

В. Г. МАЙРАНОВСКИЙ, Н. Ф. ЛОГИНОВА, И. А. ТИТОВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРОТИВ ГРАДИЕНТА СТАНДАРТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 8 IV 1975)

В ходе исследований по катодному снятию защитных групп (з.г., X) было предложено модифицировать последние введением акцепторных фрагментов (А), например сопряженной системы или нитрогруппы (¹); в результате подобной «активации» потенциал отщепления з.г. можно было снизить на 1,5–1,8 в (¹, ²). Роль «активирующего заместителя» А заключается в облегчении стадии инжекции заряда в систему; дальнейший процесс можно представить как очень быстрый (10^{-14} – 10^{-16} сек.) внутримолекулярный перенос (перераспределение) заряда, обеспечивающий необходимую высокую электронную плотность на связи R—X в анион-радикале $RXA^{\cdot-}$ и разрыв этой связи. Для успешного протекания процесса важно (²), чтобы стадия расщепления связи была в значительной степени необратимой и протекала быстрее, чем конкурентная дезактивация $RXA^{\cdot-}$ (например, его протонизация (³)).

По аналогии с рассмотренным случаем «внутренней» активации мы попытались осуществить реакцию путем гомогенного переноса электрона (э.п.) на RX от внешнего активатора А, восстанавливающегося легче, чем RX:



Очевидно, что скорость переноса заряда (стадия 1б) при этом должна значительно уменьшиться *. Тем не менее, если реакция 1в по-прежнему сильно необратима (константа равновесия $K_B \gg 1$), а обе стадии 1б, 1в — быстрые по сравнению с конкурентными превращениями $A^{\cdot-}$, то и термодинамические ** и кинетические факторы будут благоприятными для протекания процесса.

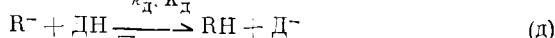
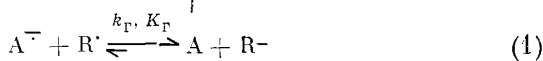
Превращение, включающее э.п. против градиента E_0 , ранее было осуществлено нами на препаративном уровне (²) для нитросоединений: А — 4-нитродифенил, RX — *n*-нитрокарбобензоксипалин $NO_2CBzNH(CH_3) \cdot$

$\cdot CHSOOH \left(CBz \equiv PhCH_2OC(=O) \right)$, $\Delta E_0 = -0,1$ в; RX добавляли в отсутствие тока к раствору анион-радикалов $A^{\cdot-}$ в диметилформамиде (ДМФА); $A^{\cdot-}$ генерировали предварительным электровосстановлением А.

* Теперь она зависит от разности стандартных потенциалов $\Delta E_0 = E_0^{RX} - E_0^A$, и верхний ее предел ограничен скоростью диффузии. Сравнение реакций переноса заряда при $\Delta E_0 = 0$ — межмолекулярного $\cdot N - C_4H_9 + N - C_4H_9$ (N — остаток нафталина) и внутримолекулярного в системе $\cdot N(CH_2)_{12}N$ — дает для последней меньшую энергию активации (~на 1,5 ккал/моль) (⁴).

** Константа равновесия суммарной реакции 1б—1в $K_{6, в} = K_6 \cdot K_B$ может быть большой несмотря на то, что при $\Delta E_0 = (RT/F) \ln K_6 < 0$ константа K_6 — малая величина.

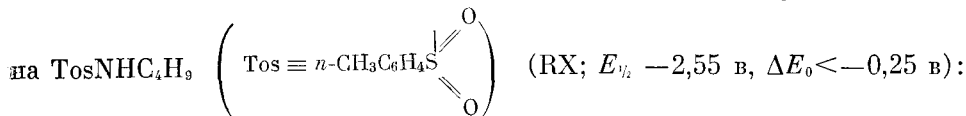
Аналогичным образом нам удалось реализовать э.п. в похожей системе (но без нитрозаместителей), характеризующейся еще большим отрицательным градиентом $\Delta E_0 < -0,35$ в: от анион-радикала дифенила (А, дает волну с $n-1e$ и $E_{1/2} = 2,67$ в нас. к.э.) к карбобензоксиглицину $CBzNHC_4H_9 \cdot COOH$ (RX, восстановление почти полностью скрыто разрядом фона, $E_{1/2} = 2,95 \div -3,05$ в ⁽⁵⁾). Из-за меньшей стабильности A^- в этом случае процесс вели при непрерывном генерировании A^- ($E = -2,7$ в, фон $0,04 M Bu_4NClO_4$ в ДМФА, $A:RX=3:1$). В результате электролиза произошло отщепление з.г. и с количественным выходом образовался глицин RH. Таким образом, в дополнение к 1а — 1в можно написать (ДН — донор протона, например, растворитель):



Нетрудно заметить, что вещество А работает как переносчик-катализатор (стадии 1б, 1г), и в условиях электролиза при потенциалах восстановления А должен возникать каталитический ток; если регенерация А успеет произойти в «полярографическом» масштабе времени, то появится каталитическая волна. Образование каталитического тока, которое было предсказано для процесса 1а — 1в ⁽²⁾, действительно имеет место (рис. 1). Наклон $b=0,4$ графика $\lg i_{пр} = f(\lg t)$ (период капания $t=0,2-1,0$ сек. изменяли с помощью ударного устройства) для волны дифенила в присутствии карбобензоксипутилами-на $CBz-NHC_4H_9$ (рис. 1) согласуется с существенным вкладом каталитической реакции ⁽⁶⁾. На циклической вольт-амперограмме регенерация анион-радикала дифенила проявлялась в возрастании его катодного пика при одновременном исчезновении анодного. Считая, что стадия э.п. (1б) является лимитирующей* с учетом стехиометрии (одна молекула RX регенерирует две молекулы А), по уравнению Коутецкого ⁽⁶⁾ нашли константу скорости э.п.: $k_6 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Ранее было показано ⁽⁹⁾, что О- и NR_2 -тозил-ные группы отщепляются электровосстановлением в ДМФА с потреблением двух электронов; в тех же условиях электроотщеплению подвергается и О-бензоильная защита, однако разрыв С—О-связи в анион-радикале $[C_6H_5C(O)-OAlk]^-$ — медленный процесс **. Пользуясь этим, мы осуществили э.п. от анион-радикала A^- метилбензоата ($Alk \equiv CH_3$, $E_{1/2} = -2,33$ в) к тозилу трет.-бутилами-

Рис. 1. Каталитический ток в системе с переносом электрона против градиента E_0 . 1 — фон $0,04 M Bu_4NClO_4$ в ДМФА; 2 — $1,6 \cdot 10^{-3} M$ карбобензоксипутиламин (RX); 3 — $4,1 \cdot 10^{-4} M$ дифенил (А); 4 — смесь А+RX (концентрации прежние)



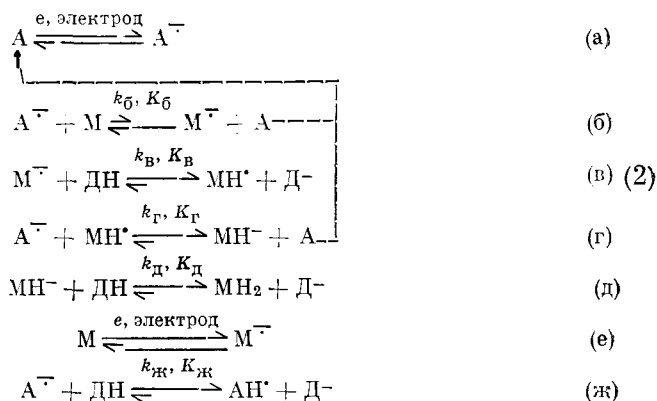
на полярограмме смеси А+RX наблюдался четкий каталитический эф-

* Это предположение может быть проверено сравнением хода зависимости $k_6 = f(\Delta E_0)$ для разных А при неизменном RX (тогда $k_6 = \text{const}$) с имеющимися данными по влиянию E_0 на константу скорости гомогенного э.п. ^(7,8).

** Время жизни $A^- > 10$ сек. (см. ⁽²⁾ и приведенную там литературу).

фект. Препаративный электролиз N-Tos-глицина (RX; $E_{1/2} -2,65$ в, $\Delta E_0 < -0,35$ в) при $E -2, 3$ в в присутствии метилбензоата привел к свободной аминокислоте с выходом $\sim 100\%$. Каталитический ток наблюдается также, когда А — антрацен или стильбен ($E_{1/2} -2,02$ и $-2,27$ в). Заметим, что обнаруженное расщепление связи N—Tos под действием одно-электронного переносчика ставит под сомнение механизм Коттрелла и Манна (¹⁰), согласно которому отрыв N-тозильной группы происходит после присоединения двух электронов.

В качестве быстрой необратимой стадии после «невыгодного» э.п. может выступать не только разрыв связи. В частности, учитывая возрастание основности и скорости протонизации карбанионов с укорочением сопряженной системы (а значит, с уменьшением легкости восстановления) (¹¹), мы попытались восстановить трудно восстанавливающийся углеводород (М) анион-радикалом легко восстанавливающегося углеводорода (А) — на примере восстановления диеновой системы эргостерина (М, волна искажена разрядом фона, $E_{1/2} -2,9$ в) анион-радикалом дифенила А^{•-} при $\Delta E_0 < -0,3$ в. Электролиз смеси А+М (3:1) в ДМФА при $E -2,7$ в после пропускания $\sim 2,5$ F на 1 моль эргостерина дал дигидроэргостерин с выходом $\sim 90\%$. Ниже приводится схема, объясняющая этот, на первый взгляд, странный результат:



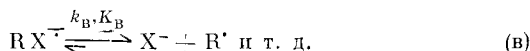
Здесь константы скорости $k_{\text{б}}$ и $k_{\text{в}}$ выше, чем $k_{\text{ж}}$, а при потенциале $E = E_0^{\text{А}}$ гетерогенная константа скорости $k_{\text{б, а}} \gg k_{\text{б, е}}$. Каталитический ток имел место и при использовании в качестве переносчика *n*-оксиметилбензоата *n*-НОС₆Н₄СООСН₃, дающего анион-радикал ($E_{1/2} -2,59$, $\Delta E_0 < -0,35$ в), который разрушается, по-видимому, подобно метилбензоату с расщеплением С—О-связи. Последний случай обратен ранее рассмотренным — он демонстрирует возможность наблюдения э.п. от $\text{RX}^{\bullet-}$ на углеводородную систему М.

Таким образом, класс веществ, которые могут выступать в роли переносчика (А) и субстрата (RX, М), очень широк. Нужно, чтобы А давал относительно стабильный анион А^{•-} или А^{•-m} (желательно, чтобы следующий электрон присоединялся к А^{•-} и А^{•-m} при значительно более отрицательном E), а субстрат после э.п. вступал в необратимую быструю реакцию. Многочисленные примеры соединений, удовлетворяющих этим требованиям, можно найти в обзорах (см., например, (^{2, 12})).

Помимо интересных препаративных приложений — электроотщепление з.г. (²), восстановление трудно восстанавливающихся (даже за разрядом фона) или окисление трудно окисляющихся веществ (переносчиком тогда могут служить катион-радикалы А^{•+}) — реакции э.п. против градиента E_0 позволяют получить важную информацию о кинетике и механизме переноса заряда. В частности, они должны явиться ценным дополнением к современным методам, пригодным для исследования гомогенного

э.п. при небольших значениях ΔE_0 (чаще всего при $\Delta E_0=0$) (⁷, ⁸). Они выгодно отличаются от случая э.п. с участием сольватированного электрона, поскольку позволяют сильно варьировать активность реагента (E_0^A) и скорость переноса заряда и не связаны с применением узкого набора растворителей, электродов и электролитов. Можно указать на возможность использования подобных реакций для моделирования процессов э.п., протекающих в биологических системах (например, сдвиг E_0 компонентов цепи биологического окисления под влиянием сопряженного фосфорилирования, обращение транспорта электронов (¹³)).

Как и в рассмотренных случаях гомогенного э.п., термодинамика обеспечивает возможность (см. стр. 643) протекания при $E=E_0^A$ также гетерогенного э.п.:



Однако в наших опытах гетерогенный перенос электрона протекал очень медленно. Причина обнаруженных кинетических различий может быть связана как с несоответствием стандартных констант скоростей э.п. на молекулу RX ($k_{h,6}^0 \ll k_0^0$ при $\Delta E_0=0$), так и с различным ходом зависимостей $k_0=f(\Delta E_0)$ и $k_{h,6}=f'(\Delta E_0)$ в области относительно больших отрицательных значений ΔE_0 ; эти расхождения трудно объяснить, пользуясь теорией (⁷).

Во время написания этой статьи появилась работа (¹⁴), авторы которой независимо от нас (²) сообщили о каталитическом э.п. от ароматического углеводорода на хлористый алкил. Следует отметить, что э.п. против градиента E_0 имел место и в опытах Маргеля и Леви (¹⁵) (A — антрацен или дизамещенный олефин, RX — галоидорганическое соединение); последние, однако, этого не заметили (образование каталитического тока отчетливо видно на рис. 1, II в их работе!), хотя и обратили внимание на линейную зависимость между $\lg k$ и ΔE_0 . Приведенные в (¹⁵) значения констант скорости k нуждаются в коррекции, поскольку вычислялись без учета вклада каталитического процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский
витаминовый институт
Москва

Поступило
8 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Майрановский, Н. Ф. Логинова, ЖОХ, т. 43, 207 (1973). ² В. Г. Майрановский, Н. Ф. Логинова, Электросинтез и биоэлектрохимия, М., «Наука», 1975 (матер. VIII Всесоюзн. совещ. по электрохимии органич. соед., Рига, 1973). ³ В. Г. Майрановский, О. И. Волкова и др., ДАН, т. 199, 829 (1971). ⁴ Н. Connor, K. Shimada, M. Szwarc, Chem. Phys. Lett., v. 14, 402 (1972). ⁵ С. Я. Мельник, В. Г. Майрановский и др., ЖОХ, т. 38, 1495 (1968). ⁶ С. Г. Майрановский, Каталитические и кинетические волны в полярографии, М., «Наука», 1966. ⁷ R. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 15, 155 (1964). ⁸ K. Suga, H. Mizota et al., J. Electroanal. Chem., v. 41, 313 (1973). ⁹ В. Г. Майрановский, Н. Ф. Логинова, ЖОХ, т. 41, 2581 (1971). ¹⁰ P. Cottrell, C. Mann, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 3579 (1971). ¹¹ В. Г. Майрановский, ЖОХ, т. 40, 278 (1970). ¹² Ч. Манн, К. Барнес, Электрохимические реакции в неводных системах, М., «Химия», 1974. ¹³ А. Ленинджер, Митохондрия, М., «Мир», 1966. ¹⁴ J. Sease, R. Reed, Tetrahedron Letters, № 6, 393 (1975). ¹⁵ S. Margel, M. Levy, J. Electroanal. Chem., v. 56, 259 (1974).