

¹Б. Қ. ҚҰСПАНОВА, ²А. Д. ҚАЛИМУҚАШЕВА, ²Қ. А. АЛТАЙ, ²Р. НАСИРОВ

(¹Атырау мұнай және газ институты, ²Х. Досмұхамедов атындағы
Атырау мемлекеттік университеті)

ҚҰРАМЫНДА ҚОЗҒАЛҒЫШ СУТЕГІ АТОМЫ БАР АРОМАТИКАЛЫҚ КӨМІРСУТЕКТЕРДІҢ СІЛТІЛІК МЕТАЛДАРМЕН КАРБАНИОНДАР ТҮЗУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ МЕХАНИЗМІ ТУРАЛЫ

THE FORMATION MECHANISM OF CARBANIONS WITH UNFUSED BENZENE
RINGSCOMPOUNDS IN THE REDUCTION OF ALKALI METALS

Keywords words: the formation, of carbanions, occurs, through, intermediate, diphenylmethane, triphenylmethane.

Abstract: The formation mechanism of carbanions with unfused benzene ringscompounds in the reduction of alkali metals.

This work shows that the formation of carbanions occurs through an intermediate stage of anion radicals of diphenylmethane and triphenylmethane.

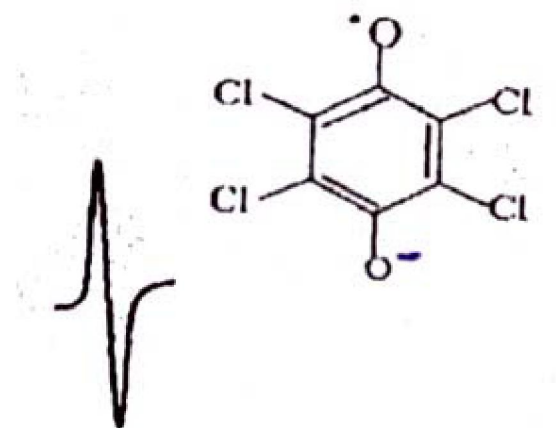
Аннотация. Бұл жұмыста анион-радикалды бөлшектің (бір мезгілде дара электрон және теріс заряды болады) түзілетіндігі және олар екіфенилметан, үшфенилметан карбаниондарының түзілуі кезінде интермедиат ролін атқаратындығы көрсетілді.

Ключевые слова:

Тірек сөздер: Анион-радикал, ЭПР әдісі, магниттік момент, спин.

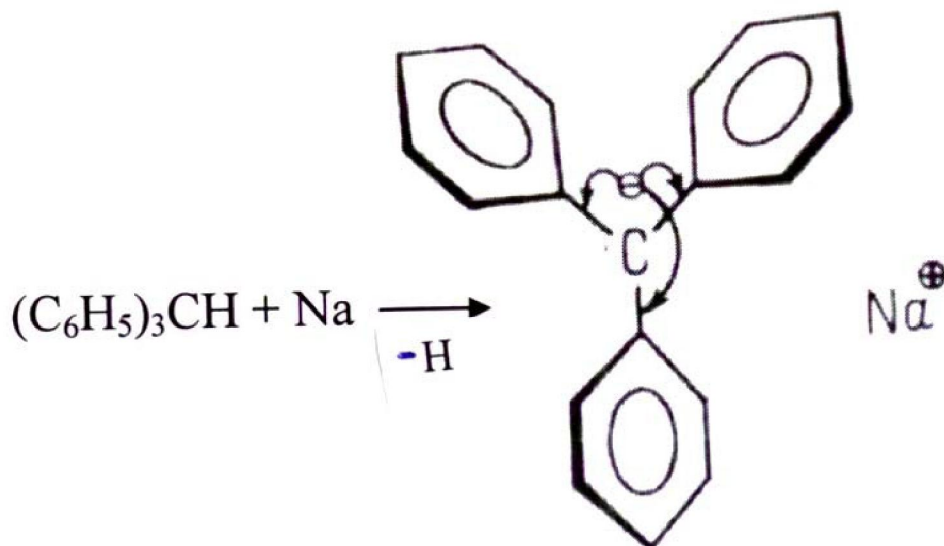
Осы заманғы эволюциялық химияның негізгі мақсаты органикалық реакциялардың жалпы механизмін түсіндіру, оның ішінде интермедиат қосылыстардың сипатын ашу. Химия ғылымының өзекті дамуы ЖОО пәндерінің сапасының жақсаруына және пәндер бойынша элективті курстардың дамуына әсер етеді [1,2].

Бұл жұмыста анион-радикалды бөлшектің органикалық СН-қышқылдардың сілтілік металдармен реакциясындағы ролін электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) спектроскопия әдісімен түсіндіру қарастырылады. Анион радикалды бөлшектің табиғатын тікелей анықтау ЭПР құбылысы химияға қолдана бастаған кезде пайда болды. Органикалық анион – радикалда дара электрон өзіне жақын орналасқан ядролармен әсерлеспесе оның ЭПР спектрі жалғыз сызықтан тұрады (1-сурет). Бұған мысал ретінде анион-радикал тетрахлор-семихинонды алуға болады. Бұнда дара электрон өзіне жақын орналасқан ядролармен әсерлеседі (¹⁶O, ³⁵Cl, ¹²C) ал олардың ядроларының магниттік моменті болмағандықтан, ядролар спиндері нольге тең.



1-сурет. Анион-радикал
тетрахлорсемихинонның
ЭПР спектрі

Өткен ғасырдың аяғына дейін органикалық көп сақиналы СН – қышқылдардың сілтілік металдармен реакциясы карбанионға әкелетіндігі ЖОО-ның органикалық химия пәнінде нақты айтылады және аралық бөлшек туралы ешқандай сөз болған жоқ [3-6]. Тек СН – қышқылдардың сілтілік металдармен әсерлесу нәтижесінде флуорен, инден [7], екіфенилметан [8], парадибензилбензол [9] және үшфенилметан [10] анион – радикалдарының түзілетіндігі аралық бөлшек туралы жаңа көзқарас айтуға мүмкіндік жасады. Карбаниондар химиясында [1,2] қызықты жай үшфенилметил анионында (теріс заряды бар қосылысында) болады. Мұнда теріс заряд бензол сақиналарында делокалданады:



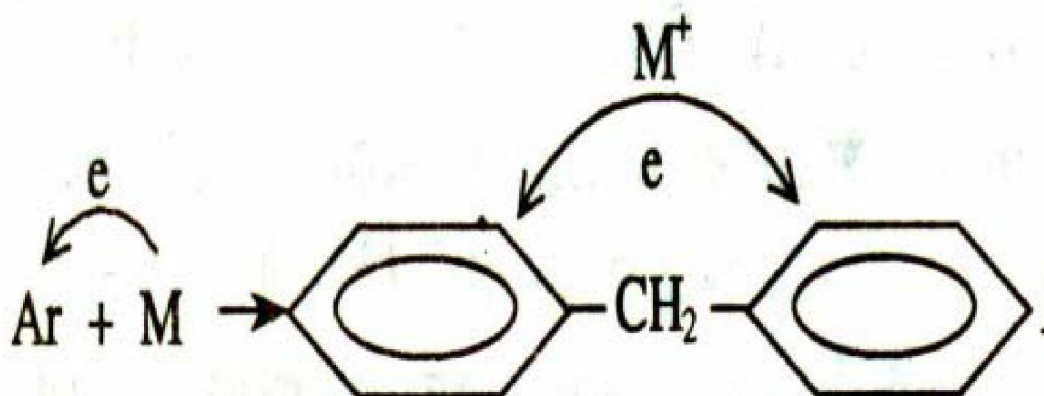
Үшфенилметил анионы

(қызыл); $\lambda=480\text{nm}$

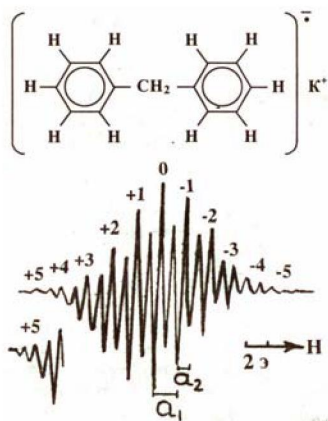
Нәтижесінде бұндай карбанион орнықты күйде болады.

Дифенилметан анион радикалының ЭПР-спектрі

Дифенилметан (ДФМ) анион радикалын дифенилметанға сілтілік металмен эфирлі еріткіштерде алады [8]:



мұндағы M^+ - сілтілік металл катионы, ал e немесе (\bullet^-) -металдың сыртқы валентті электроны, Ar - дифенилметан молекуласы. ДФМ молекуласы диметоксиэтан еріткішінде натриймен әрекеттескенде натрийдің валентті электроны Ar-ға түгелдей ауысып, ол ароматты анион-радикалға ($Ar\bullet^-$) айналады, ал натрий атомы зарядталып, катионға айналады, сөйтіп органикалық тұз түзіледі. 2-суретте осы түзілген $Ar\bullet^-$ -дың диметоксиэтан (ДМЭ) еріткішіндегі ЭПР спектрі көрсетілген. Бұл жағдайда оның дара электроның жалғыз сызығы өзінің маңындағы магниттік моменті бар ядролармен нәзік әсерлесудің нәтижесінде көп сызыққа ыдырайды [8].



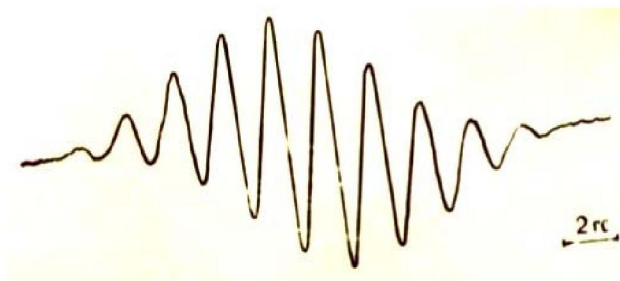
2-сурет. Дифенилметан анион-радикалының диметоксиэтан еріткішіндегі ЭПР спектрі (-70°C), мұндағы қарсы ион калий

жасау әр сызықтың әрі қарай интенсивтілігі биноминальды түрде (1:3:1) болатын үш сызыққа ыдырайтынын және оның пайда болуы дара электронның екі эквивалент *para* жағдайдағы сутектің ядросымен НӘ нәтижесі екенін көрсетті. Мұндай 33 сызықтан тұратын теориялық спектр дара электронның үлкен жиілікпен екі бензол сақинасы арасындағы қозғалысынан пайда болады, бірақ тәжірибелік спектрде сызықтардың бір-біріне қаптасуынан оның саны азаяды. Бұл құрылым дифенилметан анион - радикалында дара электронның әуелі 10 протонмен содан кейін 2 пара протонмен әсерлесуінен туады.

Үшфенилметан анион радикалының ЭПР-спектрі

Сілтілік металл калийдің үшфенилметанмен реакциясы өте төмен температурада -110°C эфирлі еріткіштің ерітіндісінде 10 сызықтан тұратын жаңа ЭПР спектрі береді:

$N=2nI+1 = 2 \cdot 9 \cdot ? + 1 = 10$ сызық
ал сызықтардың ара қашықтығы $a=1,85$ Гс (3-сурет).



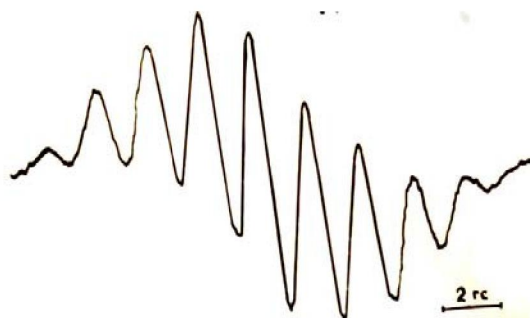
3-сурет. Үшфенилметанның көк түсті анион-радикалының -100°C температурадағы калий мен ЭПР спектрі

Бұл спектрдің үшфенилметан анион радикалдығын дәлелдеу үшін сілтілік металмен реакцияға түскен сәтте ол әуелі қозғалғыш Н атоммен алмасатындығын ескеріп, метин тобы бойынша дейтерленген үшфенилметанды алдық.

Бұның спектрі 4-ші суретте келтірілген, ол 9 сызықтан тұрады. Бұл он немесе тоғыз сызықты спектрлер дара электрон екіфенил сақинасында делокалданады десек, ол спектрлерді екіфенилметанның анион радикалының спектрімен салыстырып төмендегіні алуға болады:

$$a''_{\text{аром.}} = a_{\text{сн}} = 1,85 \text{ Гс}$$

4-сурет. Дейтероүшфенилметанның калий мен -100°C температурадағы ЭПР спектрі



Үшфенилметанның калиймен реакциясы

Үшфенилметанның калиймен реакциясы нәтижесінде өте төмен температурада тұрақты емес үшфенилметанның анион радикалы түзіледі (жасыл көк түсті), ал одан кейін сілтілік металл сутегін алмастырып карбанион түзеді:



Ұсынылған механизмнің негізгі сипаты интермедиат түрінде өте орнықсыз үшфенилметан анион – радикалының түзілетіндігі ЭПР спектроскопия әдісімен тікелей дәлелденді. Реакцияның сызбасы визуальды бақылаумен жасыл көк түсті анион-радикалдың қызғылт түсті үшфенилметилдің анионға немесе карбанионға айналуымен бекіді.

Жоғарғы оқу орнында органикалық химиядан дәрістер оқу кезінде үшфенилметил анионын немесе карбанионын сілтілік металдар көмегімен алу кезінде осы реакцияның механизмін нақтылып кету керек. Бұлай істеу тек жаңа деректер толықтырып қоймайды, сонымен қатар студенттердің ғылымның жаңалықтарына деген құштарлығыда арта түспек.

Көпфенилметандардың туындылары ішінде практикалық және теориялық жағынан үшфенилметан қосылыстары құндырақ, олардың қасиеттері А. Н. Несмеяновтың кітабында қарастырылады [6].

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Насиров Р. О проведении элективного курса органической химии // Экологические системы и приборы. М.2005.№ 9.С.81-82.
- 2 Насиров Р., Куспанова.Б.К., Юсупова И.Т., Джаманбаева Д.Т. Формирование новых представлений о механизмах некоторых металлоорганических реакций спомощью метода ЭПР // Химический журнал Казахстана. 2006. №3.С.192-199.
- 3 Крам Д. Основы химии карбанионов .Мир.1967.300 с.
- Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. Москва .Просвещение.1982.464 с.
- Насиров Р., Викулов Ю.Г., Муликов Р.Р. Краткий курс по органической химии. Алматы. Ғылым.1996. 116 с.
- 4 А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. Начало органической химии II т. 1974. М., Изд. Химия. С. 194-202.
- 5 Билевич К.А., Бубнов Н.Н.,Бухтияров В.В., Охлобыстин О.Ю., Докл. АН СССР . 1967. 594 с.
- 6 Насиров Р.,Солодовников С.П., Кабачник М.И. Медленный обмен неспаренного электрона в АР дифенилметана //Иzv. АН СССР .Сер хим.1973.10.С.2370.
- 7 Насиров Р., Солодовников С.П., Ершова Т.В, Кабачник М.И. Спектры ЭПР паради – бензилбензола // Изв.АН СССР.Сер.хим. 1974.2.С.409.
- 8 Насиров Р., Прокофьев А.И., Солодовников С.П., Кабачник М.И.Анион-радикал трифенил-метана // Изв.АН СССР ,сер.хим. 1973. № 9. С.1981-1984.

Резюме

Б. Қ. Құспанова, А. Д. Қалимұқашева, Қ. А. Алтай, Р. Насиров

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБАНИОНОВ ИЗ СОЕДИНЕНИЙ С НЕ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ БЕНЗОЛНЫМИ ЯДРАМИ ПРИ ВОСТАНОВЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В данной работе показано, что образование карбанионов происходит через стадию интермедита анион-радикалов дефенилметана и трифенилметана.

Ключевые слова: Анион-радикалы, ЭПР- спектроскопия, магнитный момент, спин.