

ORGANIC ION-RADICALS

N. T. BERBEROVA

A brief popular review of organic ion-radicals is presented. The formation and participation of organic ion-radicals in the course of well known reactions are considered. The chemical properties of the anion- and cation-radicals are discussed.

Дается краткий популярный обзор об органических ион-радикалах. Рассматриваются образование и участие органических радикалов в ходе хорошо известных реакций. Обсуждаются химические свойства анион- и катион-радикалов.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ИОН-РАДИКАЛЫ

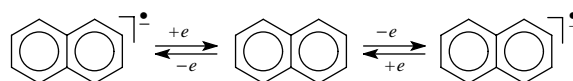
Н. Т. БЕРБЕРОВА

Астраханский государственный технический университет

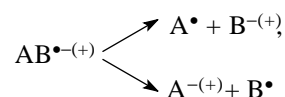
ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ИОН-РАДИКАЛОВ

Ион-радикалы – это частицы, обладающие одновременно неспаренным электроном и зарядом. Органические ион-радикалы обычно образуются в результате широко распространенных в химии реакций одноэлектронного переноса. Одноэлектронное окисление нейтральных молекул с избыточной электронной плотностью приводит к образованию катион-радикалов. Наоборот, одноэлектронное восстановление нейтральных молекул, обладающих электронным дефицитом, дает анион-радикалы.

Многоядерные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен) способны достаточно легко образовывать как катион-радикалы, так и анион-радикалы:



Ион-радикалы обладают двойственными реакционными свойствами – радикала и иона. Как радикалы они могут вступать в реакции димеризации (соединение одинаковых радикалов), рекомбинации (соединение двух различных радикалов) и диспропорционирования (передача фрагмента от одного радикала к другому), как заряженные частицы ион-радикалы будут взаимодействовать с противоположно заряженными ионами либо распадаться на ион и радикал:

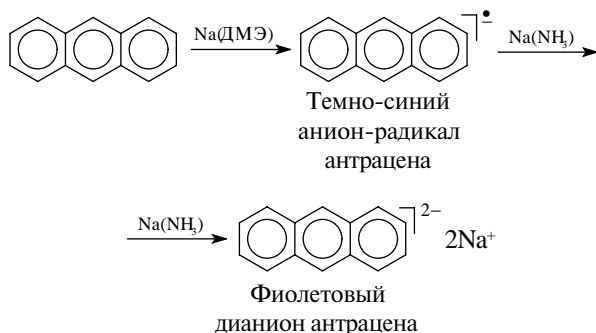


Разумеется, это лишь основные свойства ион-радикалов, присущие как анион-радикалам, так и катион-радикалам. Каждый из них обладает и своими специфическими свойствами. Остановимся на них подробнее и убедимся, как знание механизма реакции, фиксирование промежуточных продуктов (интермедиатов) позволяют управлять органическим синтезом.

АНИОН-РАДИКАЛЫ

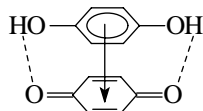
Первые упоминания об анион-радикалах встречаются в середине прошлого века (1867 год). Благодаря скрупулезному описанию методик проведения синтетических экспериментов П.Э.М. Бергло, а за ним В. Шленк заметили, что нафталин, антрацен и фенантрен в диметоксиэтаноле (ДМЭ) с расплавами

щелочных металлов образуют окрашенные растворы, обладающие свойствами свободных радикалов. Замена диметоксиэтана на жидкий аммиак делает возможным ступенчатый перенос и второго электрона, приводящий к образованию дианиона:



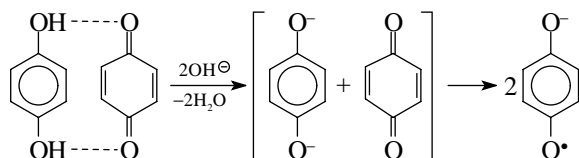
Хингидрон

С 1844 года известен хингидрон. Это интенсивно окрашенное, практически черное молекулярное соединение хинона и гидрохинона (состав 1 : 1). Хингидрон имеет структуру сандвичевого типа. Это комплекс с переносом заряда (КПЗ), в котором имеется общая молекулярная орбиталь с неспаренным электроном. Однако полного переноса электрона не происходит, и в целом молекула хингидрона не обладает радикальными свойствами. В хингидроне оба фрагмента связаны водородными связями:



Специальными опытами с использованием дейтерированного *p*-бензохинона показано, что образование хингидрона не сопровождается взаимопревращениями *p*-бензохинона и гидрохинона.

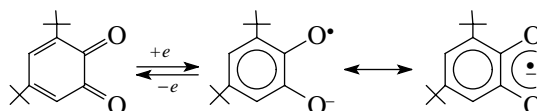
При обработке щелочью хингидрон теряет два протона. Образующийся при этом дианион гидрохинона сразу же окисляется выделяющимся в свободном состоянии *p*-бензохиноном. В результате два фрагмента, входившие в состав хингидрона, как бы усредняются, образуя одинаковые анион-радикалы, так называемые семихиноны (полухиноны):



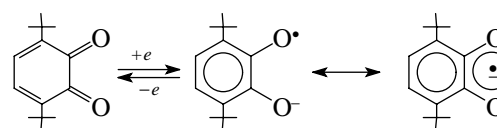
Анион-радикалы орто-бензохинонов

Особенно интересными семихинолятные анион-радикалы оказываются в том случае, когда два атома кислорода находятся рядом, то есть в *орто*-положении, и по возможности экранированы объемными заместителями. Такими своеобразными зонтиками,

стабилизирующими радикальные и ион-радикальные интермедиаты, являются третично-бутильные группы (C_4H_9), которые часто просто изображают крестиком. Экранирующими могут быть и другие группы. При восстановлении таких пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов образуются стабильные анион-радикалы:

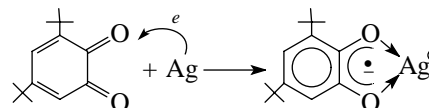


3,5-ди-трет.-бутил-*o*-бензохинон



3,6-ди-трет.-бутил-*o*-бензохинон

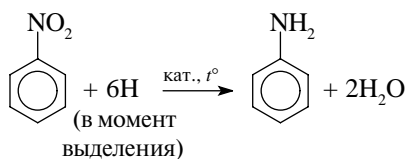
Неспаренный электрон и отрицательный заряд в равной степени принадлежат как двум атомам кислорода, так и всей молекуле в целом. Оказалось, что подобные анион-радикалы способны образовывать комплексы со многими солями металлов и самими металлами. Например, можно извлечь серебро со старинных разрушенных икон путем образования анион-радикальных комплексов:



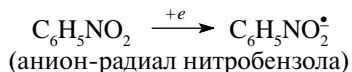
Меняя заместители в *o*-бензохинонах, можно менять и окислительные свойства молекулы в целом. В зависимости от величины окислительного потенциала можно из смеси избирательно извлекать нужный металл и таким способом производить рафинирование металлов. Кроме того, такого рода комплексы (сидерохромы) образуются в живом организме и служат для переноса железа через клеточные мембраны. Поскольку спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) стабильных *o*-семихинолятов известны, их очень удобно использовать для доказательства стадии одноэлектронного переноса, используя для этого пространственно-затрудненные *o*-бензохиноны в качестве окислителей. О подобных удивительных свойствах семихинонов можно рассказывать долго – это бессеребряная фотография, химический анализ, хроматография и многое другое.

Нитроароматические соединения

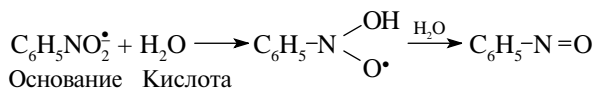
В школьном курсе химии получение анилина описывается известной реакцией Зинина, которая была им открыта в 1848 году:



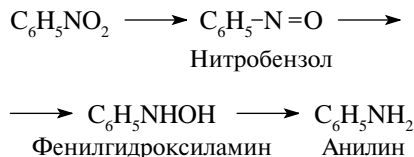
Это запись суммарного брутто-процесса. На самом деле в зависимости от кислотности среды можно выделить различные промежуточные продукты. Более того, при проведении реакции в неводных средах фиксируются одноэлектронные стадии, а значит, реакция идет через последовательное образование анион-радикалов:



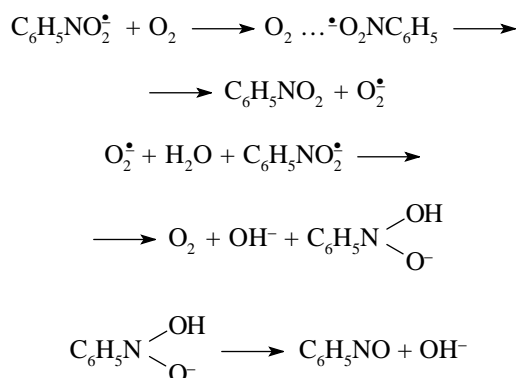
Анион-радикал нитробензола достаточно известен и хорошо описан. Одним из основных свойств анион-радикалов является взаимодействие их с протонами. В роли кислоты может выступать вода:



Образовавшееся нитрозосоединение дальше восстанавливается по такому же механизму. В целом при восстановлении нитробензола в кислой среде наблюдается следующий набор продуктов (далеко не полный):



Протонирование анион-радикала нитробензола катализируется молекулярным кислородом. Роль кислорода объясняют следующими превращениями:

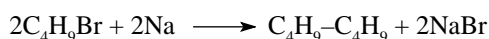


Реакция Вюрца

О.Ю. Охлобыстин на основе анализа огромного количества собственных экспериментальных данных и литературных источников пришел к важному выводу: первым актом взаимодействия органических

соединений со щелочными металлами является одноэлектронный перенос, приводящий к промежуточному образованию соответствующих анион-радикалов. Этот вывод позволяет по-новому взглянуть на многие реакции такого типа и объяснить образование побочных продуктов.

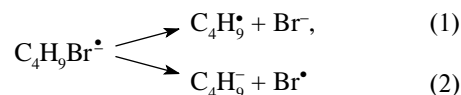
Возьмем, например, всем известную реакцию Вюрца:



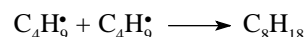
Итак, если электрон от натрия переходит на бромистый бутил, то образуется анион-радикал бромистого бутила:



Далее мы сталкиваемся еще с одним свойством анион-радикала – фрагментацией. Она может происходить двумя путями:



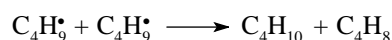
Теперь понятен и различный характер продуктов. Так, на поверхности металла идет димеризация двух активных радикалов:



Если же активный радикал вышел в раствор, то происходит отрыв атома водорода от растворителя:



Кроме того, как известно, свободные радикалы способны к реакциям диспропорционирования (переносу атома водорода):



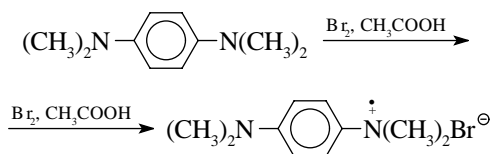
При втором пути фрагментации анион-радикала бромистого бутила образуется карбанион C_4H_9^- . Он в первую очередь будет реагировать с протоном, превращаясь в бутан, который образуется и в первом пути фрагментации.

Итак, кроме основного продукта реакции Вюрца (октана) мы получаем бутан и бутилен. Кроме того, могут быть продукты радикального взаимодействия с растворителем. При использовании различных галогидных алкилов и металлического натрия легко предсказать всю смесь побочных продуктов. Проведение реакции Вюрца в условиях хроматографического контроля прекрасно подтверждает предсказанные продукты реакции.

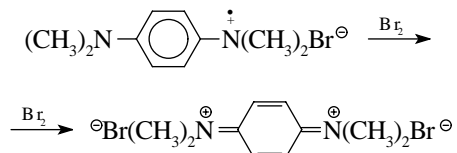
Это лишь несколько примеров образования органических анион-радикалов. В действительности их значительно больше, и химия их очень увлекательна.

КАТИОН-РАДИКАЛЫ

Склонность к передаче одного электрона, ведущая к образованию катион-радикалов, особенно ярко выражена у соединений, содержащих гетероатом (O, N, S), имеющий неподеленную пару электронов. Одним из первых стабильных катион-радикалов, полученных еще в 1889 году, был “синий Вюрстер”, названный по имени химика, синтезировавшего его. При окислении тетраметил-*n*-фенилендиамина бромом в уксусной кислоте он получил соединение синего цвета:



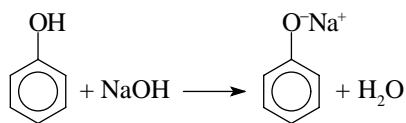
Если взять двойной избыток брома, то синяя, практически фиолетовая окраска меняется на светло-желтую — образуется дииммониевая соль:



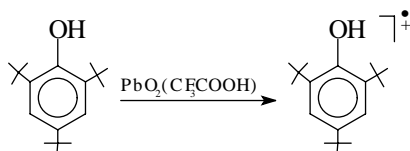
В аналогичных условиях при окислении *n*-аминодиметиланилина получен катион-радикал “красный Вюрстер”.

Эти окрашенные соединения стали называть мерихиноидными по аналогии с хингидроном, однако выполненные позже измерения магнитной восприимчивости, эбулиоскопическое определение молекулярного веса показали, что это не молекулярные комплексы, а ион-радикальные соли.

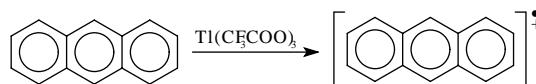
Хорошо известно, что в присутствии акцепторов протона (оснований или нуклеофилов) фенолы легко образуют фенолят-анионы:



Однако действие окислителей в сильноокислой среде (трифторуксусная и фторсульфоновая кислоты) на замещенные фенолы приводит к образованию довольно устойчивых катион-радикалов:



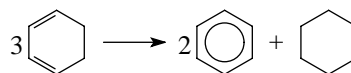
Стабильные катион-радикалы образуются при окислении конденсированных ароматических углеводородов, при этом уходит один электрон с высшей занятой молекулярной орбитали:



Реакции дегидрирования

Обширный класс реакций дегидрирования часто называют гидридным переносом. Однако и эти реакции также включают стадию одноэлектронного переноса, приводящего к образованию катион-радикалов. К этому типу реакций относятся, например, каталитическое окисление спиртов (метанола в формальдегид), дегидроциклизация алканов в ароматические соединения, реакции гидрометаллирования, протекающие с участием элементоорганических гидридов, превращение насыщенных и ненасыщенных циклических соединений в ароматические и многие другие.

Необратимое превращение циклогексена и циклогексадиена в смесь циклогексана и бензола, обнаруженное в начале века, вошло в химическую литературу под названием необратимого катализа Зелинского:

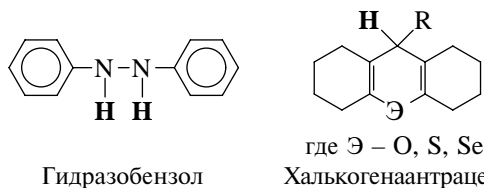


Механизм этой реакции в главных своих чертах казался почти очевидным. Если отвлечься от природы самого катализа металлами (Pt, Pd), весь процесс легко представить как дегидрирование циклогексена с последующим гидрированием за счет отщепления водорода другой молекулы олефина.

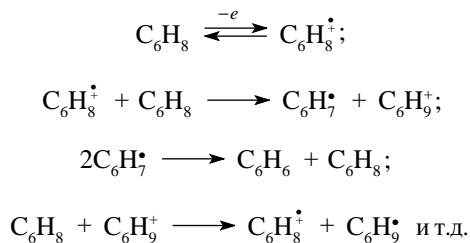
Экспрессным и информативным методом для изучения механизма окислительного дегидрирования является электрохимия в неводных средах (циклическая вольтамперметрия, вращающийся дисковый электрод с кольцом, препаративный электролиз). Для обнаружения частиц радикальной природы (имеющих неспаренный электрон) применяют электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Метод был открыт в 1944 году Е.К. Завойским. Как известно, электрон кроме движения по заданной орбитали вращается вокруг собственной оси как волчок (обладает спином), при этом вдоль оси вращения возникает магнитный момент. Спин и магнитный момент имеют одинаковое направление. Если электрон спарен, то есть входит в состав электронной пары, то при наложении внешнего магнитного поля спины электронов выстраиваются по направлению поля либо против поля. При этом намагниченность, противоположная полю, несколько больше, и вещество выталкивается из внешнего поля. Такое вещество обладает диамагнетизмом. Если электрон одинок, его реакция на внешнее магнитное поле совсем иная: появляется ориентация собственных магнитных моментов неспаренного электрона, направленная параллельно (преимущественно) и антипараллельно направлению приложенного поля. Такие вещества втягиваются магнитным полем и

обладают парамагнетизмом. Если на парамагнитное вещество, находящееся в постоянном магнитном поле, подействовать еще и электромагнитными волнами сантиметрового диапазона с переменной частотой, то электроны начинают менять свои исходные уровни — с верхнего перейдут на нижний и наоборот. При этом происходит поглощение энергии переменного поля, а поскольку частота вращательного колебания спинов и магнитных моментов вокруг направления постоянного магнитного поля и частота внешних колебаний переменного магнитного поля совпадают, наблюдается так называемый электронный парамагнитный резонанс.

Используя совокупность этих методов, на достаточно разнородных объектах (пиранах, лейкоосновании малахитового зеленого, гидразобензола, халькогенаантраценах, NAD · Н и др.) было показано, что ключевой стадией таких реакций является одноэлектронное окисление, приводящее к соответствующим катион-радикалам:

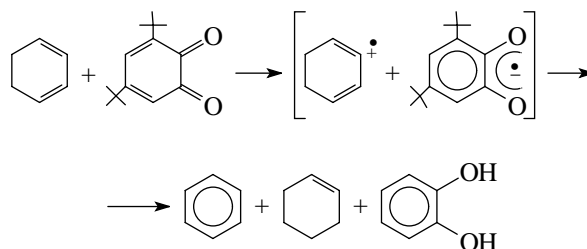


Оказалось, что в безводном ацетонитриле и циклогексадиен довольно легко окисляется с отщеплением одного электрона. В реакционной смеси при этом накапливаются бензол и циклогексен. Очевидно, при окислении циклогексадиена образуется катион-радикал, который депротонируется и по отношению к легко протонирующимся олефинам играет роль сильной кислоты. Дальнейшие превращения приводят к продуктам необратимого катализа:



C_6H_8 и C_6H_{10} далее реагируют по той же схеме вплоть до образования смеси C_6H_6 и C_6H_{12} . Итак, одноэлектронное электрохимическое окисление диена приводит к тем же продуктам, что и необратимый катализ. Химическое одноэлектронное окисление приводит к тому же результату. Добавление

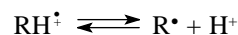
к циклогексадиену 3,5-ди-трет.-бутил-*o*-бензохинона позволяет наблюдать методом ЭПР появление семихинолятного анион-радикала. Реакция завершается образованием смеси бензола, циклогексена и пирокатехина:



Следовательно, на координате превращения циклогексадиена в бензол также лежит катион-радикал исходного субстрата.

Катион-радикалы как сверхкислоты

Наиболее распространенным путем фрагментации катион-радикалов является их распад с выбросом протона:



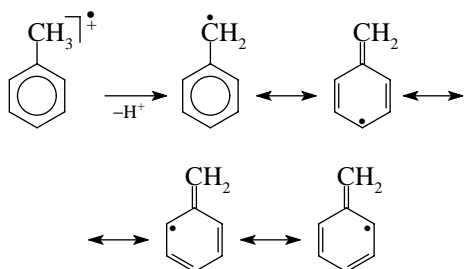
Величину кислотности (pK_a) катион-радикалов $\text{RH}^{\cdot+}$ можно рассчитать с помощью соответствующих термодинамических циклов. Кроме того, для экспериментальной оценки используют электрохимический метод.

Так, величины pK_a катион-радикалов алканов равны соответственно -70 ($\text{C}_4\text{H}_9^{\cdot+}$), -55 ($\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot+}$) единиц pK_a в диметилсульфоксиде. Различие в величинах pK_a толуола и его катион-радикала в ацетонитриле составляет 58 единиц. Вот почему очень часто депротонирование катион-радикалов не зависит от кислотности среды и может протекать даже в сильных кислотах.

В настоящее время проведены теоретические расчеты и поставлены эксперименты, подтверждающие возможность протекания крекинга углеводородов на катализаторах кислотного типа через начальное одноэлектронное окисление молекулы субстрата с образованием катион-радикала. Обнаружено, что введение катион-радикальных ингибиторов и инициаторов в реакционную систему существенным образом сказывается на скорости процесса, его селективности и стабильности катализатора. Ион-радикальный вариант механизма каталитического крекинга алканов открывает новые горизонты создания катализаторов нового поколения.

Кислотность катион-радикала зависит в первую очередь от стабильности радикала, образующегося после выброса протона. В случае фрагментации катион-радикала толуола возникает очень

стабильный (из-за резонансного фактора) бензильный радикал:



В результате образования стабильного радикала выброс протона в этой реакции энергетически выгоден. Величина рКа катион-радикала фенола равна $-2,0$, а 2,4,6-трифенилфенола $-5,0$, поскольку в последнем случае получается более стабильный радикал. Тем не менее разница в кислотности катион-радикалов значительно меньше, чем в стабильности соответствующих радикалов.

Очевидно, кислотные свойства органических катион-радикалов можно будет использовать в органическом синтезе. Например, в крекинге нефтепродуктов в последнее время предлагается использовать кислоты Ола (сверхкислоты с несольватированным протоном, например HSbF_6 , HBF_4), вызывающие протонирование алканов и последующее образование изомеризирующихся карбокатионов. Целесообразнее и безопаснее будет генерировать карбокатионы путем окисления алканов в адсорбированном слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примерах простых и знакомых реакций видно, что механизм их можно изучать бесконечно. Во многих реакциях участвуют ионы и радикалы. Более того, и те и другие образуются в одном и том же элементарном акте. Число подобных реакций неуклонно растет.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Охлобыстин О.Ю.* Перенос электрона в органических реакциях. Ростов н/Д, Изд-во Ростов. ун-та, 1977.
2. *Берберова Н.Т., Охлобыстин О.Ю.* // Химия гетероцикл. соединений. 1984. № 8. С. 1011–1026.
3. *Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.С.* Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наук. думка, 1977.
4. *Тодрес З.В.* Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986.
5. *Вишнецкая М.В., Романовский Б.В.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 32, № 3. С. 195–199.
6. *Абакумов Г.А.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. С. 159.

* * *

Надежда Титовна Берберова, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической, физической и биологической химии Астраханского государственного технического университета. Область научных интересов – механизм органических реакций, реакции одноэлектронного переноса. Автор около 140 публикаций и нескольких изобретений.