

**NEWS**

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 425 (2017), 28 – 31

УДК 541.515:547.632.2-128.2

**G.K. Baymukasheva, A.A. Nazhetova, K.A. Altai, R.N. Nasirov**

Atyrau State University named after Kh.Dosmukhamedov

E-mail: [rmasirov.48@mail.ru](mailto:rmasirov.48@mail.ru)

**FORMATION MECHANISM OF CARBANION FROM  
TRIPHENYLMETHAN DURING DEOXIDIZATION WITH SODIUM**

**Abstract:** Formation mechanism of carbanion from compounds of triphenylmethane during deoxidization with sodium passes through the stage of easily decomposable anion radicals of triphenylmethane and is recorded by electron paramagnetic resonance (EPR).

However, EPR spectra registration can not serve as the evidence of the primary nature of the observed particles. During an alkali metal reduction, acidic hydrogen atom was likely to be attacked first. In order to make it clearer, we have replaced the hydrogen atom in TPM methine group by a deuterium atom.

The EPR  $\text{Ph}_3\text{CD}^+ \text{Na}^+$  spectrum in tetrahydrofuran at  $-110^\circ\text{C}$  consist of 9 lines, not 10. This means that one of the 10 lines in the spectrum of the anion radical of triphenylmethane is related to the interaction of unpaired electron with proton of methine group in the parent molecule with a hyperfine structure constant of 1.85 Gauss.

The proposed scheme is also confirmed by visual observations of discoloration of green color of the radical anion to into red, which is characteristic of carbanion.

**Keywords:** Anion-radical, carbanion, electron paramagnetic resonance, deuterium atom, unpaired electron.

**Г.К.Баймукашева, А.А.Нажетова, К.А.Алтай, Р.Н.Насиров**

Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова, Казахстан

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБАНИОНА ИЗ  
ТРИФЕНИЛМЕТАНА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ НАТРИЕМ**

**Аннотация.** Механизм образования карбаниона из соединений трифенилметана при восстановлении натрием происходит через стадию неустойчивого анион-радикала трифенилметана и регистрируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Однако регистрация спектров ЭПР еще не может служить доказательством первичного характера наблюдавшихся частиц. Можно ожидать, что при восстановлении щелочным металлом в первую очередь должен подвергаться атаке кислый атом водорода. Для выяснения этого вопроса мы заменили атом водорода в метиновой группе ТФМ атомомдейтерия.

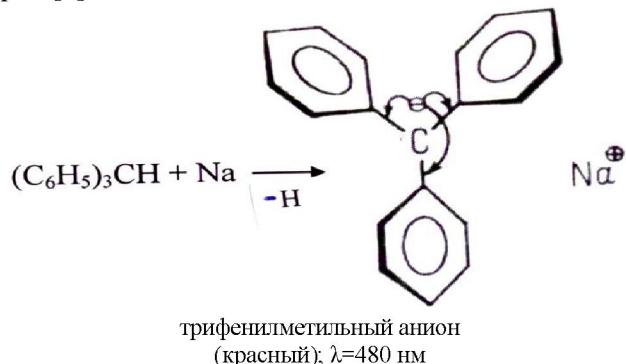
Спектр ЭПР  $\text{Ph}_3\text{CD}^+ \text{Na}^+$  в тетрагидрофуране при  $-110^\circ\text{C}$  состоит не из 10-ти линий, а из 9-ти линий. Это означает, что одна из 10 линий в спектре анион радикала трифенилметана связана с взаимодействием неспаренного электрона с протоном метиновой группы в исходной молекуле с константой сверхтонкой структуры 1,85 Гаусс.

Предложенная схема также подтверждается визуальными наблюдениями перехода зеленой окраски анион-радикала в характерный красный цвет карбаниона.

**Ключевые слова:** анион- радикал, карбанион, электронный парамагнитный резонанс, атом дейтерия, неспаренный электрон.

В настоящее время химия отрицательно заряженного углерода развивается обширную область химии, так как многие органические реакции протекают через промежуточные образование карбанионов [1,2].

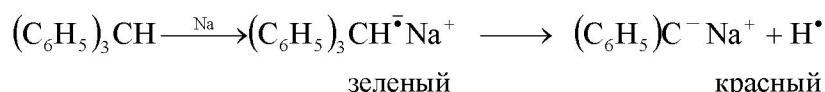
Из жирноароматических многоядерных соединений наиболее интересны свойства центрального углеродного «метанового» атома трифенилметана (ТФМ). В самом трифенилметане водород, связанный с этим углеродом, сравнительно легко отщепляется в виде протона и при действии амальгамы натрия [3]:



Устойчивость карбанионов (трифенилметильных анионов) с фенильными ядрами обусловлена сопряжением отрицательного заряда центрального атома углерода с  $\pi$ -электронной системой трех бензольных колец [4]. Трифенилметильный анион идентифицируется методом УФ-спектроскопией в тетрагидрофуране ( $\lambda=480$  нм)

В работе [5] нами было установлено, что образование трифенилметильного аниона (карбаниона) из ТФМ под действием металлического натрия в эфирных растворителях при очень низкой температуре происходит через образование неустойчивого анион-радикала (АР) ТФМ.

Неустойчивость исследуемых АР ТФМ связана с легкостью образования соответствующих солей трифенилметил аниона, которое может протекать по брутто-схеме:



Механизм образования карбаниона из соединений трифенилметана при восстановлении натрием, происходит через стадию АР ТФМ и регистрируется методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Предложенная схема также подтверждается визуальными наблюдениями перехода зеленой окраски анион-радикала в характерный красный цвет карбаниона.

На рис.1 представлен спектр ЭПР АР ТФМ при  $-110^{\circ}\text{C}$ , получающегося при восстановлении ТФМ натрием. Спектр состоит из 10 регистрируемых линий с расщеплением 1,85  $\text{гс}$  в ТГФ (тетрагидрофуран).

Однако регистрация спектров ЭПР еще не может служить доказательством первичного характера наблюдаемых частиц. Можно ожидать, что при восстановлении щелочным металлом в первую очередь должен подвергаться атаке кислый атом водорода. Для выяснения этого вопроса мы заменили атом водорода в метиновой группе ТФМ атомомдейтерия. Если в процессе восстановления водород (дейтерий) замещается на щелочной металл и наблюдаемые спектры соответствуют каким-либо вторичным частицам, то спектры, получаемые при восстановлении ТФМ и его дейтероизоизводного, должны быть одинаковы.

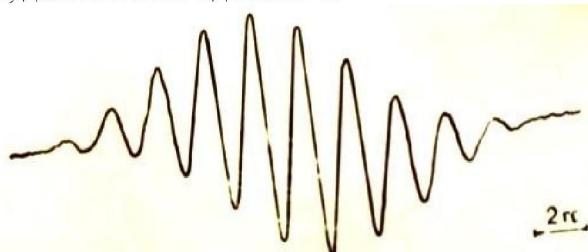


Рисунок 1 - Спектр ЭПР анион-радикала трифенилметана натрия в ТГФ при -110°C

Спектр ЭПР  $\text{Ph}_3\text{CD}^{\bullet}\text{Na}^+$  в ТГФ при  $-110^{\circ}\text{C}$  (рис.2) состоит не из 10-ти линий, а из 9-ти линий. Это означает, что одна из 10 линий в спектре АР ТФМ связана с взаимодействием неспаренного электрона с протоном метиновой группы в исходной молекуле с константой СТС (сверхтонкая структура)  $1,85 \text{ Гц}$ .

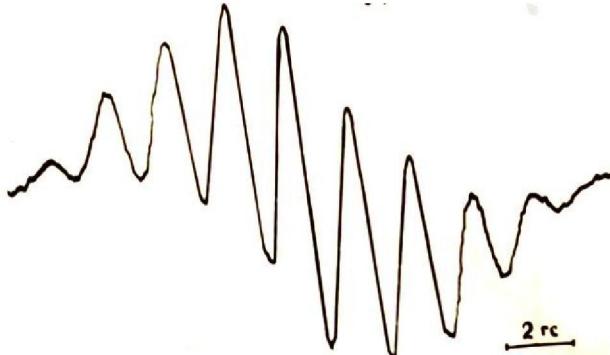


Рисунок 2 - Спектр ЭПР анион-радикала  $\text{Ph}_3\text{CD}^{\bullet}\text{Na}^+$  в ТГФ при  $-110^{\circ}\text{C}$

Наиболее логично 10-и 9-линейчатые спектры могут быть объяснены в предположении локализации неспаренного электрона в двух фенильных кольцах. По аналогии с дифенилметаном (ДФМ) [6] 10- и 9-линейчатый спектры можно было бы объяснить, как результат взаимодействия неспаренного электрона с 9-или 8-эквивалентными протонами:

в АР ДФМ  $a_{\text{ortho}}=a_{\text{meta}}=a_{\text{CH}_2}=2,05 \text{ Гц}$ ;

в АР ТФМ  $a_{\text{H}_{\text{аром}}}^H=a_{\text{CH}}=1,85 \text{ Гц}$ .

Однако обращает на себя внимание отсутствие биноминального соотношения интенсивностей в спектрах на рис.1. Это может быть следствием как неполной, в пределах ширины линий, эквивалентности протонов, результатом альтернирования ширины линий, а также результатом принципиально иного распределения плотности неспаренного электрона в фенильном ядре, по сравнению с анион-радикалами толуола и ДФМ, в которых неспаренный электрон находится на антисимметричной орбитали.

### Экспериментальная часть

Анион – радикалы в ТГФ получали по обычной методике на металлических зеркалах натрия при  $-70^{\circ}$  в вакууме. Спектры ЭПР снимали на ЭПР –спектрометре E-12 фирмы «Varian». Температуру измерения поддерживали постоянной при помощи термостатируемой струи газообразного азота с точностью  $\pm 1^{\circ}$ . Образование трифенилметилкарбаниона контролировались спектрофотометрический.

### Выводы

1. Доказано образование первичных анион- радикалов трифенилметана (ТФМ) при реакции с натрием в растворах тетрагидрофурана.
2. Механизм образования карбаниона из соединений трифенилметана при восстановлении натрием, происходит через стадию неустойчивого анион- радикала ТФМ.
3. Предложенная схема также подтверждается визуальными наблюдениями перехода зеленой окраски анион-радикала в характерный красный цвет карбаниона.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крам Д. Основы химии карбанионов. М.: Мир. 1967. 300 с.
- [2] Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции. М.:Изд. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2017. 360с.
- [3] Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. М.: Просвещение. 1982.464с.
- [4] Насиров Р., Викулов Ю.Г., Муликов Р.Р. Краткий курс по органической химии. Алматы. Фылым.1996. 116с.
- [5] Насиров Р., Прокофьев А.И., Соловьев С.П., Кабачник М.И.Анион- радикал трифенилметана // Изв.АН СССР ,сер.хим. 1973. № 9.С.1981.

[6] Насиров Р., Соловьев С.П., Кабачник М.И. Медленный обмен неспаренного электрона в АР дифенилметана //Изв. АН СССР .Сер хим.1973. № 10.С.2370.

#### REFERENCES

- [1] Kram D. Fundamentals of chemistry of carbanions. M.: Mir. **1967**. 300 p.
- [2] Borovlev I.V. Organic chemistry: terms and basic reactions. M.:BINOM. Laboratory of knowledge.. 2017. 360p.
- [3] Perekalin V.V., Zonis S.A. Organic chemistry M.:Education. **1982**.464p.
- [4] Nasirov R., Vikulov Yu.G., Mulikov R.R.. Short Course on Organic Chemistry.Almaty.Gilim.**1996**. 116p.
- [5] Nasirov R., Prokof'ev A.I., Solodovnikov S.P., KabachnikM.I.The anion radical of triphenylmethane //Bulletin of the Academy of Science of the USSR .Ser.chem. 1973. № 9.C.**1981**.
- [6] Nasirov R., Solodovnikov S.P., KabachnikM.I. «Slow exchange» of unpaired electron in diphenylmethane anion-radical//Bulletin of the Academy of Science of the USSR .Ser.chem. **1973**. № 10.C.2370.

**Г.К.Баймұкашева, А.А.Нажетова,Қ.А.Алтай, Р.Н.Насиров**

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Атырау қ., Қазақстан

#### **ТРИФЕНИЛМЕТАНҒА НАТРИЙМЕН ӘСЕР ЕТКЕНДЕ КАРБАНИОННЫҢ ТҮЗІЛУ МЕХАНИЗМІ**

**Түйін:** Ұшфенилметанның натриймен тотықсыздану кезінде карбанионның түзілуі өте орнықсыз ұшфенилметан анион- радикалының пайда болу сатысы арқылы жүретіндігі электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) құралы мен дәлелденді.

Бірақ ЭПР- құралының спектрі арқылы анион- радикалдың алғашқы сипаты бір мәнді анықталмайды. Өйткені ұшфенилметан, әлсіз CH-қышқыл болғандықтан натриймен тотықсыздану кезінде бірінші кезекте натрий өте қозғалыш сутегі атомына шабуыл жасайды. Бұл сұраптың шешімін табу үшін ұшфенилметанның метин тобындағы сутегін дейтеримен алмастырды.

Ph<sub>3</sub>CD<sup>+</sup> Na<sup>+</sup> - дың тетрагидрофуран ерітіндісіндегі ЭПР-спектрі 10-сызықтан емес 9 сызықтан тұрады. Бұдан ұшфенилметан анион- радикалының 10 – сызығының біреуі метан тобындағы протонмен байланысты екендігі шығады. Сонымен қатар, ұсынылған механизм визуальды бақылау бойынша анион- радикалдың көк түсінің карбанионның қызыл түсіне айналуымен түсіндіріледі.

**Тірек сөздер:** анион- радикал, карбанион, электронный парамагнитный резонанс, дейтерий атомы, дара электрон.