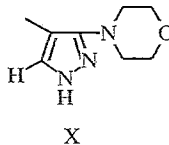
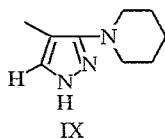
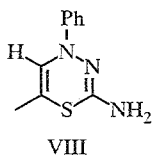
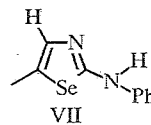
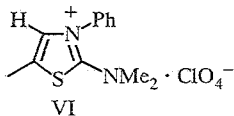
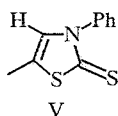
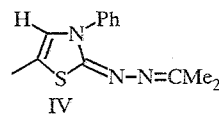
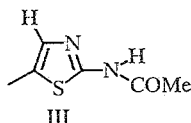
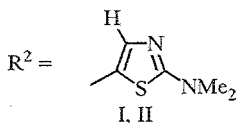
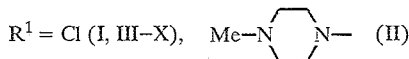
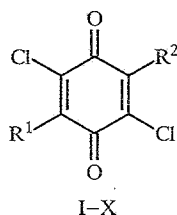


Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Р. Валтерс

**СПЕКТРЫ ЭПР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ГЕНЕРИРОВАННЫХ СВОБОДНЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ ГЕТАРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТРИХЛОР-1,4-БЕНЗОХИНОНОВ**

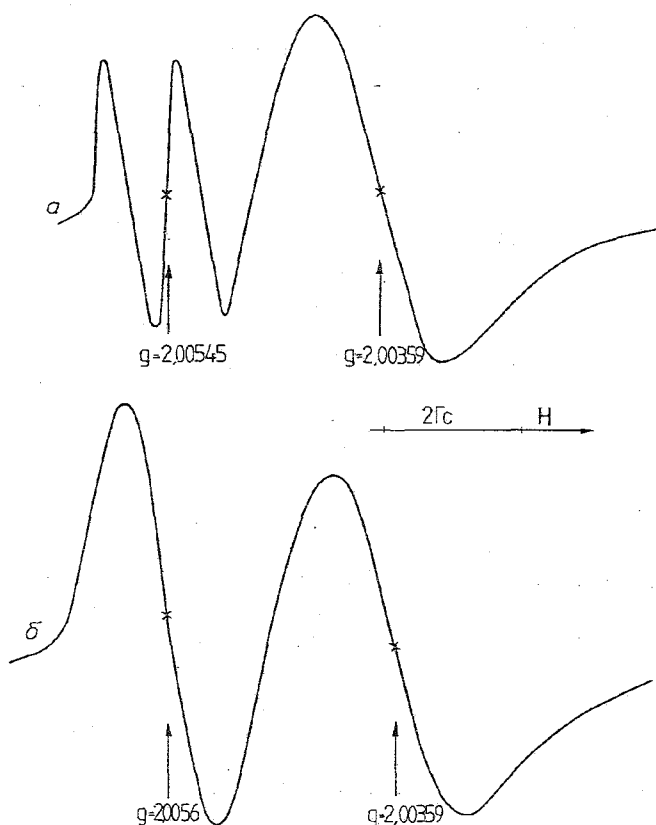
Методом ЭПР подтверждены образование свободных анион-радикалов в процессе электрохимического восстановления 5-тиазолилзамещенных 1,4-бензохинонов и родственных им соединений, а также способность неспаренного электрона делокализоваться по системе  $\pi$ -электронов не только бензохинонового ядра, но и присоединенному к нему гетарилловому заместителю.

С целью выяснения электронных взаимодействий между электронодонорными гетероциклами и электроноакцепторным 1,4-бензохиноновым фрагментом были синтезированы гетарилзамещенные трихлор-1,4-бензохиноны. Известно [1] несколько методов получения подобных соединений, однако общий метод синтеза гетарилзамещенных 1,4-бензохинонов предложен лишь недавно [2]. В настоящей работе изучены спектры ЭПР электрохимически генерированных анион-радикалов этих соединений.



На основе предварительных результатов исследований\* электрохимического восстановления соединений I—X, свидетельствующих об одноэлектронном характере первой стадии их восстановления на ртутном микроэлектроде ( $E_{1/2}$  от +0,05 до -0,55 В, относительно водного насыщенного каломельного электрода), высказано предположение, что в этом процессе образуются первичные свободные анион-радикалы семихинонового строения.

\* Результаты электрохимического исследования будут опубликованы отдельно.



Спектры ЭПР анион-радикалов соединений IV (а) и VIII (б) в ацетонитриле (для сопоставления — одновременно зарегистрированный сигнал поликристаллического 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила,  $g = 2,00359$ )

Для подтверждения этого предположения и определения структурных характеристик указанных частиц в настоящей работе предпринята попытка зарегистрировать их спектры ЭПР.

На основе разработанной нами методики электрохимического генерирования (ЭХГ) [3] получены спектры ЭПР свободных радикалов — нестабильных промежуточных частиц электрохимического восстановления соединений I—X в ацетонитриле. Спектры ЭПР этих радикалов состоят из единичного сигнала (соединения VIII—X) либо имеют дублетную сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную одним протоном (соединения I—VII) (рисунок). Значения параметров, характеризующих спектры ЭПР полученных свободных радикалов, приведены в таблице. Величины  $g$ -фактора этих радикалов являются промежуточными между значениями, соответствующими анион-радикалам 1,4-бензохинона и тетрахлор-1,4-бензохинона [4].

Значения СТС спектров ЭПР свидетельствуют о том, что неспаренный электрон в соответствующих свободных радикалах не только делокализуется по системе  $\pi$ -электронов 1,4-бензохинона, что характерно для этого класса соединений, но и может взаимодействовать с протоном тиазольного (I—VI) или селеназольного (VII) заместителя. Однако взаимодействие неспаренного электрона с ядром атома азота, который также находится в сопряженной системе  $\pi$ -электронов этих заместителей, наблюдается не в явном виде. Последнее можно объяснить низким значением константы СТС, обусловленной этим ядром. Как было показано (например, в случае винильного заместителя), величины констант СТС зависят от положения ядер в такой сопряженной системе и располагаются следующим образом:

Значения потенциалов электрохимического генерирования ( $E_{отг}$ , Pt эл.), величины  $g$ -фактора, константы СТС ( $a_H$ , Гс) и ширины линий ( $\Delta H$ , Гс) спектров ЭПР свободных анион-радикалов соединений I—X

Соединение	$-E$	$g$	$a_H$	$\Delta H$
I	0,5	2,00570	0,98	~0,7
II	0,4	2,00513	~1,2	~1,0
III	0,4	2,00554	0,71	0,15
IV	0,5	2,00545	0,94	~0,5
V	0,5	2,00551	1,02	0,36
VI	0,4	2,00554	1,21	~0,5
VII	0,3	2,00535	1,16	~0,5
VIII	0,4	2,00560	—	~1,1
IX	0,5	2,00570	—	~0,3
X	0,4	2,00571	—	~0,3

$C\beta > C\alpha > C\gamma$  [5]. Подтверждением указанного предположения может служить увеличенная ширина ( $\Delta H$ ) сигналов СТС, что наблюдается для всех, за исключением соединения III, спектров ЭПР указанных соединений. Это уширение, по-видимому, является следствием неразрешенной СТС, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с другими ядрами атомов гетарильного остатка свободного радикала. Отсутствие такого уширения для свободного радикала соединения III может указывать на то, что не исключается возможность взаимодействия неспаренного электрона с протоном заместителя и по механизму сверхсопряжения. К последнему выводу может привести и сопоставление спектров свободных радикалов соединений VIII и V, в которых фрагмент СН гетероцикла находится в приблизительно одинаковом окружении, но СТС этих спектров различна.

Величина  $a_H$  СТС спектров ЭПР исследуемых соединений, обусловленная протоном тиазольного или селеназольного заместителя зависит от строения не только заместителей у ядра 1,4-бензохинона, но и гетарильных групп и имеющих в их составе заместителей. Это является подтверждением наличия делокализации неспаренного электрона по системе  $\pi$ -электронов гетарильного заместителя. Например, замещение атома хлора в положении 5 1,4-бензохинона (I) остатком N-метилпиперазила (II) увеличивает плотность неспаренного электрона в системе  $\pi$ -электронов тиазольного заместителя, что выражается в увеличении значения как  $a_H$ , так и других констант СТС, обуславливающих дополнительное уширение сигналов ЭПР. Замена в тиазольном заместителе атома азота в  $1s^2 2p^2 \sigma^2 \pi^1$  электронном состоянии (I) на положительно заряженный атом азота в  $1s^2 2\sigma^3 \pi^1$  состоянии (VI) также увеличивает плотность неспаренного электрона в гетероцикле.

В отличие от свободных радикалов 5-селеназолил- (VII) и 5-тиазолилзамещенных бензохинонов (I—VI) в спектрах ЭПР 4-пиразолилзамещенных бензохинонов (IX, X) не проявляется взаимодействие неспаренного электрона с протоном, что, по-видимому, можно объяснить влиянием электронодонорных свойств соседнего с фрагментом СН атома азота электронного состояния  $1s^2 2p^2 \sigma^3$ , препятствующего делокализации неспаренного электрона на фрагменте СН.

Подобным образом можно и далее пытаться проследить за изменениями величины константы СТС спектров ЭПР свободных радикалов исследуемых соединений и, таким образом, за изменениями плотности неспаренного электрона в свободном радикале, а также электрофильности фрагмента СН к неспаренному электрону в исходной молекуле, однако отсутствие четких рядов исследуемых соединений позволяет лишь уловить качественные эффекты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные соединения получены по методикам: I, III — [6], II — [7], IV — [2], V — [8], VI — [9], VII — [10], VIII—X — [11].

Свободные радикалы генерировали в стационарном режиме на поверхности плоского платинового электрода в ячейке, помещенной в прямоугольном резонаторе типа (H<sub>102</sub>) спектрометра ЭПР ER-9 (Carl Zeiss, Jena), по методике, описанной в работе [3].

Спектры ЭПР регистрировали при скорости развертки магнитного поля 0,04 Гс/с с глубиной высокочастотной (100 кГц) модуляции магнитного поля 0,05 Гс и постоянной времени регистрации 0,45 с. Развертку магнитного поля калибровали по спектру ЭПР анион-радикала нитробензола [12]. Значения g-фактора свободных радикалов определяли по методике [13]. Для электрохимического генерирования свободных радикалов использовали  $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л растворы соединений I—X в безводном ацетонитриле [14]; растворы содержали 0,1 моль/л гексафторфосфата тетрабутиламмония.

*Исследования выполнены в рамках грантов Латвийского Совета по науке № 93-467 и 93-622.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Middleton R. W., Parrick J. // The chemistry of the quinoid compounds / Eds. Patai S., Rapoport Z. — Chichester: Wiley, 1988. — Vol. 2, Pt. 2. — P. 1019.
2. Валтерс Р. Э., Карливан Г. А., Утинан М. Ф., Гулбис Ю. В. // Сибирский хим. журн. — 1992. — Вып. 4. — С. 39.
3. Страдынь Я. П., Гавар Р. А., Баумане Л. Х. // Изв. АН ЛатвССР. — 1986. — № 2. — С. 73.
4. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. — Berlin: Springer Verlag, 1980. — Gr. 2, Bd 9, T. d1. — 904 S.
5. Гавар Р. А., Страдынь Я. П., Гиллер С. А. // ХГС. — 1974. — № 3. — С. 324.
6. Утинан М. Ф., Валтерс Р. Э., Карливан Г. А., Лиепиньш Э. Э., Эджиня А. С. // ХГС. — 1988. — № 5. — С. 692.
7. Утинан М. Ф., Гулбис Ю. В., Валтерс Р. Э., Лиепиньш Э. Э., Карливан Г. А., Эджиня А. С. // ХГС. — 1991. — № 3. — С. 410.
8. Гулбис Ю. В., Валтерс Р. Э., Карливан Г. А., Утинан М. Ф. // ХГС. — 1994. — № 1. — С. 111.
9. Утинан М. Ф., Гулбис Ю. В., Валтерс Р. Э., Карливан Г. А. // ХГС. — 1992. — № 3. — С. 427.
10. Утинан М. Ф., Валтерс Р. Э., Карливан Г. А. // ХГС. — 1989. — № 10. — С. 1430.
11. Karlivāns J., Gulbis J., Valters R., Kampare R. // Latv. ķīm. žurn. — 1994. — N 1. — Lp. 99.
12. Piette L. H., Ludwig P., Adams R. N. // Anal. Chem. — 1962. — Vol. 34. — N 11. — P. 467.
13. Гавар Р. А., Страдынь Я. П. // ТЭХ. — 1975. — Т. 11, вып. 1. — С. 93.
14. Wawzonek S., Runner M. E. // J. Electrochem. Soc. — 1952. — Vol. 99. — P. 457.

Латвийский институт органического синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 30.12.94

Рижский технический университет, Рига LV-1048