

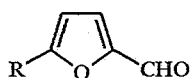
Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Э. Лукевиц

СПЕКТРЫ ЭПР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ
5-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ФУРАН- И 2-ТИОФЕНАЛЬДЕГИДОВ

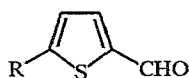
Методом ЭПР найдено, что в ходе электрохимического восстановления 5-замещенных 2-фуран- и 2-тиофенальдегидов наряду с радикалами иного строения могут образоваться углеродцентрированные свободные радикалы — продукты протонизации анион-радикалов, а также анион-радикалы π -типа различных сопряженных димеров. Определена сверхтонкая структура и измерены значения констант спектров ЭПР некоторых таких радикалов.

Методом электронного парамагнитного резонанса образование свободных радикалов в ходе электрохимического восстановления молекул производных фурана и тиофена впервые было доказано на примерах 5-замещенных 2-нитрофуранов [1, 2], затем замещенных 2-нитро- и 3-нитротииофенов [3]. Исследованию строения методом ЭПР этих, в основном первичных анион-радикалов, посвящен ряд работ, цитированных в справочниках [4, 5]. Успех исследований был обеспечен стабильностью подобных радикалов [6], обусловленной сильной электрофильностью нитрогруппы. Менее успешными оказались попытки зарегистрировать методом ЭПР свободные радикалы, предположительно образующиеся при восстановлении фуранов или тиофенов, замещенных менее сильными электроноакцепторами, чем нитрогруппа. Например, образование анион-радикалов в ходе электрохимического восстановления 2-цианофурана методом ЭПР не обнаружено [10], хотя этим методом удалось фиксировать анион-радикалы бензонитрила [7—9].

В настоящей работе при помощи полярографии и циклической вольтамперометрии на ртутной капле и стеклографитовом электроде, а также методом ЭПР осуществлена попытка доказать образование свободных радикалов в ходе электрохимического восстановления 5-замещенных фуранальдегидов (I—V) и 2-тиофенальдегидов (VI—VIII) при комнатной температуре в ацетонитриле.



I—V



VI—VIII

I, VI R = H; II, VII R = Me; III, VIII R = SiMe₃;

IV R = SiMe₂H; V R = SiMe₂Et

Полярографическое восстановление изучаемых соединений протекает в одну двухэлектронную стадию в интервале потенциалов от $-1,73$ до $-1,84$ В относительно насыщенного каломельного электрода (табл. 1). Отмечено более легкое восстановление производных тиофена, чем фурана, что объяснимо повышенной электрофильностью 2-тиенила по сравнению с 2-фурилом [11]. Следует отметить, что исследование электрохимическими методами этих соединений затруднено адсорбционными процессами, быстро блокирующими поверхность рабочего электрода.

Особенно заметно адсорбция проявляется в случае силилпроизводных. Характер полярографической двухэлектронной волны не позволяет

Таблица 1

Значения полярографического потенциала восстановления ($E_{1/2}$, В), потенциалов катодных (E_k , В) и анодных (E_a , В) пиков на циклических вольтамперных кривых (скорость развертки потенциала циклов $0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) на ртутном и графитовом электроде соединений I, III, V—VIII

Соединение	R	Ртуть			Графит	
		$-E_{1/2}$	$-E_k$	$-E_a$	$-E_k$	$-E_a$
I	H	1,84	1,89	0,50, 0,78	1,89	0,42, 0,78
III	SiMe ₃	1,84	1,88	0,50, 0,75	1,87	0,40, 0,70
V	SiMe ₂ Et	1,82	1,87	0,40, 0,55, 0,75	1,86	0,42, 0,74
VI	H	1,73	1,77	0,50, 0,72	1,78	0,40, 0,60
VII	Me	1,82	1,85	0,57, 0,75	1,87	0,42, 0,60
VIII	SiMe ₃	1,75	1,76	0,60, 0,78	1,75	0,48, 0,68

расчленил процесс восстановления на две одноэлектронные стадии и тем самым не предоставляет сведений о возможном образовании анион-радикалов исследуемых соединений. Однако наличие двухэлектронного полярографического процесса восстановления не свидетельствует о том, что электровосстановление этих соединений сводится к образованию дианионов, как это в основном наблюдается для ароматических нитросоединений; оно имеет более сложную природу. Об этом говорят данные, полученные из циклических вольтамперных кривых электрохимического восстановления. Хотя при достаточно высоких скоростях развертки потенциала ($>0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) циклические вольтамперные кривые в катодной части характеризуются одним пиком восстановления (табл. 1), однако при более низких скоростях развертки процесс распадается по крайней мере на две стадии (табл. 2). Следовательно, электровосстановление исследуемых соединений сопряжено с химическими процессами, в ходе которых образуются различные промежуточные частицы, предопределяющие разветвление процесса восстановления. Об этом свидетельствует и то, что помимо частиц, образование которых доказывают катодные пики, отмечаются и другие промежуточные частицы (что подтверждается наличием на вольтамперных кривых двух анодных пиков, не сопряженных с катодными).

Полученные электрохимическими методами данные не позволяют установить ни строение, ни природу промежуточных частиц, образующихся в ходе электрохимического восстановления исследуемых соединений, однако на их основе можно предположить, что некоторые из частиц имеют свободно-радикальную природу. В связи с этим была предпринята попытка зарегистрировать такие частицы методом электрохимического генерирова-

Таблица 2

Значения потенциала катодных пиков первого и второго цикла циклических вольтамперных кривых электрохимического восстановления на графите соединения VIII при различных скоростях развертки потенциала

Скорость развертки потенциала, $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$	Значения потенциала катодных пиков, E_k , В	
	первый цикл	второй цикл
0,2	-1,75	-1,785
0,1	-1,754...-1,765	-1,780
0,05	-1,72; -1,765	-1,770
0,02	-1,70; -1,76	-1,755

ния свободных радикалов [12] с одновременной регистрацией их спектров ЭПР. Полученные данные подтверждают наше предположение. Стабильность свободных радикалов в условиях эксперимента сравнительно низка, что затрудняет получение спектров ЭПР с выраженной сверхтонкой структурой. Кроме того, в ходе электрохимического генерирования свободных радикалов изучаемых соединений может образоваться несколько разновидностей радикалов с различной сверхтонкой структурой и перекрывающимися спектрами ЭПР. Эти обстоятельства не позволили определить значения констант и характер сверхтонкой структуры спектров ЭПР некоторых образующихся радикалов. Так, в ходе электрохимического генерирования свободных радикалов фурурола (I) зарегистрированы слабые сигналы ЭПР, по которым затруднительно определить даже характер сверхтонкой структуры спектра ЭПР этого радикала. Исходя из протяженности (~5 Гс) спектра ЭПР косвенно можно установить, что образующийся свободный радикал имеет строение сопряженного димера. К тому же не для всех спектров ЭПР с расшифрованной сверхтонкой структурой удалось достоверно идентифицировать строение соответствующих им свободных радикалов.

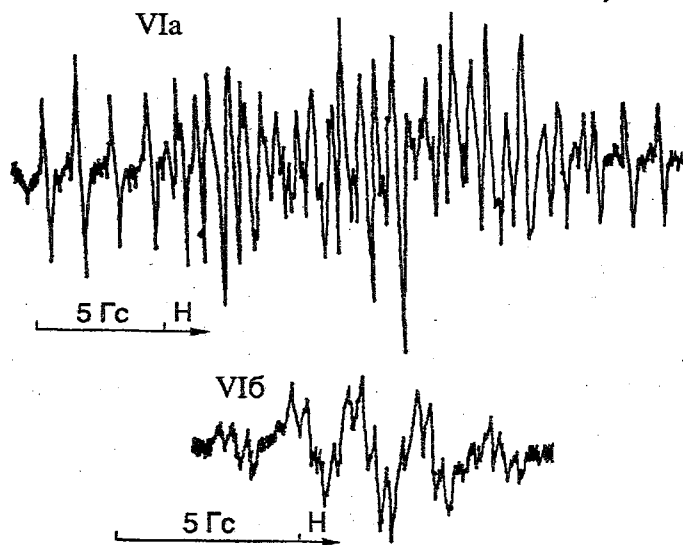
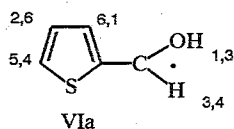


Рис. 1. Спектры ЭПР свободных радикалов VIa и VIб, зарегистрированные при электрохимическом генерировании VI в ацетонитриле

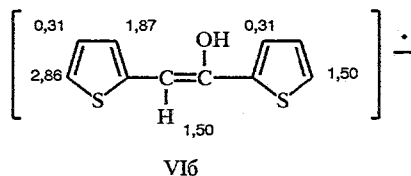
В ходе электрохимического генерирования свободных радикалов соединения VI при потенциалах площадки предельного тока образуются не менее трех видов свободных радикалов. Сверхтонкая структура спектра ЭПР одного из них — VIa ($2H \times 2H \times 2H \times 2H \times 2H$) обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с пятью протонами, находящимися в неэквивалентных по отношению к неспаренному электрону положениях (рис. 1). Такой характер сверхтонкой структуры спектра ЭПР и величины констант позволяют предположить, что образующийся радикал имеет строение углеродцентрированного свободного радикала VIa.



Полученные значения констант сверхтонкой структуры отнесены к протонам соответствующих положений радикала VIa подобно тому, как это

сделано для схожих радикалов фуранового и тиафенового ряда [13]. Спектр ЭПР этого радикала осложнен дополнительными менее интенсивными сигналами, обусловленными, по-видимому, другим конформером этого радикала.

Приблизительно при тех же потенциалах после перемешивания исследуемого раствора при повторном генерировании образуются свободные радикалы VIб иного строения (рис. 1). Сверхтонкая структура этого спектра ЭПР ($2\text{H} \times 2\text{H} \times 3\text{H} \times 3\text{H}$) обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя различными парами эквивалентных протонов и двумя неэквивалентными протонами. Такой характер сверхтонкой структуры и величины ее констант свидетельствуют о том, что образующийся свободный радикал может иметь строение асимметрично сопряженного димера VIб.



При электрохимическом восстановлении соединений IV и V образуется по крайней мере по два вида свободных радикалов. Для менее стабильного вида радикалов не получены спектры ЭПР со сверхтонкой структурой, пригодной для ее расшифровки. Однако, судя по протяженности спектра ЭПР (для свободного радикала соединения V общая длина спектра ЭПР ~ 20 Гс), можно предположить, что образуются углеродцентрированные свободные радикалы мономерного строения. Спектр ЭПР более стабильного радикала соединения V представлен на рис. 2. Для соединения IV спектр ЭПР более стабильного радикала имеет сходную сверхтонкую структуру. Сверхтонкая структура ($3\text{H} \times 3\text{H} \times 3\text{H}$) такого спектра ЭПР обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с тремя неравнозначными парами эквивалентных протонов. Характер и величины констант сверхтонкой структуры спектра ЭПР позволяют постулировать для образующихся свободных радикалов строение симметрично сопряженного димера IVа (Va).

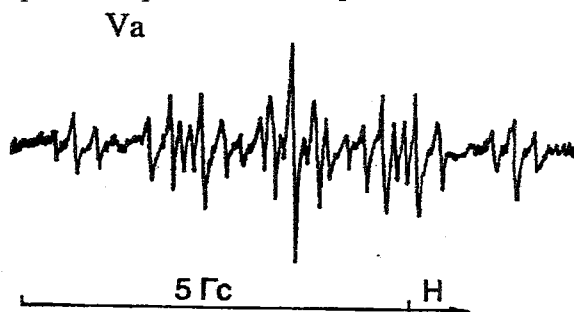
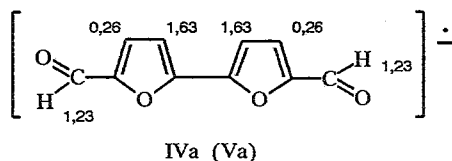


Рис. 2. Спектр ЭПР свободного радикала Va, образующегося на платиновом электроде при электрохимическом генерировании V



Восстановление соединения II при потенциалах около $-2,7$ В приводит к образованию двух видов свободных радикалов различной стабильности с перекрывающимися спектрами ЭПР. С учетом различной стабильности этих

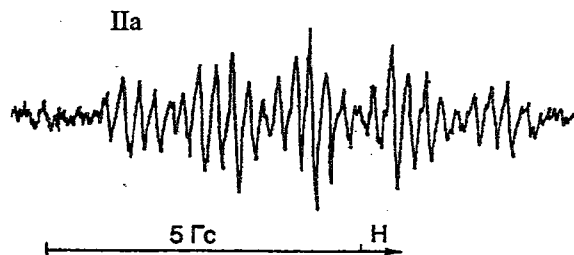
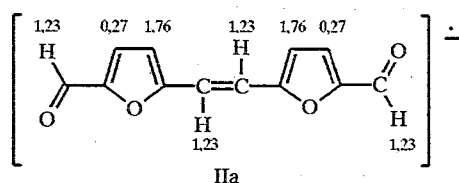


Рис. 3. Спектр ЭПР свободного радикала Па в ацетонитриле

радикалов отдельно зарегистрирован спектр ЭПР одного из них (рис. 3). Сверхтонкая структура ($3H \times 5H \times 3H$) этого спектра обусловлена двумя парами эквивалентных протонов и четырьмя эквивалентными протонами. Согласно такой расшифровке спектра ЭПР, получаемый радикал можно представить формулой анион-радикала симметрично сопряженного димера Па.



В процессе электрохимического восстановления соединения VII могут образоваться свободные радикалы по крайней мере трех видов. В ходе первичного генерирования свободных радикалов этого соединения при потенциалах площадки предельного тока образование свободных радикалов методом ЭПР не обнаружено. После перемешивания исследуемого раствора и повторного генерирования при потенциале $-1,6$ В образуются свободные радикалы VIIа, спектр ЭПР которых представлен на рис. 4. Сверхтонкая структура ($2H \times 3H \times 2H \times 4H$) этого спектра обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя протонами, находящимися в неэквивалентных к нему положениях, двумя протонами в эквивалентных положениях и

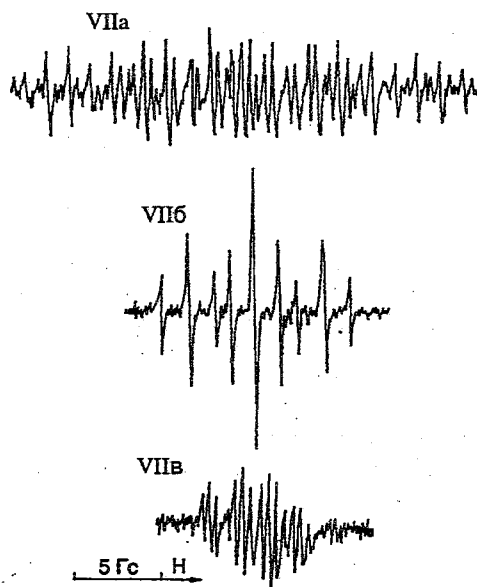


Рис. 4. Спектры ЭПР свободных радикалов VIIа, VIIб и VIIв, последовательно образующиеся при постоянном потенциале генерирования

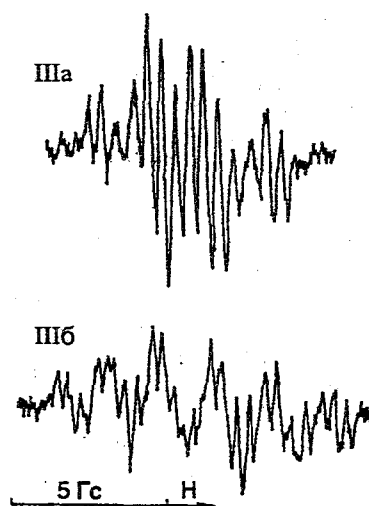


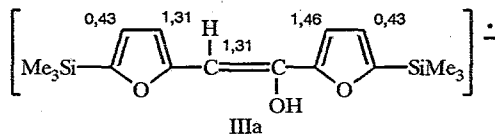
Рис. 5. Спектры ЭПР свободных радикалов IIIa и IIIб, образующихся при электрохимическом генерировании III

тремя эквивалентными протонами. Относительно большая протяженность (>25 Гс) сверхтонкой структуры спектра ЭПР свидетельствует о том, что образующийся свободный радикал может иметь строение углерод-центрированного радикала.

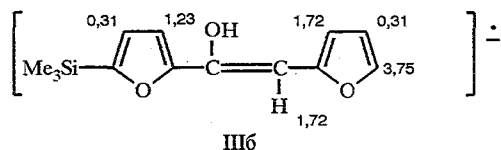
После прекращения электрохимического генерирования (снятия электрического напряжения) сигналы ЭПР этих радикалов исчезают, но образуются новые, свидетельствующие об ином строении свободного радикала VIIб (рис. 4). Сверхтонкая структура спектра ЭПР ($3H \times 3H$) вновь образующегося радикала VIIб характеризуется взаимодействием неспаренного электрона с двумя парами эквивалентных протонов. Величины констант и характер сверхтонкой структуры спектра ЭПР нового радикала свидетельствуют в пользу строения симметрично сопряженного димера.

В растворе радикалы VIIб со временем исчезают и появляются свободные радикалы другого вида — VIIв, для которых спектр ЭПР с полной его сверхтонкой структурой не зарегистрирован. На рис. 4 представлен спектр ЭПР радикала VIIв, зарегистрированный после суточной выдержки раствора без наложенного электрического поля. Можно предположить, что сверхтонкая структура спектра ЭПР этого радикала частично обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя парами эквивалентных протонов и единичным протоном и что этот радикал имеет строение асимметрично сопряженного димера.

При первичном генерировании свободных радикалов соединения III до потенциала -2,4 В сигналы ЭПР свободных радикалов не обнаружены. После перемешивания исследуемого раствора и повторного генерирования при потенциале -1,4 В получен спектр ЭПР свободного радикала IIIa (рис. 5), сверхтонкая структура ($3H \times 2H \times 3H$) которого обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя парами эквивалентных протонов и единичным протоном. Такая сверхтонкая структура спектра ЭПР позволяет постулировать для свободного радикала возможное строение асимметрично сопряженного димера IIIa.

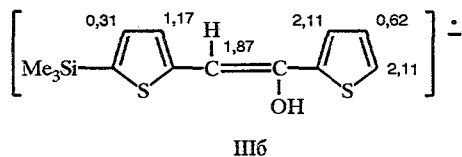


При увеличении потенциала генерирования до $-1,8$ В дополнительно образуются менее стабильные свободные радикалы иного строения, концентрация которых в растворе, получаемая путем электрохимического генерирования, оказалась недостаточной для установления сверхтонкой структуры их спектра ЭПР. Однако после прекращения наложения напряжения, генерирования и перемешивания исследуемого раствора их концентрация возрастала, по-видимому, вследствие химических реакций. В результате зарегистрирован спектр ЭПР свободного радикала IIIб (рис. 5), сверхтонкая структура ($2H \times 3H \times 2H \times 3H$) которого обусловлена двумя парами эквивалентных протонов и двумя неэквивалентными протонами. Такая структура согласуется со строением асимметрично сопряженного димерного радикала (например, анион-радикала IIIб):



Генерирование свободных радикалов соединения VIII при потенциалах площадки предельного тока приводит к свободному радикалу VIIIа, сверхтонкая структура спектра ЭПР которого идентична структуре спектра ЭПР свободного радикала VIа.

После прекращения электрохимического генерирования и перемешивания раствора образуются свободные радикалы, сверхтонкая структура спектра ЭПР которых (рис. 6) обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными и четырьмя неэквивалентными протонами ($3H \times 2H \times 2H \times 2H$), а спектр соответствует анион-радикалу асимметрично сопряженного димера (например, анион-радикалу VIIIб):



Как и следовало ожидать, в ходе электрохимического генерирования свободных радикалов не удалось зарегистрировать спектры ЭПР, обусловленные первичными анион-радикалами исследуемых соединений. Вместо них для соединения VI зарегистрировано образование продуктов протонирования первичных частиц — углеродцентрированные радикалы. Однако для всех соединений отмечено образование различных вторичных

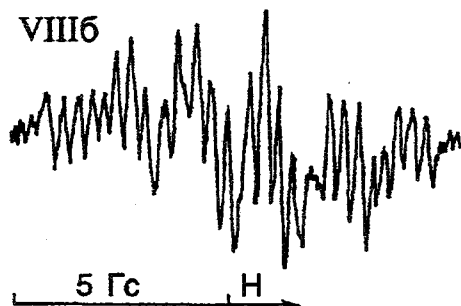
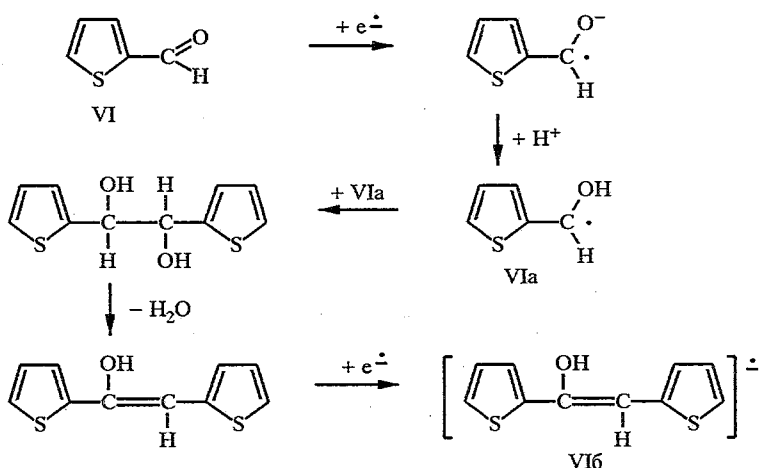


Рис. 6. Спектр ЭПР свободного радикала асимметрично сопряженного димера VIIIб

π -типа радикалов. Все эти радикалы имеют строение сопряженного димера. Возможный ход электрохимического образования таких радикалов на примере соединения VI можно представить следующей упрощенной схемой.

Потенциалы электрохимического генерирования (E , В), характер и значения констант (a , Гс) сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с протонами в свободных радикалах соединений II—VIII

Соединение	R	$-E$	Радикал	Характер СТС	a_{3H}	a_{2H}	a_{2H}	a_{2H}	a_{2H}	a_H	a_H	a_H	a_H	a_H
II	Me	2,7	IIa	$3H \times 5H \times 3H$	—	1,76	1,23	1,23	0,27	—	—	—	—	—
		1,4	IIIa	$3H \times 2H \times 3H$	—	1,91	0,43	—	—	1,46	—	—	—	—
III	SiMe ₃	1,8	IIIб	$2H \times 3H \times 2H \times 3H$	—	1,72	0,31	—	—	3,75	1,29	—	—	—
IV	SiMe ₂ H	2,1	IVa	$3H \times 3H \times 3H$	—	1,63	1,23	0,26	—	—	—	—	—	—
V	SiMe ₂ Et	2,0	Va	$3H \times 3H \times 3H$	—	1,63	1,23	0,26	—	—	—	—	—	—
		2,1	VIa	$2H \times 2H \times 2H \times 2H \times 2H$	—	—	—	—	—	9,4	6,1	5,4	2,6	1,3
VI	H	1,95	VIб	$2H \times 2H \times 3H \times 3H$	—	1,50	0,31	—	—	2,86	1,87	—	—	—
		1,6	VIIa	$2H \times 3H \times 2H \times 4H$	1,29	5,73	—	—	—	6,20	3,80	—	—	—
		—	VIIб	$3H \times 3H$	—	2,63	1,46	—	—	—	—	—	—	—
VII	Me	—	VIIв	$3H \times 2H \times 3H$	—	1,87	0,43	—	—	1,40	—	—	—	—
		1,8	VIIIa	$2H \times 2H \times 2H \times 2H \times 2H$	—	—	—	—	—	9,4	6,1	5,4	2,6	1,3
VIII	SiMe ₃	—	VIIIб	$3H \times 2H \times 2H \times 2H \times 2H$	—	2,11	—	—	—	1,87	1,17	0,62	0,31	—



В зависимости от характера исследуемого соединения такой ход может быть усложнен побочными химическими процессами отщепления и димеризации, что затрудняет не только установление распределения неспаренного электрона в регистрируемых свободных радикалах, но и идентификацию получаемых свободных радикалов. Это понижает достоверность выводов, основанных на экспериментальных результатах, однако последние могут быть использованы для дальнейшего углубленного изучения хода преобразования 5-замещенных 2-фуран- и 2-тиофенальдегидов в процессе их восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза соединений I, II представлена в работе [14].

Электрохимическое восстановление исследуемых соединений и электрохимическое генерирование их свободных радикалов ($C = 5 \cdot 10^{-4}$ и $C = 10^{-3} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$ соответственно) проведено в ацетонитриле, очищенном по методике [15]. Растворы содержали 0,1 моль \cdot л $^{-1}$ гексафторфосфата тетрабутиламмония (перекристаллизованного и обезвоженного).

Классические полярограммы и циклические вольтамперные кривые записаны на полярографе PAR-170 с использованием трехэлектродной ячейки. Катод — ртутный капаящий электрод с принудительным отрывом капли ($t = 0,5$ с, $m = 0,9$ мг \cdot с $^{-1}$), анод — платиновая проволока, электрод сравнения — водный насыщенный каломельный электрод, снабженный переходным мостиком для работы в неводных растворителях. Циклические вольтамперные кривые регистрировали на ртутной висящей капле или стеклографитовом электроде.

Свободнорадикальные частицы получены методом электрохимического генерирования [12] на поверхности плоского платинового электрода в ячейке, помещенной в прямоугольном резонаторе (тип волны H₁₀₂) спектрометра ЭПР ER-9. Потенциал генерирования определен по трехэлектродной схеме относительно серебряной проволоки.

Исследования выполнены в рамках гранта Латвийского совета по науке № 700. Выражаем благодарность Н. Ерчаку за предоставленные образцы исследуемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гавар Р. А., Страдынь Я. П., Гиллер С. А. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. — 1964. — № 3. — С. 381.
2. Гавар Р. А., Страдынь Я. П., Гиллер С. А. // ДАН. — 1964. — Т. 157. — С. 381.
3. Lucken A. E. C. // J. Chem. Soc. A. — 1966. — P. 991.
4. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. — Berlin: Springer Verlag, 1980. — Gr. 2, Bd 9, T. d1. — S. 572.

5. *Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie.* — Berlin: Springer Verlag, 1988. — Gr. 2, Bd 17, Teilband f. — S. 277.
6. *Klima J., Baumanė L., Stradins J., Volke J., Gavars R.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.* — 1985. — Vol. 50. — P. 1594.
7. *Rieger P. H., Fraenkel G. K.* // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 17. — P. 2795.
8. *Rieger P. H., Bernal I., Reinmuth W. H., Fraenkel G. K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1963. — Vol. 85. — P. 683.
9. *Ludwig P., Adams R. N.* // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 37. — P. 828.
10. *Гавар Р. А., Страдынь Я. П., Флейшер М. Б., Кадыш В. П., Славинская В. А.* // *Теоретическая и экспериментальная химия.* — 1980. — Т. 16. — С. 339.
11. *Hansch C., Leo A., Taft R. W.* // *Chem. Rev.* — 1991. — Vol. 91. — P. 165.
12. *Stradyn J., Gavars R., Baumanė L.* // *Russian J. Electrochem.* — 1995. — Vol. 31. — P. 1016.
13. *Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie.* — Berlin: Springer Verlag, 1985. — Gr. 2, Bd 9, Т. с. — S. 229.
14. *Лукевич Э. Я., Ермак Н. П., Демичева Л. Е., Веровский А. Н., Аугустане И. Н.* // *Хим.-фарм. журн.* — 1992. — Т. 26. — С. 45.
15. *Wawzonek S., Runner M. E.* // *J. Electrochem. Soc.* — 1952. — Vol. 99. — P. 457.

*Латвийский институт органического синтеза,
Rīga LV-1006*

Поступило в редакцию 28.04.97.