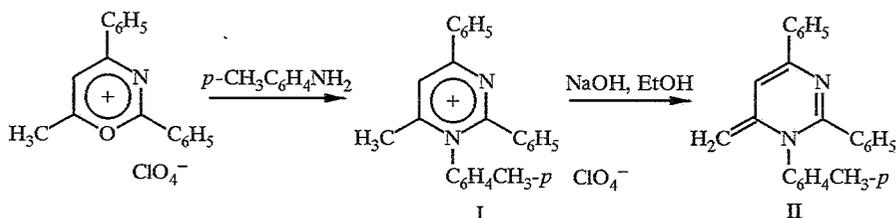


А. А. Бумбер, О. Д. Лалакулич, Н. В. Шибаева,
М. Е. Клецкий, А. И. Пыщев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ
ПЕРХЛОРАТА 1-(*n*-ТОЛИЛ)-6-МЕТИЛ-2,4-ДИФЕНИЛ-
ПИРИМИДИНИЯ И 1-(*n*-ТОЛИЛ)-6-МЕТИЛЕН-
2,4-ДИФЕНИЛПИРИМИДИНА

Показано, что восстановление катиона 6-метил-1-(*n*-толил)-2,4-дифенилпириимидиния протекает в две одноэлектронные ступени: на первой образуется неустойчивый радикал, на второй — нестабильный анион. В результате дегидрирования радикала образуется ангидрооснование 6-метилен-1-*n*-толил-2,4-дифенил-6Н-пириимидин. При его окислении в одну одноэлектронную ступень образуется неустойчивый катион-радикал, гидрирование которого приводит к исходному катиону пириимидиния. Данные циклической вольтамперометрии и электросинтеза с последующей идентификацией продуктов показывают, что, как и в реакции с гидроксид-анионом, метилзамещенный пириимидиниевый катион выступает в качестве СН-кислоты.

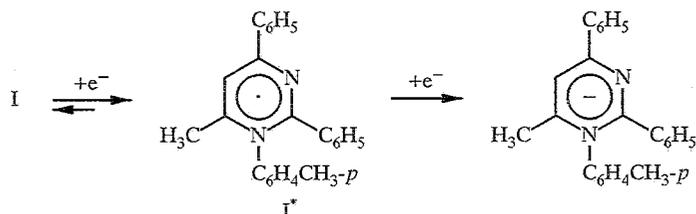
Взаимодействие с первичными аминами описано исключительно для 2,4,6-триарилзамещенных азапирилиевых солей [1]. Впервые перхлорат 6-метил-2,4-дифенил-1-(*n*-толил)-2,4-дифенилпириимидиния (I) был получен рециклизацией перхлората 6-метил-β-азапирилия с *n*-толуидином [2].



Единичный пример получения ангидрооснования пириимидинового ряда был описан как результат реакции сильного основания — *трет*-бутилата калия с перхлоратом 1,4,6-триметил-2-фенилпириимидиния [3]. Мы впервые получили 6-метилен-1-(*n*-толил)-2,4-дифенил-6Н-пириимидин (II) при добавлении соли 6-метил-1-(*n*-толил)-2,4-дифенилпириимидиния (I) к кипящему этанольному раствору NaOH с последующим быстрым охлаждением реакционной смеси. Чистота полученного продукта оказалась достаточной для использования его в различных превращениях даже без очистки.

Литературные сведения об электрохимическом поведении солей пириимидиния отсутствуют. Ближайшие аналоги — соли пиридиния и пирилия восстанавливаются в две ступени с образованием нейтральных радикалов и анионов [4—6]. Исследуемый катион соли I благодаря метильному заместителю можно рассматривать как СН-кислоту, реагирующую с основанием с отщеплением протона (переход I → II). В то же время, на некоторых моделях было показано, что возможен и альтернативный вариант, связанный с переносом электрона и последующими превращениями электронных пар [7, 8].

В поисках аргументов в пользу одного из путей реакции мы провели их электрохимическую оценку для исходного соединения I и продукта его превращения — ангидросоования II методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на платиновом дисковом электроде.



Катионы пиридиния в электрохимическом смысле ведут себя подобно катионам пирилия и пиридиния, однако метилпроизводные восстанавливаются частично необратимо [4—6].

Как видно из рис. 1а, катион I способен восстанавливаться в две одноэлектронные ступени аналогично пиридиниевым солям. Вывод об одноэлектронном характере каждой ступени был сделан на основании сравнения величины диффузионного тока с величиной тока для раствора ферроцена такой же концентрации для сравнительно малых скоростей развертки напряжения. Первая стадия восстановления частично обратима, при съемке катодных полярограмм от 0,0 до -2,2 В ее пик наблюдается отчетливо, потенциал пика 1,0 В. О существовании второй стадии можно судить из косвенных соображений. В присутствии катиона I ток восстановления при -2,0 В существенно возрастает по сравнению с фоновым, изменяется и обратная ветвь вольтамперограммы, на которой виден анодный пик. Первая стадия соответствует образованию нестабильной в условиях

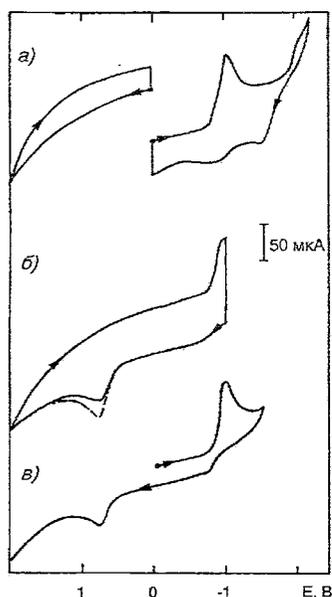


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы соединения I при $E_{нач} = 0,0$ В (анодная и катодная) (а), -1,0 В (анодная) (б), -1,0 В (катодная) (в)

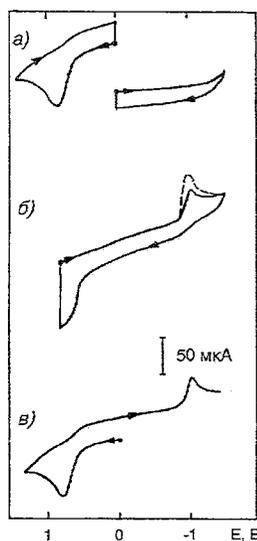


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы соединения II при $E_{нач} = 0,0$ В (анодная и катодная) (а), +0,8 В (катодная) (б), 0,0 В (анодная) (в)

эксперимента радикальной частицы I*. При понижении температуры отношение величин прямого тока (тока восстановления) к обратному (току окисления) увеличивается от 0,33 при 21 °С до 0,55 при -70 °С, что говорит о повышении устойчивости этого радикала. Вторая стадия, соответствующая образованию аниона, в дальнейшем не исследовалась.

Высота первого пика линейно зависит от концентрации катиона в растворе от $0,4 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л в соответствии с уравнением $i = ac$, коэффициент корреляции 0,995. Коэффициент скорости для катиона равен $0,56 \pm 0,02$, коэффициент корреляции 0,996 при изменении скорости от 0,25 до 4,00 В/с. Некоторое превышение коэффициента скорости для катиона по сравнению с 0,5 говорит о незначительном вкладе адсорбции в процесс восстановления. Отношение величины анодного тока к катодному при увеличении скорости развертки напряжения от 0,25 до 4,00 В/с увеличивается от 0,28 до 0,36, что соответствует быстрому переносу электрона с последующей необратимой химической реакцией превращения в ангидрооснование.

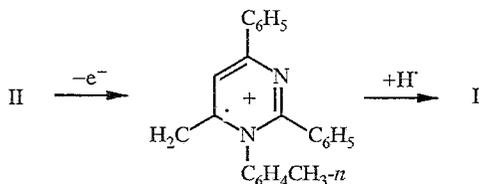
Второй возможной причиной необратимости является образование димерных соединений подобно тому, как это происходит в случае пирилевых солей [9, 10].

При съемке анодных полярограмм от 0 до +2 В пиков окисления не наблюдалось. Катионы пиримидиния не способны к окислению. Ангидрооснование II способно окисляться и не может восстанавливаться. При съемке анодных полярограмм от 0 до +1,5 В наблюдается необратимый пик окисления с потенциалом +0,80 В (рис. 2а). Число электронов, определенное сравнением с ферроценом, равно 1, следовательно, продукт окисления — нестабильный катион-радикал. Высота пика линейно зависит от концентрации ангидрооснования в растворе от $0,4 \cdot 10^{-3}$ до $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Коэффициент скорости для ангидрооснования равен $0,59 \pm 0,03$ с коэффициентом корреляции 0,993. Превышение коэффициента скорости для ангидрооснования по сравнению с катионом говорит о несколько большем вкладе адсорбции. Пик ангидрооснования является практически необратимым, поэтому измерения обратного пика не проводились. При съемке катодных полярограмм от 0 до -1,5 В (и далее в катодную область) пики восстановления не наблюдались (рис. 2а) — ангидрооснование неспособно восстанавливаться.

Рассмотрим теперь анодные вольтамперограммы катиона I, если начальный потенциал изменить на такой, при котором ожидается образование радикала I* и продуктов его распада. При съемке полярограмм от -1 до +2 В обнаруживаем сигнал с потенциалом пика окисления +0,8 В (рис. 1б). Добавление ангидрооснования II увеличивает высоту пика. Это указывает на то, что распад радикальной частицы I* сопровождается выбросом радикала H· и образованием ангидрооснования II:



Это предположение подтверждает и полярограмма на рис. 1в. Пик окисления обнаруживается при развертке потенциала от 0 до -1,5 и далее до +2 В. Образующийся водород, возможно, вступает во взаимодействие с растворителем или адсорбируется на электроде.



В свою очередь, как это показано на схеме, продуктом окисления ангидрооснования является катион I.

Это видно из вольтамперограмм восстановления ангидрооснования с начальным потенциалом +0,80 В, при котором происходит образование катиона I (рис. 2б). На таких вольтамперограммах обнаруживается пик восстановления при -1,00 В, высота которого увеличивается при добавлении катиона I. Образование последнего также видно из вольтамперограмм от 0 до +1,5 В и далее до -1,5 В (рис. 2в). Отрыв атомарного водорода может происходить от растворителя или следов воды, обычно содержащейся в ацетонитриле в концентрации до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Непосредственное подтверждение образования соединения II из катиона I получено при проведении электролиза 0,1 ммоль соли I на сетчатом платиновом электроде микрофишера при потенциале -1,2 В в течение 6...7 ч. Контроль за процессом электролиза осуществлялся электрохимически, что позволяло оценить выход продукта. С течением времени наблюдалось постепенное уменьшение пика восстановления исходного катиона, а также появление и дальнейшее увеличение пика окисления ангидрооснования.

Продукт II выделен из раствора в чистом виде. Его выход в различных опытах составляет от 50% до 80%. Аналогичным образом проведено анодное окисление ангидрооснования II с образованием катиона I. Идентичность в обоих описанных случаях спектров ПМР и ИК полученных продуктов II и I и соответствующих синтетических образцов подтверждает результаты опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре Specord IR-71 в тонком слое вазелинового масла, спектры ПМР — на приборе Varian Unity 300, внутренний стандарт ГМДС, растворитель CDCl_3 . Схему циклических вольтамперограмм проводили на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПИ-8 и осциллографическом полярографе ОП-3. Рабочий электрод в съемке циклических вольтамперограмм — платиновый электрод диаметром 2 или 0,2 мм.

Вспомогательный электрод — платиновый, электрод сравнения — насыщенный каломельный, снабженный изолирующей водонепроницаемой перегородкой из асбеста, пропитанного изопропилатом алюминия с его последующим гидролизом и высушиванием. Ацетонитрил перегоняли дважды над CaH_2 и P_2O_5 . Фон — перхлорат тетраэтиламмония — сушили в течение 24 ч при 80 °С.

В условиях эксперимента окисление $5 \cdot 10^{-3}$ моль ферроцена протекает с потенциалом полупика +0,35 В; величина максимального тока 110 мкА при скорости развертки напряжения 0,5 В/с. Электролиз при контролируемом потенциале проводили на потенциостате ПП-50-1 с использованием сетчатого платинового электрода микрофишера, вспомогательного цинкового электрода и насыщенного каломельного электрода сравнения. После электролиза реакционную смесь оставляли для естественного испарения растворителя (ацетонитрила); сухую смесь растворяли в хлороформе. При этом все солеобразные соединения оставались в осадке. После испарения хлороформа и очистки снимали спектр ПМР сухого остатка.

1-(*n*-Толил)-2,4-дифенил-6-метил-6Н-пиримидин (II). К кипящему раствору 12 г (30 ммоль) NaOH в 12 мл H_2O и 100 мл спирта добавляют 20 г (45 ммоль) пиримидиниевой соли I и смесь снова доводят до кипения. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом, перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Выход 42%. $T_{\text{пл}}$ 153...154 °С. Найдено, %: С 85,58; Н 6,04. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Вычислено, %: С 85,61; Н 5,99. ИК спектр: 1623, 1540 cm^{-1} . Спектр ПМР: 2,18 (3Н, с, CH_3); 3,11 и 3,68 (2Н, два с, CH_2); 6,50 (1Н, с, 5-Н); 6,00...8,00 м. д. (14, м, $\text{H}_{\text{аром}}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt R. R., Schwilck D., Wolf H. // Chem. Ber. — 1970. — Bd 103. — S. 2760.
2. Shibuya J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 1981. — Vol. 54. — P. 2387.

3. Макарова Н. И., Княжанский М. И., Филипенко О. С., Булгаревич Д. С., Харламов В. А., Бородаев С. В., Алдошин С. М. // Изв. АН. Сер. хим. — 1995. — № 9. — С. 1731.
4. Пожарский А. Ф. Теоретические основы химии гетероциклов. — М.: Химия, 1985. — 278 с.
5. Бейзер М., Лунд Х. // Органическая электрохимия. — М.: Химия, 1988. — С. 21.
6. Арутюнянц А. А., Бумбер А. А., Драздаева Л. Б., Шпаков А. В., Эмануллиди С. Е., Климов С. Е., Охлобыстин О. Ю. // Высокомолекул. соед. — 1989. — Т. 31. — С. 258.
7. Охлобыстин О. Ю. Перенос электрона в органических реакциях. — Ростов: Изд-во Рост. ун-та, 1974. — 121 с.
8. Shapiro I., Rabinovich M. // 11th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry. — Ithaca College. — Ithaca; New York, 2—7 August 1992. — P. 194.
9. Поляков А. Н., Билевич Л. А., Бубнов Н. Н., Дорофеев Г. Н., Охлобыстин О. Ю. // ДАН. — 1973. — Т. 212. — С. 370.
10. Ziebig R., Pragsi F., Jugelt W. // Z. phys. Chem. (Leipzig). — 1978. — Bd 253. — S. 1009.

Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344101, Россия

Поступило в редакцию 08.01.98