

И. Г. МАКАРОВ, В. М. КАЗАКОВА, Н. Г. КОМАЛЕНКОВА, Л. Н. ШАМШИН,
Е. А. ЧЕРНЫШЕВ

СПЕКТРЫ Э. П. Р. АНИОН-РАДИКАЛА
5,5-ДИМЕТИЛ-5,10-ДИГИДРОДИБЕНЗО-[b, e]-СИЛИНОНА

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 20 II 1970)

В литературе имеются лишь две публикации, посвященные исследованию анион-радикалов (АР) кремнийорганических кетонов^(1, 2). Джонс и Уэст⁽¹⁾ изучили сверхтонкую структуру (с.т.с.) спектров э.п.р. АР α-органосилил кетонов и изоструктурных им углеродных соединений и пришли к заключению, что для них наряду со значительным I-индуктивным эффектом (СН)₃Si-группы, имеет место взаимодействие π-орбиты карбонила с d-орбитами кремния. Этот вывод подтверждается данными Бока, Альта и Сейдла⁽²⁾, которые показали, что α-силиларил кетоны имеют потенциалы полуволны восстановления более низкие, а энергии переноса заряда в их π-комплексах с тетрацианэтиленом более высокие, чем углеродные аналоги.

Мы исследовали спектры э.п.р. АР 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[b, e]-силинона, полученных двумя методами: электрохимически на ртутном катоде и с помощью щелочных металлов (Na и K). Кремнийорганический кетон 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[b, e]-силинон был синтезирован окислением 9,9-диметил-9-сила-9,10-дигидроантрацена окисью селена. Выход 80%, т.пл. 83° С*.

Оптимальные условия электровосстановления были определены из данных полярографического анализа. Методика полярографических измерений и электрохимического восстановления в резонаторе спектрометра подробно описана в⁽³⁾. В качестве растворителя применялся N,N-диметилформамид (ДМФ), фоном служил 0,1 M раствор (n-C₄H₉)₄NClO₄. Концентрация вещества не превышала 10⁻³ M. Поскольку полярографическое восстановление проводилось с целью подбора условий электрохимической генерации АР, то данные полярографического анализа являются неполными. По этой причине определенных выводов о механизме восстановления 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[b, e]-силинона мы не делаем. Отметим лишь основ-

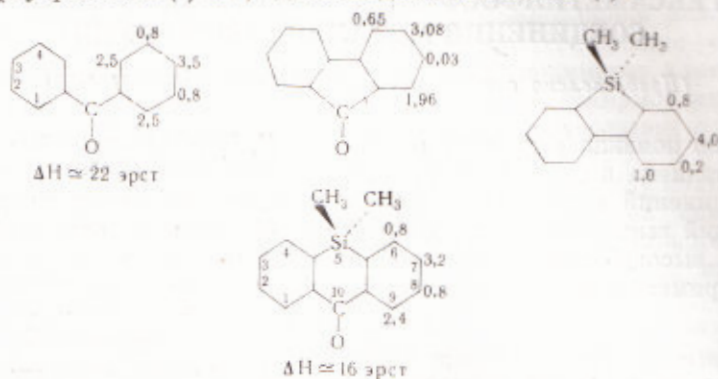
Рис. 1. Спектры э.п.р. АР 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[b, e]-силинона при электрохимическом восстановлении при комнатной температуре (I) и при восстановлении металлическим Na в ДМЭ при -75° (II)

ные результаты, а именно: на полярограмме наблюдались две, типичные для кетонов, волны, из которых вторая выше первой (по току). Первая волна ($E_{1/2} = -1,64$ в (относительно донной ртути при 20°), $E_{3/4} - E_{1/4}, \Delta E = 0,06$ в) соответствует обратимому одноэлектронному восстановлению исходного соединения до АР. Вторая волна ($E_{1/2} = -2,27$ в, $\Delta E = 0,09$ в) —

* Методика получения будет описана в статье Е. А. Чернышева, Н. Г. Комаленковой, Л. Н. Шамшина, ЖОХ (в печати).

необратима*. Возможно, что при этом потенциале образуется малоустойчивый дианион, который претерпевает необратимые превращения.

Спектр э.п.р. АР, 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[*b, e*]-силинона, образующегося при электрохимическом восстановлении в ДМФ при напряжении электролиза, отвечающем первой волне восстановления, приведен на рис. 1, I. С.т.с. этого спектра может быть интерпретирована как отвечающая характеру расщепления $3 \times 3 \times 5$ с соотношением констант сверхтонкого взаимодействия 4:3:1. Отнесение констант расщепления (3,2:2,4 и 0,8 эрст, соответственно) может быть сделано по аналогии с бензофеноном⁽⁴⁾, флуореноном⁽⁵⁾ и 5,5-диметилдибензосилолом⁽⁶⁾:



Если бы группа $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ была нейтральной, то ее включение в бензофеноновую систему не сказалось бы на распределении спиновой плотности, а лишь исключило расщепления от двух орто-протонов (по отношению к С—О-группе). Константы расщепления должны были остаться такими же, как в АР бензофенона, и лишь полное расщепление спектра — уменьшиться. Однако понижение констант расщепления (особенно в положениях 3 и 7) и значительное сокращение полного расщепления (примерно до 16 эрст.) указывают на уменьшение спиновой плотности в фенильных кольцах. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что кремний как электроноакцепторный атом способен «вытягивать» часть плотности несвязанного электрона из ароматических колец.

Восстановление $1 \div 5 \cdot 10^{-3}$ M растворов 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[*b, e*]-силинона металлическим К и Na в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) проводилось так же, как в работе⁽⁷⁾. АР, образующиеся при восстановлении щелочными металлами при -75° , дают спектры э.п.р. с характером и константами с.т.с. (рис. 1, II), близкими к описанному спектру в ДМФ, а именно: $a_{\text{H}3,7} = 3,3$; $a_{\text{H}1,9} = 2,5$; $a_{\text{H}2,4,6,8} = 0,7$ эрст. в случае К — ДМЭ, и $a_{\text{H}3,7} = 3,3$; $a_{\text{H}1,9} = 2,3$; $a_{\text{H}2,4,6,8} = 0,8$ эрст. в случае Na — ДМЭ. Полное расщепление спектра и в том, и в другом случае близко к 16 эрст.

Таким образом, как и для изученного нами ранее АР *n*-триметилсилилнитробензола⁽⁸⁾, так и для АР 5,5-диметил-5,10-дигидродибензо-[*b, e*]-силинона наблюдаются заметные электрофильные свойства атома кремния. В данном случае атом кремния в какой-то степени «конкурирует» с такой группой, как карбонильная.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило
18 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. R. Jones, R. West, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6978 (1968). ² H. Bock, H. Alt, H. Seidl, Angew. Chem., **80**, 906 (1968). ³ Б. И. Шапиро, В. М. Казакова, Я. К. Сыркин, ЖСХ, **6**, 540 (1965). ⁴ R. H. Rieger, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **37**, 2811 (1962). ⁵ R. Dehl, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., **39**, 1793 (1963). ⁶ E. G. Janzen, W. B. Harrison, J. B. Pickett, J. Organomet. Chem., **16**, P48 (1969). ⁷ В. М. Казакова, Б. И. Шапиро и др., ДАН, **165**, 1340 (1965). ⁸ В. М. Казакова, И. Г. Макаров и др., ЖСХ, **9**, 525 (1968).

* Полярографические измерения выполнены А. И. Самохваловой.