- Киев, Наукова думка, 1984, 264 с.
20. Местечкин М.М., Полтавец В.Н., Дегтярев Л.С., Походенко В.Д. Расчет ограниченным методом Хартри-Фока распределения спиновой плотности и потенциалов ионизаций бензильного, аминафенильного и феноксильного радикалов.- Теорет. эксп. химия, 1984, 20, № I, с. 81-83.
21. Платонова Э.П., Скуридин Е.Ю., Дегтярев Л.С. Электрохимическое окисление и восстановление комплексов тетра-4-трет.-бутил-фталоцианина с ионами металлов второй и третьей групп.- Ж. общ. химии, 1984, 54, № 4, с. 925-928.
22. Дегтярев Л.С., Калинин Е.И., Скуридин Е.Ю. Образование эксиплексов в процессе дезактивации триплетного состояния Mg-фталоцианина нитроксильными радикалами.- Химия высок. энерг., 1984, 18, № I, с. 56-59.
23. Антонченко В.Я., Бударин Л.И., Давыдов А.С., Дегтярев Л.С., Ильин В.В., Касаев К.С., Межуев Н.И., Наумов В.Н., Тихонова В.Е. Особенности поведения жидких сред в микрокапиллярных дефектах.- Препринт ИТФ-84-165 р.- Киев, 1984, 20 с.
24. Сучкова Р.В., Шульженко А.В., Походенко В.Д., Касаев К.С., Бударин Л.И., Куцевич В.Л., Дегтярев Л.С., Наумов В.Н. Способ испытания изделий на герметичность (его варианты) и индикаторный материал для его осуществления.- Авторское свидетельство, № П154572 от 8.01.85 г., Бюл. № 17 от 7.05.85 г.
25. Дегтярев Л.С., Качковский А.Д., Стеценко А.А., Дядюша Г.Г. Электронное строение и спектры поглощения вердазильных радикалов, соответствующих катионов и дейкоосоединений.- Теорет. эксп. химия, 1986, 22, № 4, с. 473-477.
26. Дегтярев Л.С., Скуридин Е.Ю. Особенности дезактивации триплетного состояния комплекса Mg-фталоцианина катионом вердазилия.- XI Украинская Республиканская конференция по неорганической химии. Тезисы докладов, Ужгород, 27-28 мая 1986 г., Киев, с. 62.
27. Дегтярев Л.С. Влияние симметрии граничных орбиталей на высоту барьера окислительно-восстановительных реакций стабильных свободных радикалов.- Теорет. эксп. химия, 1987, 23, № I, с. 86-90.
28. Дегтярев Л.С. Электронное строение и природа полос в электронных спектрах поглощения феноксильных радикалов индофеноксил и галвиноксил.- Теорет. эксп. химия, 1987, 23, № 5, с. 737-740.
29. Дегтярев Л.С. Электронное строение и спектры поглощения стабильных радикалов.- Физика многочастичных систем, 1989, вып. 15, с. 70-91.
30. Бударин Л.И., Сучкова Р.В., Шульженко А.В., Мученко Е.П., Орленко А.А., Тихий В.Г., Межуев Н.Н., Спирина Я.А., Симакова Г.М., Дегтярев Л.С. Индикаторный состав для контроля герметичности. Авт. свид. № 1226097, от 22.12.85 г., Бюл. № 15, от 23.04.86 г.
31. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.Г., Бударин Л.И., Дегтярев Л.С., Походенко В.Д., Тихонова В.Е., Шульженко А.В., Бакова Н.В., Касаев К.С., Наумов В.Я. Способ испытания изделий на герметичность. Авт. свид. № 1283564, от 15.09.86 г., Бюл. № 2 от 15.01.87 г.

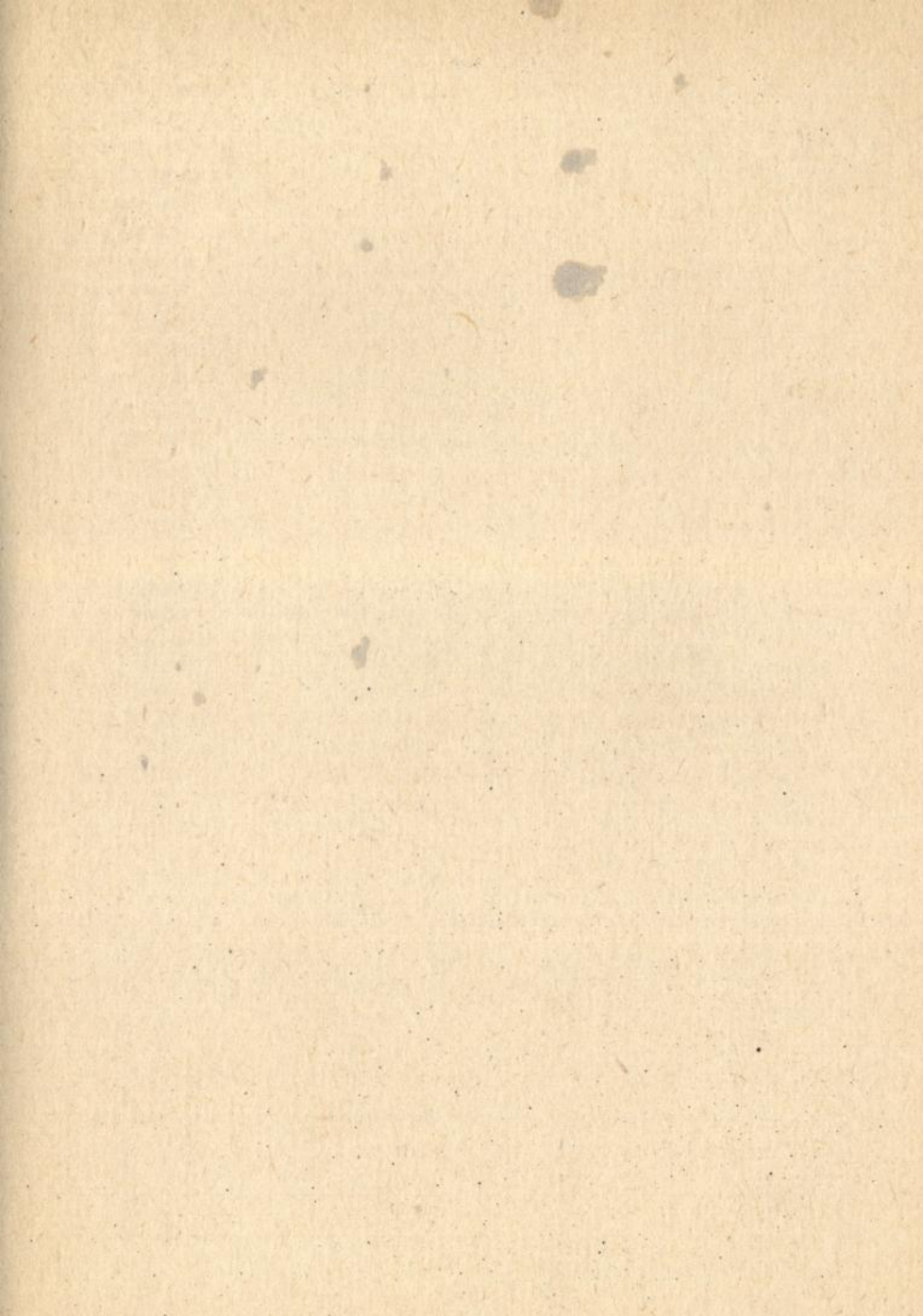
В.И. Дегтярев

Дегтярев Леонид Сергеевич

Строение азот- и кислородсодержащих стабильных свободных радикалов и акты переноса электрона в механизмах их реакций

Подписано к печати 3.VII.91г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага
офсетная 72 гр/м². Офсетная печать. Усл.-печ. листов 2,55.
Уч.-изд. листов 2,31. Тираж 100. Зак. 146. Бесплатно.

Институт физики АН УССР, ОНТИ.
252028, Киев - 28, ГСП, проспект Науки, 46.



AB 30.422

БЕСПЛАТНО

Книгообмен ОГНБ