

УДК 547.15.547.171

АНИОН-РАДИКАЛЫ И КАРБАНИОНЫ—ДОНОРЫ В ПРОЦЕССАХ, ПРОТЕКАЮЩИХ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА

*М. Шварц**

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1401
2. Равновесие в реакциях переноса электрона между ароматическими углеводородами и их анион-радикалами	1402
3. Исследование кинетики процесса электронного обмена методом ЭПР	1404
4. Кинетика экзотермического переноса электронов	1406
5. Процессы захвата электрона и превращение ионной пары e^- , Na^+ в атом Na	1407
6. ППЭ и образование дианионов	1408
7. Роль дианионов в некоторых реакциях протонирования	1412
8. Электронный перенос от карбанионов к ароматическим акцепторам	1412
9. Электронный перенос между агрегатами	1415

1. Введение

В основе многих органических реакций лежат процессы переноса электрона от одного реагента к другому. Здесь мы обсудим лишь те случаи, когда в роли доноров электронов выступают анион-радикалы и карбанионы. Эти ионы, подобно другим, существуют в растворе в различных формах (свободные ионы, ионные пары или более сложные агрегаты), определяющих в большей или меньшей степени их физические и химические свойства. Кроме того, экспериментально показано, что ионные пары могут находиться в различных физически и химически индивидуальных формах, что отражено в принятой классификации ионных пар на контактные («тесные») и разделенные («рыхлые») **. Поэтому в настоящем обзоре, посвященном различным процессам, протекающим с переносом электрона (ППЭ), мы намерены показать связь скорости и свободной энергии этих реакций с характером агрегации и структурой сольватной оболочки участвующих ионов. Особенно интересны те системы, в которых две или более группы отдельных ионных частиц существуют в равновесии и одновременно участвуют в исследуемых процессах. Влияние такого сосуществования на равновесие в реакциях переноса электрона рассматривается впервые, и будет показано, каким образом с помощью подобных исследований можно прийти к термодинамическим константам, определяющим равновесие между различными ионными частицами. Таким образом, мы рассмотрим влияние образования ионных пар на скорость и механизм ППЭ.

* H. Szwarc, Accounts of Chem. Research, 5, 169 (1972); перев. с англ. А. А. Васюковой, И. М. Сосонкина и А. Я. Каминского.

** Читатель, интересующийся этим вопросом, может обратиться к краткой обзорной статье автора ¹ или к его более пространной монографии ².

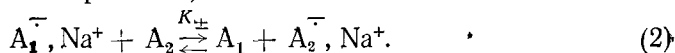
2. Равновесие в реакциях переноса электрона между ароматическими углеводородами и их анион-радикалами

Равновесие между ароматическими углеводородами и их анион-радикалами впервые было исследовано Паулем, Липкином и Вейсманом³ и позднее нами⁴ с целью определения относительного сродства к электрону акцепторов.

Первая группа исследователей представляла процесс как:

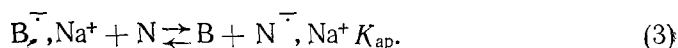


подразумевая, что перенос электрона затрагивает свободные анионы. Однако, поскольку растворителем был тетрагидрофуран (ТГФ), а катионом Na^+ , то, как показано в⁴, константы равновесия K_{\pm} , относятся к реакциям ионных пар, присутствующих в форме (или формах), обусловленных условиями эксперимента, т. е.



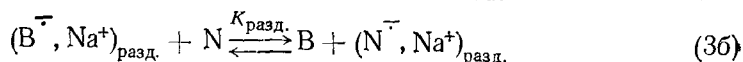
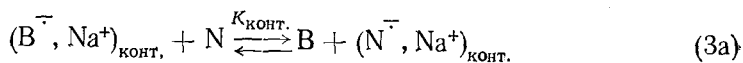
При этом $K_-/K_{\pm} = K_{\text{дисс.2}}/K_{\text{дисс.1}}$, причем два последних символа представляют собой константы диссоциации соответствующих ионных пар, например $A_1^-, Na^+ \xrightleftharpoons{K_{\text{дисс.}}} A_1^- + Na^+$. Это феноменологические константы диссоциации определялись экспериментально кондуктометрическим методом^{5, 6}, а затем на основе полученных данных были рассчитаны значения отношения K_-/K_{\pm} . Оказалось, что во всех случаях это отношение больше 0,1, но меньше 10.

Реакция (2) необязательно протекает как элементарный процесс, так как ионные пары могут существовать более чем в одной форме. Это видно из температурной зависимости реакции натрий — бифенила (B^-, Na^+) с нафталином, протекающей с образованием натрий — нафталина (N^-, Na^+) и бифенила (ур. 3).



Зависимости Вант-Гоффа для этого равновесия в трех растворителях⁷: тетрагидропиране (ТГП), тетрагидрофуране (ТГФ) и диметоксизтане (ДМЭ) — представлены на рис. 1. Хотя сродство к электрону нафталина несомненно выше, чем бифенила, в ТГФ реакция (3) при низких температурах оказывается эндотермичной. Эта особенность пар N^-, Na^+ и B^-, Na^+ в этом растворителе. Действительно, исследование электронных спектров B^-, Na^+ и N^-, Na^+ , измеренных в этих трех растворителях в широком диапазоне температур, показывает, что в ТГП существуют лишь контактные ионные пары, тогда как в ДМЭ при низких температурах образуются⁷ только разделенные пары. Более того, спектральные исследования подтверждают, что пары обоих типов присутствуют в ТГФ одновременно.

По-видимому, природа растворителя не оказывает существенного влияния (по крайней мере, в первом приближении) на положение равновесия в реакциях (3а и б), хотя и отмечается, что взаимные переходы контактных и разделенных ионных пар контролируются именно растворителем^{1, 2}:



Если принять это предположение, (а оно подтверждается и другими исследованиями), то для расчета $K_{\text{конт.}}$ можно воспользоваться данными, полученными для ТГП, а экстраполяцией зависимости, установленной при пониженной температуре в ДМЭ, можно определить $K_{\text{разд.}}$ *. По-видимому для реакции (3) $K_{\text{конт.}} > K_{\text{разд.}}$.

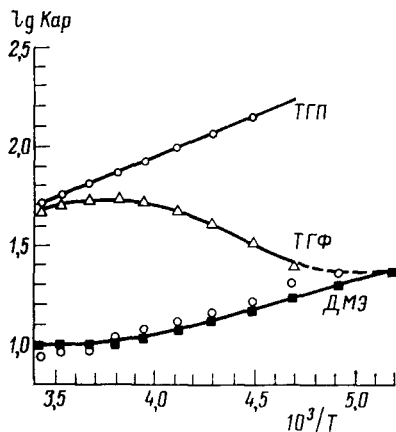


Рис. 1

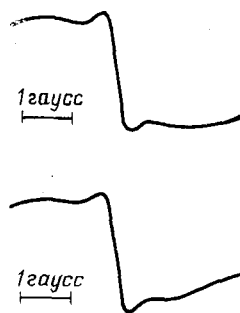


Рис. 2

Рис. 1. Кривые Вант — Гоффа, выражающие зависимость $\lg K_{ar}$ от $1/T$, для равновесия $B^{\cdot-}, Na^+ + N \rightleftharpoons N^{\cdot-}, Na^+ + B$ в ТГФ, ТГП и ДМЭ. Незаштрихованные кружки на кривой для ДМЭ относятся к определениям $K_{\text{равн.}}$ в ТГП, содержащем 1% тетраглима. Этого достаточно, чтобы превратить контактные пары в разделенные; при этом природа растворителя остается, в сущности, неизменной. Следовательно, эти результаты доказывают, что на равновесия с участием разделенных пар растворитель не влияет.

Рис. 2. Спектр ЭПР разделенной пары $N^{\cdot-}$ (глим) Na^+ , доказывающий присутствие двух типов частиц: одни обмениваются быстрее, другие — медленнее. Нижняя кривая; моделирование спектра счетно-решающим устройством.

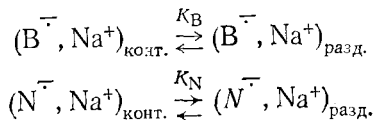
Поскольку в ТГФ существуют оба типа пар,

$$K_{ar} = \{[(N^{\cdot-}, Na^+)_{\text{конт.}}] + [(N^{\cdot-}, Na^+)_{\text{разд.}}]\} [B] / \{[(B^{\cdot-}, Na^+)_{\text{конт.}}] + [(B^{\cdot-}, Na^+)_{\text{разд.}}]\} [N],$$

или после упрощений,

$$K_{ar} = K_{\text{конт.}} (1 + K_N) / (1 + K_B) = K_{\text{разд.}} (1 + K_N^{-1}) / (1 + K_B^{-1}),$$

где K_B и K_N — равновесные константы превращений, происходящих в ТГФ:



Кроме того, $K_{\text{конт.}}/K_{\text{разд.}} = K_B/K_N$ и, таким образом, из результатов, приведенных на рис. 1, можно рассчитать K_B и K_N для растворов в ТГФ. Величины этих констант и связанных с ними термодинамических характеристик сравниваются в табл. 1 со значениями, полученными путем не-

* Контактные ионные пары в ТГП могут быть превращены в разделенные путем добавления к раствору 1% тетраглима. Константы равновесия при этих условиях приведены на рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Равновесия	Термодинамические характеристики	Конст. равновесия	Примечания
$B^{\cdot-}, Na^+ + N \rightleftharpoons N^{\cdot-}, Na^+ + B$	$\Delta H_{\text{конт.}} = -2,0 \text{ ккал/моль}$ $\Delta S_{\text{конт.}} = +1,0 \text{ э. е.}$ $\Delta H_{\text{разд.}} = -1,4 \text{ ккал/моль}$ $\Delta S_{\text{разд.}} = -1,6 \text{ э. е.}$		
$(N^{\cdot-}, Na^+)_{\text{конт.}} \xrightleftharpoons{K_N} (N^{\cdot-}, Na^+)_{\text{разд.}}$	$\Delta H_N = -6,9 \text{ ккал/моль}$ $\Delta S_N = -32 \text{ э. е.}$	4,8 4,5	В ТГФ K_N при -70° ; определена по данным электронного переноса K_N при -70° ; определена по данным ЭПР ¹⁴
$(B^{\cdot-}, Na^+)_{\text{конт.}} \xrightleftharpoons{K_B} (B^{\cdot-}, Na^+)_{\text{разд.}}$	$\Delta H_B = -7,9 \text{ ккал/моль}$ $\Delta S_B = -32 \text{ э. е.}$		В ТГФ

Температура, °К	lg K_B	
	по данным электронного переноса	спектрофотометрические данные ⁷
282	-0,80	-0,78
262	-0,36	-0,28
253	+0,12	+0,12
223	+0,78	+0,76

зависимых спектрофотометрических измерений. Значения K_B (и K_N), определенные из данных по электронному переносу, хорошо согласуются с полученными другими независимыми методами. Это еще раз подтверждает наше предположение о том, что равновесие в ППЭ устанавливается независимо от природы растворителя как в случае контактных, так и разделенных ионных пар.

3. Исследование кинетики процесса электронного обмена методом ЭПР

В настоящее время методы магнитного резонанса широко применяются в кинетических исследованиях. Константы скорости бимолекулярного электронного обмена между парамагнитным анион-радикалом и его исходной молекулой можно рассчитать по соответствующим спектрам ЭПР. Этот метод был впервые использован Вейсманом с сотр.^{8,9} и впоследствии многими другими исследователями¹⁰.

В системе, содержащей контактные ионные пары, электронный обмен протекает гораздо медленнее, чем при участии свободных ионов.

В последнем случае скорость реакции изменяется в зависимости от природы растворителя, так как сольватная оболочка, окружающая первоначальный ион, должна разрушаться при переносе электрона и вновь образовываться вокруг неионного акцептора, становящегося ионом. Экспериментальные константы скорости обмена для системы $N^{\cdot-}-N$, исследованной в различных растворителях, приведенных в табл. 2 в

ТАБЛИЦА 2

Обмен свободных ионов $N^{\cdot-}$ с нафталином (N)

Растворитель	$k_{обм.} \cdot 10^{-8}$ (при 25°), $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	λ , ккал/моль	$k_{обм.}$ расчетн., $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	Ссылки на литературу
Изопропиловый спирт	1,0 ^a	16,0	2,5	15
ГМФА	5,0	14,5	5,0 ^b	12
ТГФ—ДМЭ (1:1)	12,0	12,5	11,5	14
ТГФ	30,0	12,2	13,0	16

^a Рассчитано на основе данных ¹⁵ для системы $B^{\cdot-} + N_2 \rightleftharpoons N^{\cdot-} + B$.

^b Наблюдаемая величина.

сравнении с константами, рассчитанными по методу Маркуса ¹¹ с использованием параметра λ . О соответствии экспериментально найденных и расчетных значений $k_{обм.}$, еще более удовлетворительном, чем полученное в ¹² сообщил недавно Дорфман ¹³.

Обширные исследования электронного обмена в системах контактных и разделенных ионных пар проводили Хирота и сотр. ¹⁴. Их данные, а также результаты ранней работы Вейсмана ¹⁷ и некоторых наших наблюдений ¹² сведены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что реакционная способность контактных пар примерно в 100 раз ниже, чем свободных ионов, тогда как разделенные пары занимают промежуточное положение. Возможные причины более высокой реакционной способности разделенных пар обсуждаются в работе ¹².

Контактные пары можно превратить в разделенные добавлением к их раствору в «плохом» растворителе небольшого количества сильно сольватирующего агента. Например, контактные пары $N^{\cdot-}, Na^+$ (в ТГП) при добавлении тетраглима количественно превращаются в разделенные ¹². Поведение последних в ППЭ указывает на присутствие двух типов частиц: одного — быстро реагирующего с нафталином ($k_{обм.} = 25 \cdot 10^7 M^{-1}$ при 25°) и другого — в пять раз менее реакционноспособного ($k_{обм.} = 4,5 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot сек^{-1}$); в ТГП при той же температуре $k_{обм.}$ контактной пары равно лишь $0,2 \cdot 10^7 M^{-1} \cdot сек^{-1}$. Эти результаты следуют из рис. 2, на котором представлен соответствующий спектр ЭПР, измеренный в условиях, благоприятствующих быстрому обмену. Быстрый обмен нельзя объяснить присутствием свободных ионов потому, что, как показывают измерения проводимости исследуемого раствора, их концентрация слишком мала. Представляется поэтому, что эти две изомерные разделенные ионные пары, заметно различающиеся по реакционной способности, существуют в данной системе.

Перенос электрона от ионной пары приводит к образованию новой ионной пары, следовательно, катион должен перемещаться в этом процессе. Этот вывод был экспериментально подтвержден Адамом и Вейсманом ⁹, которые исследовали спектр ЭПР Na-кетил бензофенона в присутствии большого избытка последнего. В условиях быстрого обме-

ТАБЛИЦА 3^a

Скорость электронного обмена контактных и разделенных ионных пар $N^{\cdot-}$, M^+ с нафталином (при 25°)

Система	$k_{обм.} \cdot 10^{-7},$ $M^{-1} \cdot сек^{-1}$	Ссылки на литературу
$N^{\cdot-}$, Na^+ в ТГП (конт.)	0,2; 0,5	12, 13
$N^{\cdot-}$, Na^+ в Ме ТГФ (конт.)	0,5	13
$N^{\cdot-}$, Na^+ в Me_2 ТГФ (конт.)	0,4 ^b	14
$N^{\cdot-}$, Na^+ в ТГФ (конт.)	1,2 ^b	14
$N^{\cdot-}$, K^+ в ТГФ (конт.)	3,2	14
$N^{\cdot-}$, CS^+ в ТГФ (конт.)	8,6 ^b	14
$N^{\cdot-}$, Li^+ в ТГФ (разд.)	11,5 ^b	14
$N^{\cdot-}$, Na^+ в ТГФ (разд.)	20,0 ^b	14
$N^{\cdot-}$, Na^+ в ТГФ+ДМЭ (разд.)	15,0 ^b	14
$N^{\cdot-}$, Na^+ в ДМЭ (разд.)	15,0 ^b	14
$N^{\cdot-}$, Na^+ в ТГП, превращ. в разделенную пару путем добавления тетраглима		
Тип I	4,5	12
Тип II	25,0	12

^aMeТГФ—2-метилтетрагидрофуран; Me_2 ТГФ—2,5-диметилтетрагидрофуран; тетраглим, $Me(OC_2H_5)_4OMe$.

^b Эти данные получены из значений, приведенных для других температур, путем экстраполяции.

на ЭПР-спектр расщеплялся на 4 линии равной интенсивности, характеризующие ядро натрия, доказывая тем самым, что катионы натрия сохраняются в процессе обмена. Позднее мы сообщили¹⁸ о подобных результатах для анион-радикалов duroхинона, находящихся в составе Na^+ -ионных пар.

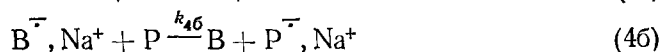
Анион-радикалы могут также существовать в виде тройных ионов. Например, анион-радикалы duroхинона (DQ), полученные в присутствии тетрафенилбората натрия, образуют тройные ионы¹⁹ Na^+ , $DQ^{\cdot-}$, Na^+ .

Недавно¹⁸ мы показали, что перенос электрона от этого тройного иона к duroхинону протекает с одновременным переходом обоих катионов; при этом спектр ЭПР тройных ионов Na^+ , $DQ^{\cdot-}$, Na^+ расщепляется на семь линий.

4. Кинетика экзотермического переноса электронов

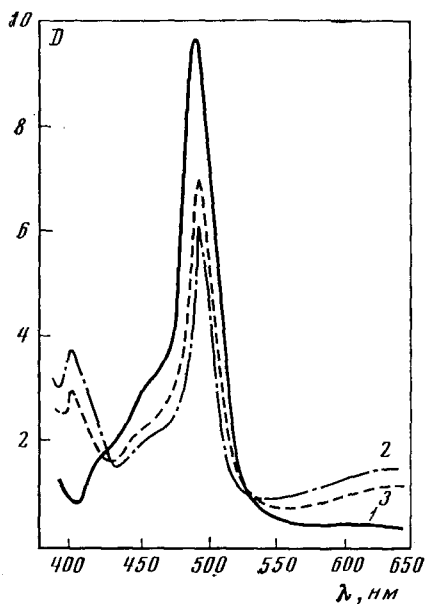
Кинетика электронного переноса от анион-радикала ароматического углеводорода к нейтральной молекуле другого ароматического углеводорода, имеющего более высокое сродство к электрону, изучалась Дорфманом и соотр.^{13,20} с помощью метода импульсного радиолиза. О подобных кинетических исследованиях недавно сообщили Фишер, Рэмме, Клессон и Шварц²⁰, использовавшие в своей работе метод флеш-фотолиза. Их подход иллюстрируется следующим примером. Рассмотрим раствор натрий — пирена ($P^{\cdot-}$, Na^+), содержащий 100-кратный избыток бифенила (В). Поскольку сродство к электрону последнего значительно ниже, чем пирена (Р), в таком растворе, несмотря на большой избыток В, не наблюдается измеримых количеств пар $B^{\cdot-}$, Na^+ (см. рис. 3). Неспаренный электрон-радикал $P^{\cdot-}$ может освобождаться светом, подходящей длины волны (490 нм, что соответствует λ_{\max} для $P^{\cdot-}$) и, следовательно, вспышка актиничного света приведет к исчезновению полосы 490 нм, относящейся к спектру поглощения $P^{\cdot-}$ ²¹⁻²⁵. Освобожденные фотоэлектроны захватываются бифенилом за время, сравни-

мое с продолжительностью вспышки, так как концентрация этого углеводорода достаточно велика. Таким образом, поглощение при 400 нм $\lambda_{\text{макс}}$ (для B^-) появляется одновременно с исчезновением полосы при 490 нм, указывающая на то, что система $\text{P}^- + \text{B}$ превратилась в $\text{P} + \text{B}^-$ (снова см. рис. 3). Однако равновесие должно быть восстановлено, и к этому приводят реакции (4а и б):



протекание которых можно контролировать по оптической плотности либо при 400 нм, либо при 490 нм. Для сильно разбавленных растворов P^-Na^+ в ТГФ ($2-4 \cdot 10^{-7}$ М) диссоциация ионных пар на свободные ионы фактически является количественной, и поэтому в таких усло-

Рис. 3. 1 — спектр раствора P^- , содержащего 100-кратный избыток В до вспышки спустя 2 мсек после вспышки. В последнем случае не наблюдается каких-либо пиков при 400 нм ($\lambda_{\text{макс.}} \text{B}^-$) 2 и 3 — спектры, зарегистрированные через 50 мсек и 100 мсек, соответственно, после вспышки. Видно уменьшение концентрации P^- ($\lambda_{\text{макс.}} 490$ нм) и появление B^- ($\lambda_{\text{макс.}} 400$ нм).

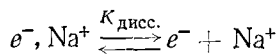


виях наблюдается реакция (4а). С другой стороны, фотолиз растворов, содержащих избыток тетрафенилбората натрия, позволяет определить k_{4b} .

Полученные результаты снова показывают, что свободные ионы взаимодействуют быстрее, чем ионные пары, хотя отношение k_{4a}/k_{4b} меньше, чем в случае термонеutralной реакции обмена¹⁸.

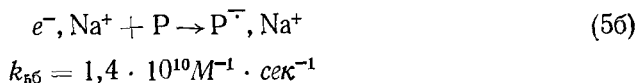
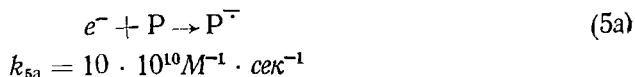
5. Процессы захвата электрона и превращение ионной пары e^-, Na^+ в атом Na

Флеш-фотолиз раствора анион-радикала пирена (P^-), осуществленный в отсутствие бифенила, ведет к образованию промежуточной частицы ($\lambda_{\text{макс.}} \sim 800$ нм), идентифицированной как сольватированная пара электрон-катион натрия (e^-, Na^+)²²⁻²⁶. Показано, что в разбавленном растворе образуются как сольватированные электроны (e^-), так и пары (e^-, Na^+), и из их соотношения можно определить константу диссоциации последней²¹, а именно:



$K_{\text{дисс.}} \sim 0,5 \times 10^{-7}$ М в ТГФ при 25°.

Кинетические исследования последующих реакций (5а и б) позволяют получить соответствующие константы скорости захвата электрона¹⁹, при этом k_{5a} снова оказывается больше $k_{5б}$.

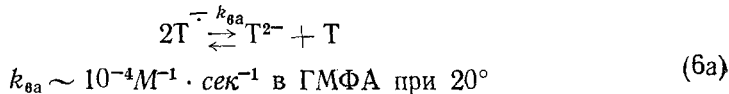


Обнаружено, что скорость повторного появления P^- значительно ниже скорости исчезновения промежуточной частицы. Тем не менее, все исходные анион-радикалы P^- в конце реакции регенерируются снова. Следовательно, какой-то дополнительный процесс повышает скорость исчезновения промежуточной частицы по сравнению со скоростью повторного появления P^- . Было показано, что этот процесс протекает по мономолекулярному механизму и приводит к образованию продукта, который затем участвует в превращении P в P^- . На основании этих данных сделан вывод, что переход пар e^-, Na^+ в атомы Na и является причиной наблюдаемых явлений²¹. Константа скорости мономолекулярной реакции (5в) в ТГФ оказалась равной $\approx 10^4 \text{ сек}^{-1}$ и была несколько выше в ТГП. Можно ожидать, что скорость реакции (5в) будет увеличиваться с понижением сольватирующей способности растворителя.

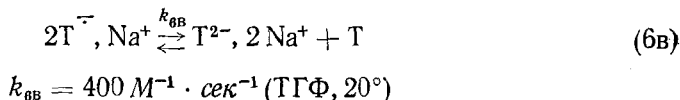
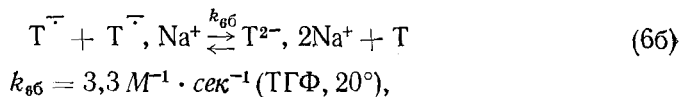


6. ППЭ и образование дианионов

Диспропорционирование анион-радикалов представляет собой реакцию переноса электрона, приводящую к образованию дианионов: $2A^{\cdot-} \rightleftharpoons A^{2-} + A$. Константа равновесия такого процесса в значительной степени зависит от характера агрегации и сольватации реагентов²⁷⁻²⁹. Наши исследования диспропорционирования анион-радикалов тетрафенилэтилена ($T^{\cdot-}$), показали^{30, 31}, что диспропорционирование свободных ионов $T^{\cdot-}$ в ГМФА по реакции (6а) почти не наблюдается, однако, по мере увеличения степени агрегации



ионных частиц равновесие сдвигается вправо (реакции 6б и в). Эти процессы диспропорционирования являются *эндотермическими*



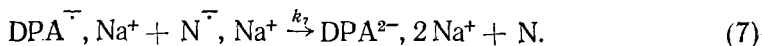
($\Delta H_{6б} = 13 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta H_{6в} = 19 \text{ ккал/моль}$) и протекают с возрастанием энтропии системы, т. е. $\Delta S_{6б}$ и $\Delta S_{6в}$ являются большими и положительными величинами. Следовательно, движущая сила диспропорцио-

нирования возникает в результате возрастания энтропии, вызываемой десольватацией продуктов, а не в результате уменьшения энергии системы. По данным кондуктометрии³⁰, при диспропорционировании разделенные, хорошо сольватированные пары $T^{\cdot-}$, Na^+ превращаются в «тесные» агрегаты T^{2-} , $2Na^+$ с одновременным освобождением молекул растворителя из сольватных оболочек.

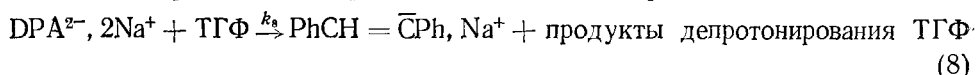
Эффект ионных пар и агрегатов сильнее проявляется при диспропорционировании, чем в других ППЭ, так как превращение моноанионов в дианионы значительно облегчается, если последние образуют ионные пары.

Кинетика диспропорционирования также в значительной степени зависит от характера агрегации реагентов. Это показано в наших недавних (еще не опубликованных) исследованиях. В условиях флеш-фотолиза большинство ион-радикалов диссоциировало на свободные ионы; пары $T^{\cdot-}$, Na^+ давали лишь 2—5% от всего количества ионов $T^{\cdot-}$. Тем не менее, диспропорционирование ионов $T^{\cdot-}$ (реакция 6а) протекает слишком медленно для того, чтобы вносить основной вклад в наблюдаемый процесс ($k_{6a} < 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ — по-видимому, вследствие взаимного отталкивания испытываемого отрицательными ионами). Константа скорости реакции (6б) была определена равной $7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ (при комнатной температуре, в ТГФ), а для диспропорционирования пары $T^{\cdot-}$, Na^+ по реакции (6в) удалось вычислить лишь верхний предел $k_{6в} < 4 \cdot 10^7 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

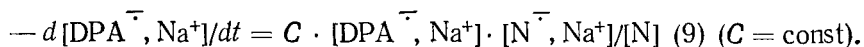
Об интересном примере ППЭ, приводящего к образованию дианионов, сообщили Дэдли и Эванс³². После смещения ТГФ — растворов анион-радикалов дифенилацетилена ($DPA^{\cdot-}$, Na^+) и фенантрена или нафталина ($N^{\cdot-}$, Na^+) они наблюдали медленную реакцию. Обнаружено, что реакция имеет первый порядок по каждому реагенту, при этом оба они расходовались в стехиометрическом соотношении 1:1. Это свидетельствует, по мнению авторов, о том, что в системе протекает ничем не осложненный процесс электронного переноса (реакция 7):



Однако, поскольку мы нашли, что при температуре выше -60° пара DPA^{2-} , $2Na^+$ быстро протонируется тетрагидрофураном³³ по уравнению (8), мы решили повторно исследовать этот процесс³⁴.



Данные Дэдли и Эванса подтвердились, но было также показано, что реакция замедляется нафталином³⁴, т. е.



Следовательно, можно выделить две стадии: а) быстро устанавливающееся равновесие, поддерживающее равновесную микроконцентрацию DPA^{2-} , $2Na^+$ и б) протонирование — псевдомолекулярная реакция (8), определяющая скорость всего процесса. Поэтому константа скорости, полученная из кинетических исследований представляет собой не k_7 , а произведение $k_8 K_7$, где K_7 — константа равновесия реакции (7).

Перенос электрона от натрий-бифенила к метилфенилацетилену (МРА) также ведет к образованию дианиона. Было показано³⁵, что эта реакция при комнатной температуре имеет второй порядок по натрий-бифенилу, при условии, что МРА и бифенил взяты в избытке по отношению к $B^{\cdot-}$, Na^+ . Оказалось, однако, что константы скорости, получен-

ные из отдельных измерений, пропорциональны $\{[MPA]/[B]\}^2$ (рис. 4 и 5). Следовательно, кинетика всего процесса может быть выражена следующим уравнением ($C = \text{const}$):

$$-d[B^{\cdot-}, Na^+]/dt = C \cdot \{[B^{\cdot-}, Na^+] \cdot [MPA]/[B]\}^2$$

В качестве продуктов реакции следует считать $Ph\bar{C} \equiv C \equiv CH_2$, Na^+ и $Ph\bar{C} \equiv CHCH_3$, Na^+ , так как при их протонировании получены фенилаллен и β -метилстирол.

Эти данные можно объяснить с помощью двух механизмов. Если равновесная микроконцентрация анион-радикалов $MPA^{\cdot-}$, Na^+ поддерживается быстро устанавливающимся равновесием (10), а определяю-

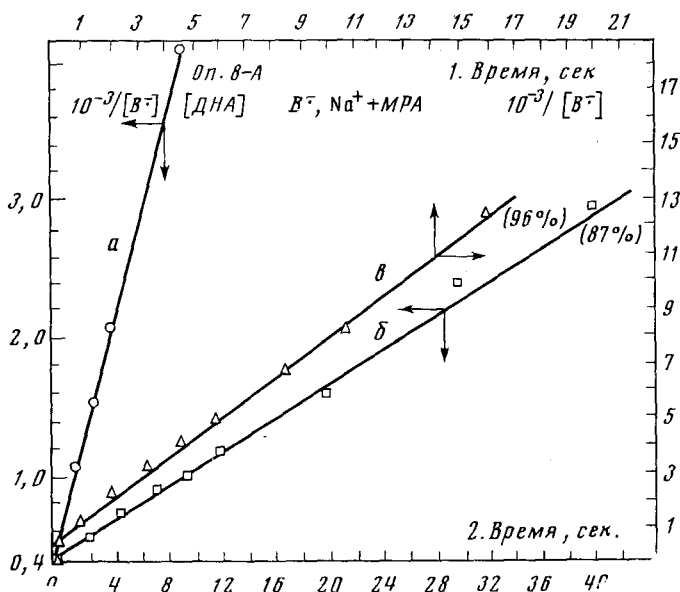
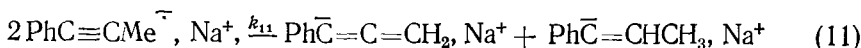
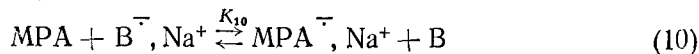
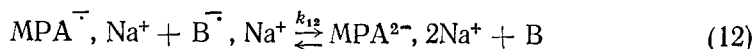


Рис. 4. Типичные графики второго порядка зависимости $1/[B^{\cdot-}, Na^+]$ от времени для реакции $MPA + B^{\cdot-}, Na^+$. Опыт 8 — А (а) проводили в присутствии дигидроантрацена (ДНА), в условиях, идентичных условиям в (б и в). Стрелки указывают на масштабы времени и $10^{-3}/[B^{\cdot-}]$.

щий скорость всего процесса перенос H-атома (ур. 11) приводит к конечным продуктам, то кажущаяся константа скорости должна равняться произведению $k_{11}K_{10}^{1,2}$.

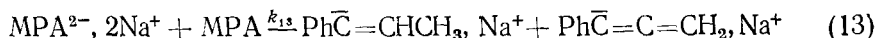


С другой стороны, можно предположить, что после реакции (10) устанавливается равновесие в новом ППЭ, например, по уравнению (12):



Совокупность равновесий (10) и (12) поддерживает равновесную концентрацию дианионов MPA^{2-} , $2Na^+$, при этом последние, возможно, при-

сутствуют даже в более низкой концентрации, чем анион-радикалы. В дальнейшем скорость реакции контролируется переносом протонов от непрореагировавшего МРА к сильному основанию MPA^{2-} , Na^+ , согласно уравнению (13):



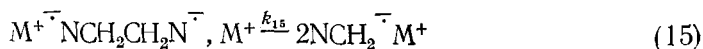
В рамках этого механизма также легко объяснить наблюдаемые кинетические закономерности и состав образующихся продуктов; при этом кажущаяся константа скорости процесса должна равняться произведению $k_{13}K_{10}K_{12}$.

Для того, чтобы выяснить, по какому из этих двух механизмов протекает рассматриваемый процесс, мы исследовали взаимодействие МРА с B^- , Na^+ в присутствии избытка дигидроантрацена (ДНА). Этот углеводород действует как кислота более сильная, чем МРА, но слишком слабая, чтобы протонировать B^- , Na^+ за время, необходимое для завершения исследуемого процесса (меньше 2 мин.). Как показано на рис. 4, добавление ДНА значительно увеличивает скорость реакции, которая, тем не менее, остается реакцией второго порядка по B^- , Na^+ . Такой эффект предопределен вторым механизмом, следовательно дианионы являются промежуточными продуктами рассматриваемого процесса.

О другом примере реакции, в котором промежуточно образуются дианионы сообщили Лагендийк и Шварц³⁶. Они показали, что перенос электрона от анион-радикала бифенила (B^-) к 1,2-ди- α -нафтилэтану ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$) приводит к появлению анион-радикала последнего ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^-$). Хотя в ГМФА свободные ион-радикалы, по-видимому, устойчивы, ионные пары распадаются с образованием соли NCH_2 -карбаниона. Установлено, что эта реакция распада имеет второй порядок по анион-радикалу и скорость ее обратно пропорциональна концентрации непрореагировавшего углеводорода, т. е. скорость пропорциональна $[\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^-, \text{M}^+]^2/[\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}]$, где М — щелочной металл. Очевидно, реакция и в этом случае протекает через промежуточную стадию дианиона (ур. 14),



который подвергается затем определяющему скорость всего процесса расщеплению по связи С—С, происходящему одновременно с образованием карбаниона:



Общая константа скорости выражается произведением $k_{15}K_{14}$ и ее величина в значительной степени зависит от природы катиона и растворителя. Это и следовало ожидать, так как образование дианионов особен-

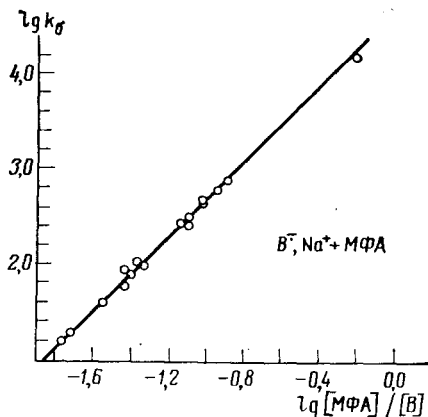
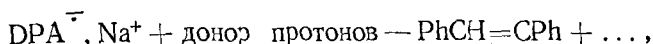


Рис. 5. График зависимости логарифма кажущейся бимолекулярной константы скорости, k_B определенной по графикам, подобным приведенным на рис. 4, от $\lg \{[\text{МФА}]/[\text{В}]\}$. Тангенс угла наклона прямой равен 2,0

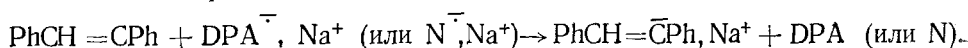
но благоприятно в условиях, когда возможно существование их ионных пар (присутствие катионов). В противном случае равновесие (ур. 14) сильно сдвинуто влево. Этим объясняется, в частности, устойчивость свободного ион-радикала $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}^-$ в ГМФА. Однако в настоящее время мы еще не знаем каким образом природа ионных пар воздействует на скорость реакции диссоциации (15).

7. Роль дианионов в некоторых реакциях протонирования

Мы нашли, что протонирование некоторых анион-радикалов протекает через дианионы^{34, 37}. Возникает вопрос, почему конечные продукты не образуются непосредственно; например, реакции (7) и (8) можно записать в другой последовательности:

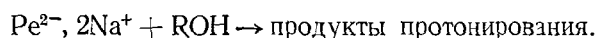
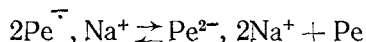


а затем — быстрый ППЭ:



Однако протонирование анион-радикала (относительно слабого основания) слабой кислотой, по-видимому, требует настолько высокой энергии активации, что оно не будет протекать, тогда как протонирование дианиона (сильное основание) не встречает затруднений. Таким образом, несмотря на низкую концентрацию, дианионы обеспечивают более легкий путь реакции, чем анион-радикалы.

Этот вывод может иметь силу и для других систем. Например, наши недавние исследования по протонированию периленовых анион-радикалов (Pe^-, Na^+) метиловым, этиловым, изопропиловым и трет.-бутиловым спиртами в ТГФ показали, что реакция имеет второй порядок по анион-радикалу и замедляется периленом³⁷. Очевидно, протонирование опять-таки связано с участием дианионов, а именно:



О протонировании анион-радикалов антрацена спиртами недавно сообщили Минних и Дай³⁸, которые нашли, что реакция имеет второй порядок по анион-радикалу. По мнению авторов, димеры, например $(\text{A}^-, \text{K}^+)_2$, протонируются быстрее, чем неассоциированные анион-радикалы, что маловероятно. Нам кажется, что промежуточным продуктом реакции является дианион $\text{A}^{2-}, 2\text{Na}^+$; действительно, недавно исследованное нами влияние добавок антрацена подтверждает это предположение.

Дианионы могут протонироваться даже диэтиловым эфиром. Например, Дауд³⁹ показал, что взаимодействие металлического натрия с тетрафенилалленом в диэтиловом эфире приводит к $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CHCPh}_2, \text{Na}^+$. Очевидно, вначале образуется дианион, который затем протонируется эфиром.

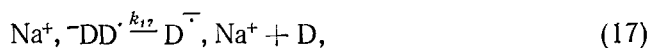
8. Электронный перенос от карбанионов к ароматическим акцепторам

Карбанион может окисляться до соответствующего радикала при переносе его электрона на подходящий акцептор. Первый пример подобной реакции привел Шленк⁴⁰ в начале нашего века: $\text{Ph}_3\text{C}^- + \text{A} \rightarrow \text{Ph}_3\text{C}^\cdot + \text{A}^-$.

Нас заинтересовали подобные реакции дикарбанионов бис-1,1-дифенилэтилена. Анион-радикалы 1,1-дифенилэтилена ($D^{\cdot-}$, Na^+) быстро димеризуются⁴¹ с образованием димерных дикарбанионов $(Ph)_2\bar{C}CH_2CH_2\bar{C}(Ph)_2$, Na^+ (обозначим для краткости как Na^+ , $-DD^{\cdot-}$, Na^+). Такие мощные электронные акцепторы как перилен (Pe) окисляют Na^+ , $-DD^{\cdot-}$; при этом, вероятно, происходит двухэлектронный перенос, вызывающий диссоциацию димера, а именно: Na^+ , $-DD^{\cdot-}$, $Na^+ + Pe \rightarrow 2D + Pe^{2-}$, $2Na^+$, хотя нельзя полностью исключить возможность двух последовательных одноэлектронных переносов на две нейтральные молекулы Pe. Однако к более слабым акцепторам, таким как антрацен (A), 9,10-диметилантрацен (ДМА) или пирен (P), с карбаниона⁴⁰ может переходить лишь один электрон, и устанавливается равновесие, выраженное уравнением (16):



Очевидно, пара Na^+ , $-DD^{\cdot-}$ устойчива к действию слабых акцепторов (типа антрацена), однако подвергается диссоциации:



за которой следует быстрый ППЭ, например, $D^{\cdot-}, Na^+ + A \rightarrow A^{\cdot-}, Na^+ + D$. Таким образом, $-DD^{\cdot-}$ (катионы опущены для краткости), в конце концов, разлагается на 2D, при этом реакция (17) является стадией, определяющей скорость всего процесса.

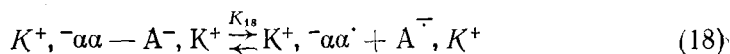
Согласно этому необычному механизму, рассмотренная выше реакция разложения, должна автоингибироваться и тормозиться под влиянием добавленного вначале $A^{\cdot-}$, Na^+ ; оба заключения подтверждены экспериментально^{42, 43}. Общая константа скорости выражается произведением $k_{17}K_{16}$. Кинетические исследования двух систем, например, $-DD^{\cdot-} + A$ и $-DD^{\cdot-} + P$, дают две величины $k_{17}K_{16(A)}$ и $k_{17}K_{16(P)}$, соотношения которых равно $K_{16(A)}/K_{16(P)}$. Однако отношение $K_{16(A)}/K_{16(P)}$ равно константе равновесия реакции $P^{\cdot-}, Na^+ + A \rightleftharpoons P + A^{\cdot-}, Na^+$, и этот вывод снова был подтвержден экспериментально⁴⁴.

Обязательно ли для переноса электрона требуется образование промежуточного аддукта в реакции*? При переносе электрона от солей $-DD^{\cdot-}$ к ароматическим акцепторам образования аддуктов не наблюдалось, хотя в очень сходных реакциях димерных дикарбанионов α -метилстирола, $(Ph)(CH_3)\bar{C}CH_2CH_2\bar{C}(Ph)(CH_3)$ (обозначим для краткости $-aa^{\cdot-}$) такие аддукты обнаруживаются.

Бимолекулярная реакция антрацена с K^+ , $-aa^{\cdot-}$, K^+ является быстрой ($k \sim 5000 M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), при этом вначале образует аддукт с $\lambda_{\text{макс}}$ при 451 нм⁴⁵. Затем между концевым атомом углерода димера и C-атомом антрацена в положении 9 образуется ковалентная связь, отрицательный заряд передается в положение 10, и в результате получается структура, которую сокращенно обозначим как $-aa^{\cdot-} - A^{\cdot-}$. Аддукт разлагается в течение 1–2 мин. с расщеплением связи $\alpha - A$ и образованием ионной пары $A^{\cdot-}$ в качестве конечного продукта. Кинетика этого распада согласуется со следующим механизмом⁴⁶. Быстро устанавливающееся равновесие (18) поддерживает равновесную микроконцентрацию димерных

* Для того, чтобы вступить в реакцию, взаимодействующие партнеры должны «столкнуться» (в нашем рассуждении нет необходимости давать точное определение поперечного сечения столкновения). Аддукт столкновения будет рассматриваться как химически определенная частица лишь в том случае, если его время жизни значительно больше, чем обычное время столкновения двух молекул в жидкости ($\sim 10^{-10}$ сек).

радикал-карбанионов $^-\alpha\alpha^{\cdot-}$, которые разлагаются на стадии (19), определяющей скорость всего процесса,



с образованием α -метилстирола и анион-радикала α -метилстирола, $\alpha^{\cdot-}$.



Последний быстро передает свой электрон антрацену. В соответствии с этим механизмом реакция должна автоингибироваться и замедляться под влиянием добавок $A^{\cdot-}$, K^+ , что и наблюдалось в действительности.

Рассмотренный выше механизм удовлетворительно объясняет поведение этой системы, при условии, что $^-\alpha\alpha^{\cdot-}$ находится в большом избытке. Однако получаются странные, на первый взгляд, результаты, если концентрацию $^-\alpha\alpha^{\cdot-}$ поддерживать постоянной, а концентрацию антрацена изменять ⁴⁶. Во всех опытах превращение антрацена в аддукт

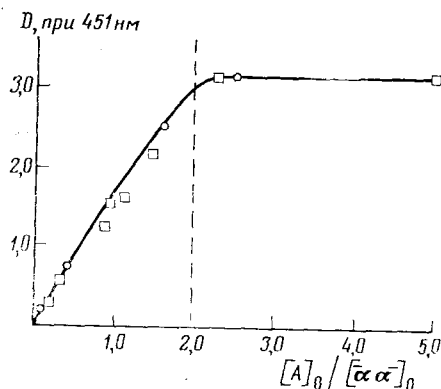


Рис. 6

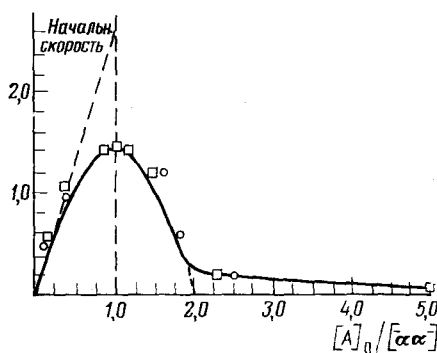
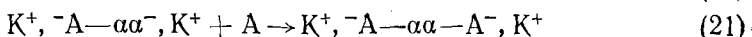
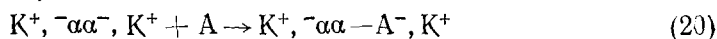


Рис. 7

Рис. 6. Оптическая плотность при 451 нм (λ_{\max} аддукта $^-\alpha\alpha^{\cdot-}$ и антрацена) при постоянной концентрации $[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0$ и переменной $[A]_0$ как функция отношения $[A]_0/[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0$. Измерения проводились в проточной системе спустя примерно 0,2 сек. после смешения реагентов (растворитель ТГФ, 25°, противоион K^+)

Рис. 7. График зависимости скорости начального образования $A^{\cdot-}P_0 = (d[A^{\cdot-}]/dt)_0$ от $[A]_0/[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0$ (25°, растворитель ТГФ). Вершина параболы (теоретическая кривая) и максимальное значение P_0 соответствуют $[A]_0/[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0 = 1$

завершается в доли секунды и, как показано на рис. 6, добавленный антрацен расходуется целиком при условии, что молярное отношение $[A]_0/[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0$ не превышает 2. Действительно присоединение антрацена легко представить протекающим в две последовательные быстрые стадии (реакции 20 и 21) ^{42, 43},



таким образом, две молекулы А взаимодействуют с каждым дианионом $^-\alpha\alpha^{\cdot-}$. При постоянной величине $[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0$ и переменной $[A]_0$ можно ожидать, что начальная скорость разложения аддукта (R_0) будет возрастать вместе с $[A]_0$, при условии, что $[A]_0/[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0 \leq 2$. Однако, на самом деле картина иная. Как показано на рис. 7, R_0 сначала возрастает, достигает максимума при $[A]_0/[^-\alpha\alpha^{\cdot-}]_0 = 1$ и затем уменьшается. Это может быть лишь в том случае, когда распад $K^+, ^-\alpha\alpha^{\cdot-}$ (реакция 19) про-

текает относительно быстро, а диссоциация K^+ , $-A-\alpha\alpha'$ очень медленно. Образование двух связей $C=C$ ускоряет реакцию (19), в то время как при диссоциации K^+ , $-A-\alpha\alpha' \rightarrow K^+$, $-A-\alpha' + \alpha$ образуется лишь одна связь $C=C$, благодаря чему поставленное условие выполняется. Обозначив отношение $[A]_0/[-\alpha\alpha']_0$ через $2p$, получим, что молярная доля образованного вначале аддукта $-\alpha\alpha' - A^-$ равна $2p/(1+p)$, если реакционная способность каждого конца $-\alpha\alpha'$ не меняется при гибели другого. Таким образом, наблюдаемая скорость процесса должна быть пропорциональна $p/(1+p)$, что и объясняет результаты, представленные на рис. 7.

Аналогично протекали реакции дианиона $-\alpha\alpha'$ с пиреном и бензпиреном⁴⁷. Недавно опубликована подробная статья об окислении $-DD^-$ и $-\alpha\alpha'$ ароматическими углеводородами⁴⁸.

9. Электронный перенос между агрегатами

Растворимая натриевая «соль» дифенилацетилена (DPA^{2-} , $2Na^+$), устойчивая в ТГФ при -80° ¹⁶, при добавлении метанола протонируется с образованием эквимолекулярной смеси дибензила и дифенилацетилена и небольшого количества *транс*-стильбена. Этот удивительный результат можно объяснить исключительно быстрым переносом электронов от непротонированных пар DPA^{2-} , $2Na^+$ к образующемуся стильбену,— процессом, который должен успешно конкурировать с протонированием метанолом. Чтобы проверить это предположение, раствор стильбена в метаноле добавляли к раствору DPA^{2-} , $2Na^+$. Ввиду большого избытка стильбена, в таком эксперименте можно было ожидать количественного превращения DPA^{2-} , $2Na^+$ в DPA и образования эквивалентного количества дибензила.

Однако заметного влияния добавленного стильбена установлено не было; как и раньше, получалась эквимолекулярная смесь DPA и дибензила. Таким образом было показано, что стильбен не является эффективным конкурентом метанолу при взаимодействии с DPA^{2-} , $2Na^+$.

Мы можем предложить лишь одно объяснение этому факту. Очевидно «соль» DPA^{2-} , $2Na^+$ в условиях этих экспериментов находится в димерной, или, более вероятно, в полимерной форме, т. е. $(DPA^{2-}, 2Na^+)_n$. Тогда протонирование DPA^{2-} , $2Na^+$ дает стильбен, который участвует во внутриагрегатном ППЭ прежде, чем появляется возможность его диффузии. Внутриагрегатные переносы электронов могут эффективно конкурировать с межмолекулярным протонированием, хотя межмолекулярный перенос к добавленному стильбену относительно мало эффективен.

Этот пример снова показывает, каким образом характер агрегации ионного донора влияет на ход реакции с переносом электрона.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Accounts Chem. Res., 2, 87 (1969).
2. M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron-transfer Processes, Interscience, New York, N. Y., 1968, гл. V.
3. D. E. Paul, D. Lipkin, S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 78, 116 (1956).
4. J. Jagur-Grodzinski, M. Feld, S. L. Yang, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 628 (1965).
5. R. V. Slates, M. Szwarc, Там же, 69, 4124 (1965).
6. P. Chang, R. V. Slates, M. Szwarc, Там же, 70, 3180 (1966).
7. Y. Karasawa, G. Levin, M. Szwarc, Proc. Roy. Soc., A326, 53 (1971).
8. R. L. Ward, S. I. Weissman, J. Am. Chem. Soc., 79, 2086 (1957).
9. F. C. Adam, S. I. Weissman, Там же, 80, 1518 (1958).
10. См. ², гл. VI.

11. R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **67**, 853 (1963).
12. K. Höfelmann, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4645 (1969).
13. J. R. Brandon, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3849 (1970).
14. N. Hirota, R. Carraway, W. Shook, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3611 (1968).
15. S. Arai, L. M. Dorfman, *Adv. Chem. Ser.*, **82**, 378 (1968).
16. R. Chang, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2338 (1966).
17. P. J. Zandstra, S. I. Weismann, Там же, **84**, 4408 (1962).
18. R. F. Adams, T. L. Staples, M. Szwarc, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 474 (1970).
19. T. E. Gough, P. R. Hindle, *Canad. J. Chem.*, **47**, 1698, 3393 (1969).
20. S. Arai, D. A. Grev, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2572 (1967); см. также L. M. Dorfman, *Accounts Chem. Res.*, **3**, 224 (1970).
21. M. Fisher, G. Rämme, S. Claesson, M. Szwarc, *Chem. Phys. Letters*, **9**, 306 309 (1971); *Proc. Roy. Soc.*, **A327**, 467, 481 (1972).
22. G. J. Hoijtink, P. J. Zandstra, *Mol. Phys.*, **3**, 371 (1963).
23. J. D. W. van Voorst, G. J. Hoijtink, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3995 (1965); **45**, 3918 (1966).
24. J. Eloranta, H. Linschitz, Там же, **38**, 2214 (1963).
25. L. J. Giling, J. G. Kloosterboer, R. P. H. Rettschnick, J. D. W. van Voorst, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 457 (1971).
26. J. G. Kloosterboer, L. J. Giling, R. P. H. Rettschnick, J. D. W. van Voorst, Там же, **8**, 462 (1971).
27. J. F. Garst, R. S. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4352 (1962).
28. J. F. Garst, E. R. Zabolotny, R. S. Cole, Там же, **86**, 2257 (1964).
29. J. F. Garst, E. R. Zabolotny, Там же, **87**, 495 (1965).
30. R. C. Roberts, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5542 (1965).
31. A. Czerhegyi, J. Chaudhuri, E. Franta, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Там же, **89**, 7129 (1967).
32. D. A. Dudley, A. G. Evans, *J. Chem. Soc.*, (B), 1968, 107.
33. G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2268 (1970).
34. G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 768 (1971).
35. G. Levin, M. Szwarc, *Chem. Commun.* (в печати).
36. A. Lagendijk, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5339 (1971).
37. G. Levin, C. Sutphen, M. Szwarc, Там же, **94**, 2652 (1972).
38. E. R. Minnich, J. L. Dye, Abstracts, 161st National Meeting of the American Chemical Society, Los Angeles, Calif., March 1971.
39. P. Dowd, *J. Chem. Soc.*, 1965, 568.
40. W. Schlenk, R. Ochs, *Ber.*, **49**, 608 (1916).
41. M. Matsuda, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc. A288*, 212 (1965).
42. J. Jagur-Grodzinski, M. Levy, M. Feld, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2168 (1962).
43. J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Proc. Roy. Soc.*, **A288**, 224 (1965).
44. D. Gill, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1424 (1964).
45. R. Lipman, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3005 (1965).
46. J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2305 (1963).
47. C. S. Chadha, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, Там же, **63**, 2994, (1967).
48. J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7594 (1968).

Отдел химии Сиракузского университета,
Сиракузы, США