

Г. Ф. ДВОРКО, Л. С. ДЕГТЯРЕВ, А. К. ТОМАШИК

## РЕАКЦИЯ ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНОГО И ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛЬНОГО РАДИКАЛОВ С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

(Представлено академиком О. А. Реутовым 5 VII 1971)

В настоящее время существует тенденция рассматривать органические реакции как процесс, в лимитирующей стадии которого происходит перенос электрона <sup>(1)</sup>. Во многих случаях такой механизм достаточно обоснован <sup>(2)</sup>. Для установления его значений и места в органических реакциях необходимо подробное изучение механизма самого элементарного акта переноса электрона. Между тем за немногими исключениями <sup>(3)</sup>, данные такого рода практически отсутствуют. В литературе имеются обширные данные по механизму электроного обмена между ионами металлов <sup>(4)</sup>, которые показывают, что перенос электрона от одного реагента к другому часто представляет собой довольно сложный процесс, механизм которого сильно зависит от условий реакции <sup>(5)</sup>.

В качестве удобной модели исследования процесса переноса электрона могут служить реакции стабильных органических радикалов с электроноакцепторами, например, кислотами Льюиса. Известно <sup>(6)</sup>, что азотокисные радикалы в реакции с галогенидами бора, алюминия и галлия образуют координационные комплексы за счет трехэлектронного фрагмента группы  $>N-O\cdot$ . В результате такого комплексообразования происходит изменение сверхтонкой структуры спектров э.п.р. исходных радикалов: наблюдается сверхтонкая структура как от ядра азота группы  $>N-O\cdot$ , так и от металла кислоты. Недавно было показано, что пятихлористая сурьма окисляет азотокисные радикалы в диамагнитный катион <sup>(7)</sup>.

Методом э.п.р. мы изучили взаимодействие радикала трифенилвердазила (ТФВ) с  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$  и  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  и  $\alpha\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразида (ДФПГ) с  $AlCl_3$  в бензоле.

Реакционные растворы были приготовлены в вакууме возгонкой кислоты Льюиса к освобожденному от кислорода бензольному раствору трифенилвердазила ( $\sim 10^{-2}$  мол/л). Измерения производились при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1301.

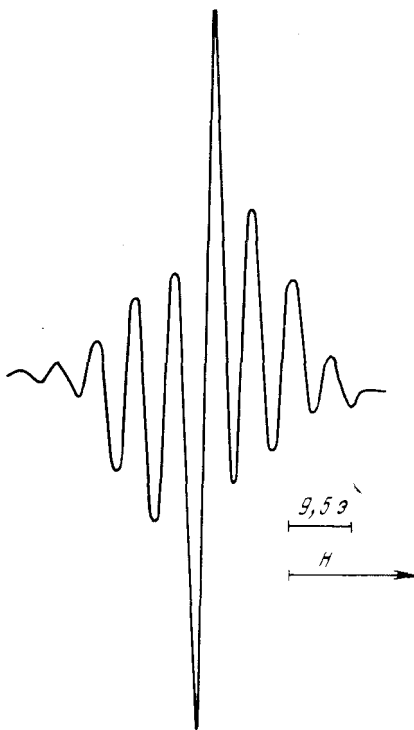
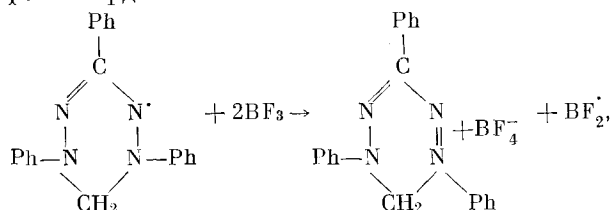


Рис. 1. Суперпозиция спектров э.п.р. трифенилвердазильного радикала с синглетной линией в центре

При добавке кислоты Льюиса к раствору ТФВ исчезает спектр э.п.р. исходного радикала, состоящий из 9 линий, обусловленных взаимодействием непарного электрона с четырьмя эквивалентными ядрами азота вердазильного кольца (<sup>8</sup>), и появляется синглетная линия с шириной около 3 э и *g*-фактором, совпадающим с *g*-фактором ТФВ. Амплитуда образовавшегося синглета сравнительно быстро уменьшается во времени. В некоторых случаях можно было наблюдать наложение синглетной линии на девятилинейчатый спектр э.п.р. трифенилвердазила (см. рис. 1).

В реакции ДФПГ с  $\text{AlCl}_3$  получены аналогичные результаты.

В отдельных опытах было показано, что взаимодействие ТФВ в четыреххлористом углероде или бензоле приводит к образованию диамагнитной соли трифенилвердазила:



которая из раствора  $\text{CCl}_4$  практически количественно выпадает в осадок; т. пл. 134° С

Найдено %: N 13,80; 14,11;  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{BF}_4$ . Вычислено %: N 13,95

При реакции ТФВ с кислотами Льюиса наблюдается изменение окраски раствора от зеленой к фиолетовой ( $\lambda_{\text{max}}$  560 и 380 мμ). Электронные спектры поглощения раствора соли  $(\text{ТФВ})^+\text{BF}_4^-$  в бензоле имеют также два максимума при тех же длинах волн с коэффициентами экстинкции равными соответственно  $\lg \epsilon = 3,8$  и 4,1. Наши данные относительно соли  $(\text{ТФВ})^+\text{BF}_4^-$  хорошо согласуются с имеющимися в литературе сведениями (<sup>9</sup>) для солей трифенилвердазила с другими анионами.

В качестве второго продукта реакции следует ожидать образование радикала  $\text{BF}_2^{\bullet}$ . Этот радикал, однако, чрезвычайно неустойчив (<sup>10</sup>).

Полученные результаты дают возможность полагать, что образование солей трифенилвердазила, как и в случае реакции азотокисных радикалов с  $\text{SbCl}_5$  (<sup>7</sup>), происходит в результате переноса одного электрона с молекулы радикала на кислоту.

Образование солей из различных стабильных радикалов хорошо изучено в кислой среде (<sup>8</sup>, <sup>11</sup>). Однако, судя по данным, полученным для трифенилвердазильных радикалов (<sup>12</sup>), в этом случае имеет место совершенно другой процесс — в присутствии карбоновых или минеральных кислот происходит быстрая реакция диспропорционирования радикала (<sup>13</sup>).

В реакциях трифенилвердазильных и азотокисных радикалов с льюисовскими кислотами наблюдается некоторое различие: перенос электрона для последних происходит только при действии очень сильного электроноакцептора  $\text{SbCl}_5$  (<sup>6</sup>, <sup>7</sup>). Это различие может быть обусловлено тем, что трифенилвердазильные радикалы сравнительно легко отдают электрон. Действительно, мы нашли, что потенциал полярографического окисления трифенилвердазила ( $E_{1/2} = 0,21$  в относительно насыщенного водного каломельного электрода в пропиленкарбонате) находится ниже соответствующего потенциала для азотокиси 2,2,6,6-тетраметилпиперидола ( $E_{1/2} > 0,5$  в). Эти результаты, на первый взгляд, несколько необычны, поскольку трифенилвердазила значительно более устойчивы, чем азотокисные радикалы (<sup>14</sup>). Однако полученное соотношение находит свое объяснение, если учесть, что соли трифенилвердазильных радикалов более стабильны, чем соли азотокисных радикалов (<sup>7</sup>, <sup>9</sup>). Имеет значение, по-видимому, и то, что непарный электрон в трифенилвердазиле пространственно не экранирован.

Особое внимание заслуживает сам факт образования синглетной линии в спектрах э.п.р. исследуемых растворов и изменение ее амплитуды во времени, поскольку эти данные могут служить источником информации о промежуточных образованиях в изучаемых реакциях. Слияние линий спектра э.п.р. стабильных азотистых радикалов в синглет при добавках кислот Льюиса обусловлено, по-видимому, процессом быстрого электронного обмена. Такой обмен мог бы возникнуть в результате реакции трифенилвердазила с его катионом, как это, например, наблюдалось для реакции электронного обмена между аннион-радикалами нафталина и самим нафталином<sup>(15)</sup>. Однако мы нашли, что добавки соли  $(\text{TФВ})^+\text{BF}_4^-$  к раствору трифенилвердазила в бензоле не изменяет спектр э.п.р. радикала, что свидетельствует о довольно медленной скорости электронного обмена между трифенилвердазильным радикалом и его катионом.

В связи с этим остается предположить образование сравнительно устойчивого сэндвич-комплекса льюисовской кислоты с двумя молекулами стабильного радикала, как это принимается для переходного состояния реакции электронного обмена между натрийнафталином и нафталином<sup>(16)</sup> или постулируется для переходных состояний электронного обмена ионов металлов<sup>(4)</sup>. Образование синглета в этом случае можно было бы объяснить обменным спин-спиновым взаимодействием. Подобное явление описано для кластеров ион-радикалов<sup>(17)</sup>. Однако в этом случае, как и следует ожидать для триплетного состояния, наблюдается синглетная линия с шириной равной  $\sim 10-15$  э.

Наблюдаемая в нашем случае узкая линия возникает, по-видимому, в результате быстрого электронного обмена сэндвич-комплекса с другими реагентами реакционного раствора, например комплекса радикала с кислотой Льюиса (1 : 4).

Таким образом, мы предполагаем, что наблюдаемая нами синглетная линия связана с промежуточным образованием, близким по своему строению к переходному комплексу в реакции переноса электрона с трифенилвердазильного или дифенилпикрилгидразильного радикала на кислоту Льюиса.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт  
нефтехимии  
Киев

Поступило  
30 VI 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. хим., **37**, 2162 (1968); Л. Б. Блюменфельд, Л. В. Брюховецкая и др., ЖФХ, **44**, 931 (1970). <sup>2</sup> N. Kornblum, Trans. N. Y. Acad. Sci., **29**, 1 (1966); J. J. Weiss, Ber. Bunsenges Phys. Chem., **73**, 131 (1969). <sup>3</sup> P. A. Malachuk, T. A. Miller et al., Exchange Reactions, Intern. Atomic Energy Agency, 1965, p. 157; G. R. Russel, Am. Chem. Soc. Polymer Prepr., **11**, 15 (1970); Н. Tokunaga, J. Jagur-Grodzinsky, M. Szwarc, J. Phys. Chem., **73**, 4364 (1970). <sup>4</sup> J. Ruff, Quart. Rev., **22**, 199 (1968). <sup>5</sup> J. Halpern, Quart. Rev., **15**, 207 (1961). <sup>6</sup> Г. А. Абакумов, В. Д. Тихонов, Р. А. Разуваев, ДАН, **187**, 571 (1969); В. М. Hoffman, Th. B. Eames, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5168 (1969). <sup>7</sup> Р. И. Жданов, В. А. Голубев и др., ДАН, **196**, 856 (1971). <sup>8</sup> R. Kuhn, H. Frischmann, Monatsh., **95**, 457 (1964). <sup>9</sup> R. Kuhn, F. A. Neugebauer, H. Frischmann, Monatsh., **97**, 1280 (1966). <sup>10</sup> W. Nelson, W. Gorby, J. Chem. Phys., **51**, 4710 (1969). <sup>11</sup> Р. И. Зусман, Ю. И. Наберухин и др., Кинетика и катализ, **7**, 414 (1966); В. В. Воеводский, Р. И. Зусман и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 7, 127 (1968). <sup>12</sup> Г. Ф. Дворко, О. М. Полумбрик, ДАН, **192**, 1278 (1970). <sup>13</sup> О. М. Полумбрик, Г. Ф. Дворко, Кинетика и катализ, **12**, 305 (1971). <sup>14</sup> R. Kuhn, Angew. Chem., **76**, 691 (1964). <sup>15</sup> R. Change, Ch. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2338 (1966). <sup>16</sup> N. Hirota, R. Carraway, W. Schook, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3611 (1968). <sup>17</sup> N. Hirota, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2538 (1964); I. M. Brown, S. I. Weissman, L. C. Snyder, J. Chem. Phys., **42**, 1105 (1965).