

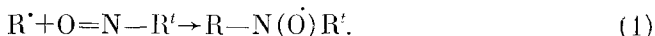
УДК 547.024:542.943

ХИМИЯ

Академик Г. А. РАЗУВАЕВ, Г. А. АБАКУМОВ, В. К. ЧЕРКАСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ Э. П. Р. РЕАКЦИЙ ФЕНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С АМИНАМИ. АМИНОНИТРОКСИДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Сведения в литературе об аминонитроксидных радикалах немногочисленны (^{1, 2}). Взаимодействие свободных радикалов с аминами также мало изучено. Нам казалось интересным исследовать реакции фенильных радикалов с аминами с помощью так называемого нитроксидного метода (^{3, 4}). Сущность этого метода заключается в фиксации короткоживущих свободных радикалов соединениями (наиболее часто употребимы нитрозосоединения и нитропы), образующими при взаимодействии со свободными радикалами стабильные нитроксидные радикалы, которые легко регистрируются методом э.п.р.



Для исследования гомолитических реакций с помощью нитроксидного метода исключительно удобными реагентами являются арил-N-окситриазены и их серебряные соли, которые служат источником как свободных арильных радикалов, так и нитрозосоединения (^{5, 6}).

В данной работе были использованы фенил-N-окситриазены $Ph-N=N-N(OH)R'$, где в (Ia) $R' = C(CH_3)_3$; (Ib) $R' = C(CH_3)_2ONC(CH_3)_2$; (Ic) $R' = C(CH_2OCOC(CH_3)_3)_3$; (Id) $R' = C(CH_2OCOPh)_3$; (Ie) $R' = C(CH_2OCOC(CH_3)_2Ph)_3$ и серебряные соли триазенов $Ph-N=N-N(OAg)R'$ (II), в (IIa) $R' = C(CH_3)_3$; (IIb) $R' = C(CH_3)_2ONC(CH_3)_2$. В специально проделанных экспериментах было установлено, что необходимый при работе с I окислитель в условиях используемой методики (комнатная температура, время окисления от 1 до 5 мин.) с аминами не взаимодействует. Об этом свидетельствует отсутствие сигнала э.п.р. в смеси амина, нитрозосоединения и окислителя.


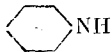
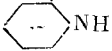

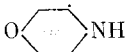
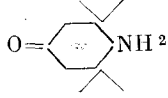
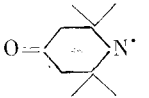
Исследованные амины, свободные радикалы аминов и параметры спектров э.п.р. соответствующих нитроксидов приведены в табл. 1. Только в двух случаях — нитроксидах III и IV — строение радикала, образующегося из амина, не установлено. Центром локализации несвязанного электрона в радикале, получающемся из *n*-бутиламина, может служить как β-, так и γ-углеродный атом. Не исключено, что в продуктах присутствуют оба нитроксидных производных $H_2N-CH_2-CH(CH_2CH_3)-N(\dot{O})R'$ и $H_2N-CH_2-CH_2-CH(CH_2)-N(\dot{O})R'$. Спектр э.п.р. нитроксида V характерен для радикалов, содержащих атом азота в β-положении, $-X-CH(NYZ)-N(\dot{O})R'$. Как альтернативную можно предположить структуру $(H_3C)_3C-NH-N(\dot{O})R'$. Так как спектр э.п.р. V наблюдается только при использовании Ib, т. е. в присутствии окислителя, вероятнее всего образование нитроксида V связано с вторичными реакциями радикала IV, протекающими под действием окислителя.

Во всех остальных случаях характер спектра э.п.р. позволяет однозначно идентифицировать с учетом строения исходного амина радикалы, образующиеся по реакции





Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что в результате реакции (2) могут получаться как радикалы с неспаренным электро-

Параметры спектров э.п.р. аминокитроксидных радикалов $Am^{\bullet} + O=N-R^t \rightarrow Am-N(\dot{O})-R^t$

Источник Ph ⁺ и O=N-R ^t	Амин	Am [•]	R ^t	Am-N(O)R ^t	a _N , °	a _H ^B , °	a _N ^{Am} , °
Ib	H ₃ C(H ₂ C) ₃ NH ₂		C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	III	13,4	1,60	—
Ib; IIb	(H ₃ C) ₃ CNH ₂ } }	H ₂ NC(CH ₃) ₂ ĊH ₂	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	IV	14,7	10,60	—
Ib			C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	V	14,3	2,9	2,9
IIa	(H ₃ CH ₂ C) ₂ NH } }	H ₂ NC(CH ₃) ₂ ĊH ₂	C(CH ₃) ₃	VI	14,8	10,1	—
Ib			(H ₃ CH ₂ C) ₂ N [•]	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	VII	13,8	—
Ib	(H ₃ CH ₂ C) ₂ NH } }	H ₃ CH ₂ CNHĊHCH ₃	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	VIII	14,2	2,6	3,7
Ic			H ₃ CH ₂ CNHĊHCH ₃	C(CH ₂ OCOC(CH ₃) ₃) ₃	IX	13,8	5,2
Ib		PhNHCH ₂ ĊH ₂	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	X	13,9	9,7	—
Ia			C(CH ₃) ₃	XI	14,9	3,3	3,3
Ia			C(CH ₃) ₃	XII ¹	14,8	2,7	2,7
Ib			C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XIII	13,5	—	1,8
Ib	(H ₃ C) ₃ N } }	(H ₃ C) ₂ NĊH ₂ } }	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XIV	13,4	7,2	2,9
Ic				C(CH ₂ OCOC(CH ₃) ₂ Ph) ₃	XV	13,8	7,0

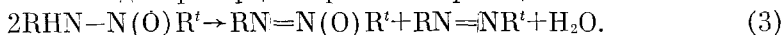
¹ Каждая компонента спектра э.п.р. дополнительно расщепляется, a = 0,6 °; ² раствор в бензоле;
(См. продолжение таблицы)

(продолжение)

Источник	Амин	Am [*]	R ^t	Am-N(O)R ^t	a _N , э	a _H ^B , э	a _N ^{Am} , э
Ia; IIa Ib; IIb	(H ₃ CH ₂ C) ₃ N } Ic Id Ie	(H ₃ CH ₂ C) ₂ N \dot{C} HCH ₃ }	C(CH ₃) ₃	XVI	14,2	4,4	4,4
C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂			XVII	14,0	2,8	2,8	
C(CH ₂ OCOCH ₃) ₃			XVIII	13,9	5,4	3,8	
C(CH ₂ OCOPh) ₃			XIX	13,8	5,4	4,5	
C(CH ₂ OCOCH ₂ Ph) ₃			XX	13,9	6,0	4,0	
Ia Ib	(H ₃ C) ₂ NPh } Ib	H ₃ CN(Ph) \dot{C} H ₂ }	C(CH ₃) ₃	XXI	14,4	8,4	3,0
C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂			XXII	14,3	8,5	2,6	
Ib	(H ₃ CH ₂ C) ₂ NPh	H ₃ CH ₂ CN(Ph) \dot{C} HCH ₃	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXIII	13,4	4,1	4,1
Ib	Ph ₂ NCH ₂ Ph ²	Ph ₂ NH \dot{C} HPh	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXIV	13,6	4,6	1,9
Ib	(H ₃ CH ₂ C) ₂ NCH(CH ₃) ₂	(H ₃ C) ₂ CHN(C ₂ H ₅) \dot{C} HCH ₃	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXV	14,5	2,3	3,1
Ib	(H ₃ C) ₂ NCH ₂ N(CH ₃) ₂	(H ₃ C) ₂ NCH ₂ N(CH ₃) \dot{C} H ₂	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXVI	13,9	8,2	1,9
IIb			C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXVII	13,8	8,7	2,6
IIb	(H ₃ C) ₂ NCHO	OHNC(CH ₃) \dot{C} H ₂	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXVIII ⁴	14,1	8,4	2,6
Ib	[(H ₃ C) ₂ N] ₃ PO	OP[N(CH ₃) ₂] ₂ N(CH ₃) \dot{C} H ₂	C(CH ₃) ₂ ONC(CH ₃) ₂	XXIX	14,2	8,9	2,2

² Раствор в смеси метанола с водой; ⁴ наблюдается также сигнал э.п.р. нитроксида (H₃C)₂N-C-N(O)-R^t a_N = 11.9 э.

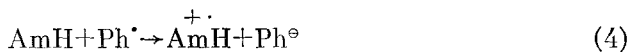
лом на атоме азота $\cdot\text{NR}_1\text{R}_2$, так и аминоалкильные радикалы $\text{R}_1\text{R}_2\text{NCR}_3\text{R}_4$. Образование аминорадикалов зафиксировано в случае вторичных аминов диэтиламина и 2,2,6,6-тетраметилпиперидона-4. В случае первичных аминов соответствующих нитроксидных радикалов не наблюдалось (структура радикала V не определена). Однако это может быть связано не с отсутствием радикалов $\cdot\text{NHR}$, а с нестабильностью нитроксидов $\text{RHN}-\text{N}(\text{O})\text{R}'$, которые должны легко диспропорционировать по реакции



Третичные амины при взаимодействии с фенильными радикалами образуют только аминоалкильные радикалы.

Представляют интерес некоторые особенности, свойственные реакции (2). При наличии у атома азота в третичном амине заместителей с разной степенью разветвленности водород отрывается от наименее разветвленного заместителя, что видно из спектров нитроксидов XXV и XXVI. Аналогичные результаты сообщались в работе (7) относительно радикалов, образующихся из аминов при радиолизе. Образование только одного нитроксида XII в случае морфолина указывает на более высокое активизирующее влияние аминного азота по сравнению с кислородом эфирной группы. Подвижность аминного водорода в 2,2,6,6-тетраметилпиперидоне-4, несмотря на пространственные затруднения, значительно выше подвижности метиленовых атомов водорода — XIII. В диметилформамиде активность метильных атомов водорода и водорода альдегидной группы по отношению к фенильным радикалам одного порядка — XXVIII.

Механизм взаимодействия фенильных радикалов с аминами может представлять собой либо непосредственный отрыв атомов водорода (2), либо включать аналогично механизму взаимодействия аминов с перекисью стадию одноэлектронного переноса с амина на радикал



с последующим отщеплением протона



Образование нитроксидов XXV и XXVI невозможно объяснить, исходя из схемы одноэлектронного переноса. Катион-радикал амминия с потерей протона должен превращаться в наиболее стабилизированный радикал $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ из диэтилпропиламина и $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ из тетраметилметиленамина. Пространственные затруднения и статистический фактор в данном случае не должны играть никакой роли. Напротив, при отрыве атомов водорода непосредственно фенильными радикалами оба фактора оказывают существенное влияние на направление реакции. С точки зрения этой схемы, образование нитроксидов XXV и XXVI неудивительно. Рассмотренные факты, таким образом, свидетельствуют в пользу непосредственного отрыва водородных атомов в ряду третичных алкиламинов.

Институт химии
Академии наук СССР
Горький

Поступило
26 IX 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. H. Leaver, G. C. Ramsey, Austral. J. Chem., v. 22, 1899 (1969). ² G. R. Chalfont, M. J. Perkins, A. Horsfield, J. Chem. Soc., B, 1970, 401. ³ K. Torssell, Tetrahedron, v. 26, 2759 (1970). ⁴ C. Lagerkrantz, J. Phys. Chem., v. 75, 3466 (1971). ⁵ Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, В. К. Черкасов, ДАН, т. 198, 601 (1971). ⁶ Э. П. Санаева, В. К. Черкасов и др., ДАН, т. 205, 370 (1972). ⁷ D. E. Wood, R. V. Lloyd, J. Chem. Phys., v. 53, 3932 (1970).