

УДК 541.139+547.235.41

ХИМИЯ

А. П. РУДЕНКО, Л. Л. РОДИНА, Ф. ПРАГСТ (ГДР), А. М. КУТНЕВИЧ

**АНИОН-РАДИКАЛЫ — ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ
ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ
4-ДИАЗО-2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛФУРАНИДОНА-3**

(Представлено академиком Г. А. Разуваевым 15 IV 1975)

Ранее было показано, что щелочное расщепление 4-диазо-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 (ДТМФ) ⁽¹⁾ приводит к соответствующей дигликолевой кислоте ⁽²⁾. Предполагалось, что при этом превращении промежуточно образуется 2,2,5,5-тетраметилфуранидинсемидион-3,4 (ТМФС) ⁽³⁾, поэтому мы исследовали последний методами электрохимии и э.п.р.

При электрохимическом восстановлении (э.х.в.) 2,2,5,5-тетраметилфуранидиндиона-3,4 (ТМФД) (0,1 М N(C₂H₅)₄ClO₄/диметилформамид (ДМФА), ртутный капельный электрод (р.к.э.)) наблюдается одна полярографическая волна ($E_{1/2} = -0,9$ в, все потенциалы относительно н.к.э.). Угловым коэффициент этой волны $dE/d \lg(i/i_a - i) = 0,058$ в и симметричность по потенциалам и высотам пиков анодно-катодной волны на циклической вольтамперограмме (ц.в.а.) свидетельствуют об обратимом присоединении одного электрона с образованием ТМФС. Спектр э.п.р. ТМФС, генерированного э.х.в. в ДМФА при 20° (противоион — катион тетраэтил-аммония), состоит из тринадцати линий (на рис. 1а видны лишь девять из них) с константой $a = 0,1$ гс от двенадцати эквивалентных протонов метильных групп. Тот же спектр наблюдается при восстановлении ТМФД в 1 М спиртовой щелочи (СЩ) (противоион — катион калия).

При обработке ДТМФ 1 М СЩ сначала наблюдается квинтиплетный спектр э.п.р. с константой расщепления $a = 1,2$ гс, на фоне которого вскоре появляется тринадцатикомпонентный спектр э.п.р. ТМФС. Общий спектр, представляющий собой суперпозицию этих двух сигналов, изображен на рис. 1б. При использовании насыщенного раствора СЩ спектр э.п.р. ТМФС появляется сразу же, причем интенсивность последнего на несколько порядков выше.

Учитывая, что появление в растворе систем с неспаренными электронами часто обусловлено окислительно-восстановительными процессами, мы изучили э.х.в. ДТМФ в ДМФА. Полярограмма ДТМФ (0,1 М N(C₂H₅)₄ClO₄/ДМФА, р.к.э.) имеет две ступени ($E_{1/2} = -1,14$ и $-2,6$ в). Предельный ток первой ступени пропорционален концентрации деполяризатора (интервал концентраций $C = 1,9 \cdot 10^{-4} - 2,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л) и корню квадратному из высоты ртутного столба. Логарифмический анализ этой кривой указывает на одноэлектронный обратимый процесс при э.х.в. на первой ступени, что подтверждается также осциллополярграммой $dE/dt = f(E)$ (0,2 М N(C₂H₅)₄ClO₄/ДМФА, р.к.э., $C = 1,1 \cdot 10^{-3} - 3,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л) ДТМФ, обратимый зубец I в которой соответствует полярографической ступени при $E_{1/2} = -1,14$ в. Обратимость этого зубца доказывает первичное образование анион-радикалов (АР) при э.х.в. ДТМФ. Наряду с этим, в осциллополярграмме при более положительном потенциале имеется еще один обратимый зубец II. Последний наблюдается, однако, лишь тогда, когда электрод предварительно поляризуется до потенциала зубца I. Это указывает на то, что зубцу II соответствуют продукты последующей реак-

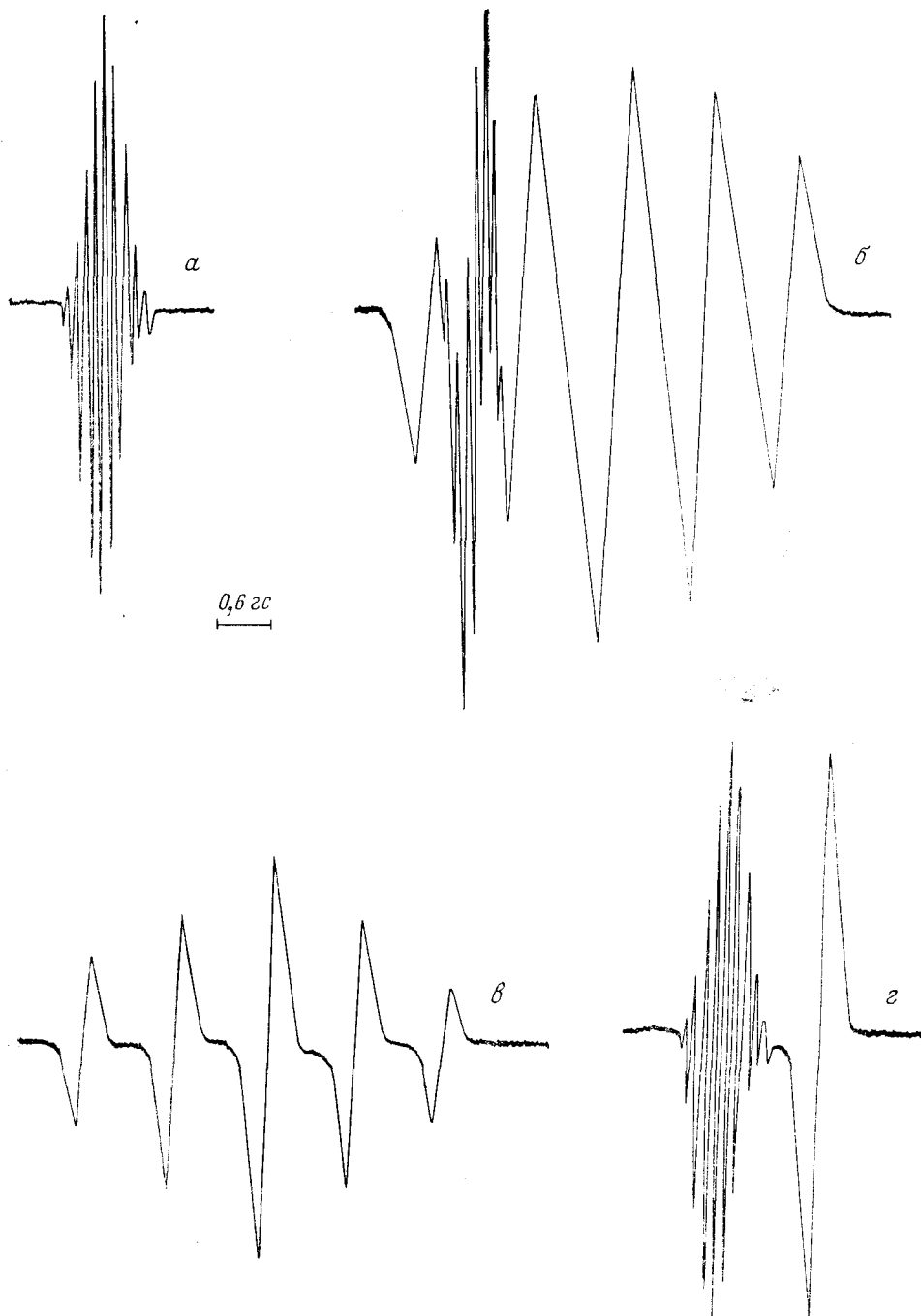
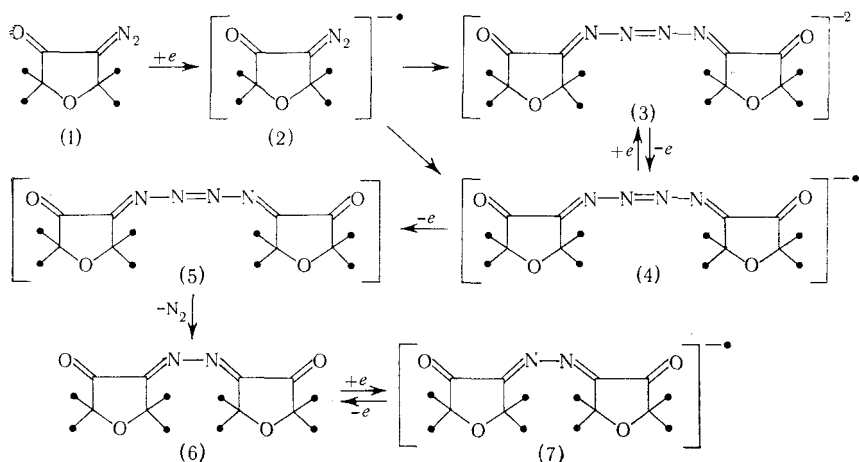


Рис. 1. Спектры э.п.р. анион-радикалов: *a* — 2,2,5,5-тетраметилфуранидинсепидиона-3,4; *б* — наблюдаемых при обработке 4-диазо-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 1 *M* спиртовой щелочью; *в* — азина (6); *г* — наблюдаемых при обработке азина (6) 0,2 *M* спиртовой щелочью

ции АР ДТМФ. Ц.в.а. ДТМФ (рис. 2) также указывает на то, что первичные АР ДТМФ вступают в необратимую химическую реакцию, причем образующийся при этом продукт обратимо окисляется при потенциале $-0,62$ в до продукта, который в свою очередь необратимо окисляется при $-0,22$ в. Кулонометрические измерения показали, что э.х.в. ДТМФ при $-1,2$ в сопровождается переносом одного электрона, а последующее окисление при $-0,6$ в, а затем при 0 протекает с затратой $0,5$ электрона соответственно в каждом случае. Конечным продуктом такого процесса является азин ТМФД, структура которого была установлена на основании данных элементного состава, и.-к. и п.м.р. спектроскопии.

Полученные результаты позволяют предположить следующую схему превращения ДТМФ в условиях рассматриваемой электрохимической реакции:



ДТМФ (1) присоединяет один электрон и превращается в АР (2), который необратимо димеризуется с образованием дианиона (ДА) (3). Не исключена также возможность димеризации АР (2) с молекулой исходного ДТМФ с промежуточным образованием АР (4) с его быстрым последующим восстановлением до ДА (3). Одноэлектронное окисление ДА (3) приводит соответственно к АР (4), который в результате дальнейшего окисления образует производное тетразена (5), теряющее молекулу азота с превращением в азин (6). О возможности аналогичного образования азинов из производных тетразенов сообщалось рядом авторов (4). Мы установили также, что азин (6) при восстановлении в ДМФА дает две обратимые одноэлектронные волны ($E_{1/2} = -0,75$ и $-1,08$ эв). Отсутствие соответствующих пиков азина в ц.в.а. ДТМФ и появление их в ц.в.а. конечных продуктов preparative электролиза ДТМФ говорит о том, что молекула азота отщепляется скорее всего не в процессе димеризации АР (2), а на стадии окисления АР (4).

Продуктом одноэлектронного восстановления азина (6) является АР (7). Спектр э.п.р. этого АР, полученного

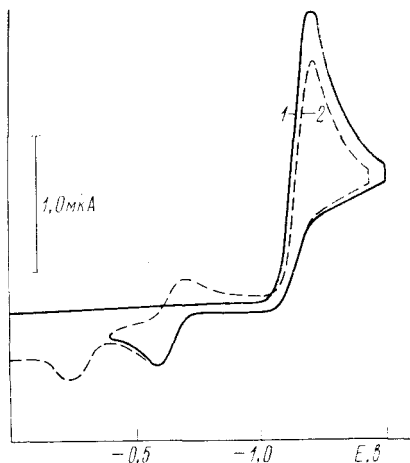
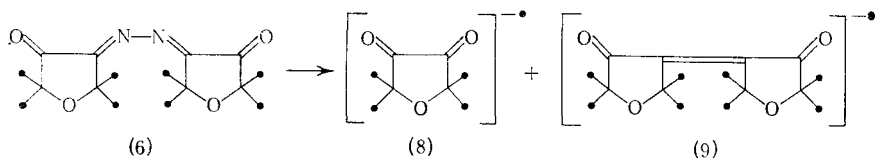


Рис. 2. Циклическая вольт-амперограмма 4-диазо-2,2,5,5-тетрамethylфлуорантена-3 ($0,1 \text{ M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{ДМФА}$, $C=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л), снятая на ртутном электроде в виде висящей капли при скорости изменения потенциала $0,1$ в/сек; 1 — первый цикл, 2 — второй цикл

э.х.в. в ДМФА при 20° (противоион — катион тетраэтиламмония), представляет собой квинтиплет (1:2:3:2:1) с константой расщепления $a = 0,9$ гс от двух эквивалентных атомов азота (рис. 1а). Нужно отметить, что спектр э.п.р. АР (7) в значительной степени меняется при переходе к таким растворителям, как тетрагидрофуран (ТГФ). Изменяется он также и при добавлении к ДМФА спирта или воды. В этом случае он становится идентичным квинтиплету, наблюдаемому при обработке ДТМФ 1 М СЩ (рис. 1б). Влияние воды на спектры э.п.р. может быть объяснено деформацией молекулярной орбитали неспаренного электрона вследствие гидратации АР (5). Последнее обстоятельство весьма существенно, так как изучаемая реакция щелочного расщепления ДТМФ протекает в водно-спиртовой среде и поэтому при интерпретации спектров э.п.р. необходимо учитывать такого рода влияния.

При растворении азина (6) как в 1 М, так и в 0,2 М СЩ чрезвычайно легко образуется ТМФС (8), причем в последнем случае наблюдается также появление АР (9), который был идентифицирован по характерному для него синглету с отличным от ТМФС g -фактором (рис. 1г)*:



АР (7) в этих случаях удается зафиксировать лишь в первый момент реакции и в очень незначительной концентрации. Последние, однако, можно наблюдать при обработке азина (6) раствором 2 М СЩ в диметилсульфоксиде (ДМСО) (1:10).

Мы установили также, что использование системы 2 М СЩ — ДМСО (1:4) в качестве восстановителя позволяет провести восстановление ДТМФ, не доводя процесс в целом до образования ТМФС. В первый же момент этой реакции, идущей с выделением азота, можно наблюдать появление АР (7), концентрация которых весьма быстро увеличивается. Из реакционной смеси по окончании выделения азота и пропускания через нее кислорода был выделен азин (6). То же самое наблюдается при восстановлении ДТМФ твердым КОН или раствора ДТМФ в ТГФ металлическим калием.

Сравнение данных, полученных при изучении э.х.в. ДТМФ в ДМФА, с его поведением в щелочной среде показывает, что в обоих случаях первоначально происходит одноэлектронное восстановление ДТМФ до АР (2), которые, однако, в условиях щелочной среды димеризуются с потерей молекулы азота и образованием АР (7). Последние в свою очередь, вступая в дальнейшие реакции, образуют АР (8).

Лесотехническая академия им. С. М. Кирова
Ленинград

Поступило
1 IV 1975

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. К. Коробицына, Л. Л. Родина, ЖОХ, т. 34, 2851 (1964). ² Л. Л. Родина, И. К. Коробицына, Журн. орг. хим., т. 4, 2212 (1968). ³ И. К. Коробицына, Л. С. Гуревич, Л. Л. Родина, там же, т. 5, 567 (1969). ⁴ Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, Гидразоны, «Наука», 1974; G. Barbey, J. Huguet, C. Caulett, C. R. hebdom. seances Acad. sci., v. 275C, 435 (1972). ⁵ Я. П. Страдынь, Р. А. Гавар, Прогресс электрохимии органических соединений, «Наука», 1969. ⁶ И. К. Коробицына, И. Г. Жукова, Ю. К. Юрьев, ЖОХ, т. 29, 2190 (1959).

* АР (9) был получен нами восстановлением 4-(2,2,5,5-тетраметилфуранидон-3-илиден-4)-2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 (6).