
На правах рукописи

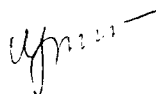
РГБ ОД

30.01.2001

ИРТЕГОВА
Ирина Геннадьевна

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N-ОКСИДОВ 3-ИМИДАЗОЛИНА,
2Н- И 4Н-ИМИДАЗОЛА И НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
НА ИХ ОСНОВЕ

(02.00 03 — органическая химия)



Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук:

НОВОСИБИРСК — 2000

Работа выполнена в Новосибирском институте органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Научные руководители: доктор химических наук,
с.н.с. Григорьев И.А.
кандидат химических наук,
с.н.с. Стариченко В.Ф.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Поленов Е.А.
кандидат химических наук,
с.н.с. Рябинин В.А.

Ведущая организация: Южно-Российский государственный
технический университет (Новочеркасск)

Защита состоится 20 октября 2000 года в 9¹⁵ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.42.01 при Новосибирском институте
органической химии СО РАН — 630090, г. Новосибирск, проспект
академика Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Новосибирского института органической химии СО РАН

Автореферат разослан 19 октября 2000 года

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук Петрова Т.Д. Петрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Циклические нитроны (N-окиси неароматических гетероциклических соединений) применяются в качестве спиновых ловушек и в синтезе стабильных нитроксильных радикалов (НР), использующихся как спиновые метки и зонды, хелатирующие лиганды, катализаторы окисления, стабилизаторы мономеров и т.д. Окисление N-оксидов 4H-имидазола и альдонитронов ряда 2H-имидазола и 3-имидазолина в присутствии нуклеофилов является новым препаративным способом получения стабильных НР с заместителями, отличными от алкильной группы в α -положении к радикальному центру, обладающих новыми спектральными и химическими свойствами.

Потенциалы электрохимического окисления (ЭХО) циклических нитронов являются важной характеристикой при использовании этих соединений как в качестве спиновых ловушек, так и в синтезе НР. Данные по ЭХО N-окисей гетероциклических соединений ограничены гетероароматическими соединениями ряда пиридина, пирозина, их гомологами и некоторыми производными пирролина. В связи с этим, актуальной задачей является измерение потенциалов ЭХО N-оксидов ряда 2H-, 4H-имидазола и 3-имидазолина, а также НР с нетрадиционным окружением радикального центра, образующихся при химическом окислении циклических нитронов в присутствии нуклеофилов, поскольку ЭХО НР изучено в основном в ряду соединений с тетраалкильным окружением нитроксильной группы. Особый интерес вызывает изучение механизма реакции ЭХО циклических нитронов в апротонных растворителях в присутствии нуклеофильного реагента при помощи методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и спектроскопии ЭПР. Представляется актуальной разработка электрохимического синтеза НР, содержащих в α -положении к радикальному центру функциональную группу, отличную от ал-

кильной, путем ЭХО циклических нитронов в присутствии нуклеофильного реагента. Ранее электросинтез стабильных НР осуществлялся электроокислением α -тетраалкзамещенных гидроксиламинов, либо электрохимической модификацией имеющих в молекуле НР функциональных групп, удаленных на несколько σ -связей от радикального центра.

Цель работы. Целью данной работы является изучение ЭХО N-оксидов 4Н-, 2Н-имидазола, 3-имидазолина и НР ряда 2-, 3-имидазолина и имидазолидина методом ЦВА, анализ влияния эффекта заместителей и структуры цикла на потенциалы окисления указанных соединений, изучение механизма ЭХО циклических нитронов в апротонных растворителях в присутствии нуклеофильного реагента методами ЦВА и спектроскопии ЭПР и разработка способа электросинтеза стабильных НР с нетрадиционным окружением радикального центра.

Научная новизна. Исследовано ЭХО замещенных N-оксидов 2Н-, 4Н-имидазола, 3-имидазолина и ряда НР, содержащих функциональную группу в α -положении к радикальному центру. Описана зависимость величин потенциалов ЭХО широкого ряда N-оксидов 3-имидазолина от индуктивного и резонансного эффекта заместителя в 4 положении цикла при помощи двухпараметровых корреляционных уравнений. Показано, что окисление 3-имидазолин-3-оксидов может протекать по нитронной группе или атому азота в первом положении в зависимости от акцепторных свойств заместителей в цикле. Методами ЦВА и спектроскопии ЭПР при окислении некоторых N-оксидов 4Н-имидазола и 2Н-имидазола впервые зафиксировано образование катион-радикалов (КР) и установлено, что окислительное метоксилирование N-оксидов 4Н-имидазола происходит через первоначальное образование соответствующих КР с последующим присоединением нуклеофильного реагента — метилового спирта. Впервые электрохимическим препаративным синтезом по-

лучены стабильные НР с метоксигруппами у радикального центра.

Практическая значимость. Измерены потенциалы ЭХО широкого ряда замещенных N-оксидов 4Н-, 2Н-имидазола, 3-имидазолина и НР с функциональными группами у α -углерода радикального центра. Разработан электрохимический метод синтеза α -метоксизамещенных стабильных НР.

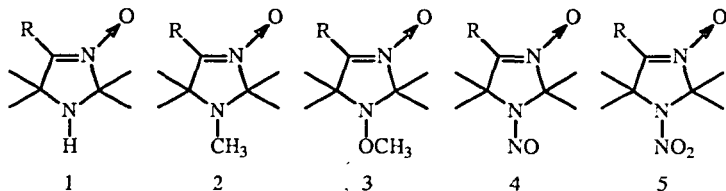
Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции по нитроксильным радикалам (Новосибирск, 1989), на XII Всесоюзном совещании по электрохимии органических соединений (Караганда, 1990), на 14 международном конгрессе по химии гетероциклических соединений (Антверпен, 1993).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, одно краткое сообщение и тезисы трех докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав и выводов, изложена на 142 страницах, включая 26 таблиц и 15 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 128 наименований.

1. Электрохимическое окисление замещенных 3-имидазолин-3-оксидов

На ЦВА большинства соединений 1-5 наблюдается один необратимый пик окисления, что обусловлено малой устойчивостью образующихся при окислении КР. Величины потенциалов окисления замещенных 3-имидазолин-3-оксидов 1-5 приведены в табл. 1.



В ряду замещенных 3-имидазолин-3-оксидов с одинаковым заместителем в 4 положении 1-метилзамещенные соединения 2 окис-

Табл. 1: Потенциалы ЭХО 3-имидазолин-3-оксидов 1-5

	R	$E_{p/2}^{1a}$, В		R	$E_{p/2}^{1a}$, В		R	$E_{p/2}^{1a}$, В
1а	H	1,52	2м	NH ₂	1,19	4д	CHBr ₂	2,19
1б	CH ₃	1,43	2н	OCH ₃	1,13	4ж	CHO	2,22
1в	C ₂ H ₅	1,49	2о	SCH ₃	1,15	4з	COOCH ₃	2,20
1г	Ph	1,36	3а	H	1,42	4и	COOH	2,28
2а	H	1,17	3б	CH ₃	1,40	4к	CONH ₂	2,15
2б	CH ₃	1,09	3в	C ₂ H ₅	1,42	4л	CN	2,42
2в	C ₂ H ₅	1,13	3г	Ph	1,46	4н	OCH ₃	1,33
2г	Ph	1,18	3д	CHBr ₂	1,58	4о	SCH ₃	1,30
2д	CHBr ₂	1,25	3е	CHCl ₂	1,57	5а	H	1,98
2е	CHCl ₂	1,28	3к	CONH ₂	1,50	5б	CH ₃	1,81
2ж	CHO	1,29	3л	CN	1,94	5в	C ₂ H ₅	1,92
2з	COOCH ₃	1,26	4а	H	1,94	5г	CHBr ₂	2,25
2и	COOH	1,24	4б	CH ₃	1,75	5ж	CHO	2,41
2к	CONH ₂	1,20	4в	C ₂ H ₅	1,80	5з	COOCH ₃	2,27
2л	CN	1,40	4г	Ph	1,83	5л	CN	2,58

Примечание: а)Pt-электрод, н.к.э., 0,1 М Et₄NClO₄ в MeCN, $v=0,08$ В/с.

ляются наиболее легко (в пределах от 1,01 до 1,40 В). Введение в положение 1 сильных акцепторов — нитрозо- и нитрогрупп — приводит к повышению значений $E_{p/2}^{1a}$ до 2,0–2,5 В. При одинаковом заместителе в четвертом положении цикла (например, R=H, Me, CN) значения $E_{p/2}^{1a}$ возрастают в порядке: $2 < 1 < 3 < 4 < 5$. Потенциалы окисления 1-нитрозо- и 1-нитрозамещенных альдонитронов 4а, 5а превышают потенциалы окисления наиболее распространенных спиновых ловушек ДМПО и ФБН (1,57 В и 1,41 В) на 0,3-0,5 В.

Сравнением потенциалов ЭХО соединений 1–5 и модельных соединений, содержащих только один реакционный центр (атом азота с неподеленной электронной парой или нитронную группировку) показано, что потенциалы окисления $E_{p/2}^{1a}$ N-метилзамещенных соединений 2 и третичных аминов ($E_{p/2}^{1a} = 0,85 - 1,15$ В) близки, в то время как нитронная группировка в соединениях 7, 8 окисляет-

Табл. 2: Потенциалы электроокисления некоторых третичных аминов и альдонитронов

	Соединение	$E_{p/2}^{1a}$, В
6	2,2,5,5,-тетраметил- -3-имидазолин-3-оксид-1-оксил	1,15
7	5,5-диметилпирролин-1-оксид	1,57
8	3,3,5,5-тетраметилпирролин-1-оксид	1,61
9	α -Фенил-N-t-бутилнитрон	1,41
10	2,2,6,6-тетраметилпиперидин	0,84
11	1-нитрозо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин	1,67

Примечание: а) в MeCN относительно н.к.э.; б) Щукин Г.И., Рябинин В.А. и др. Журнал общей химии, 1986, т.56, стр. 855-862.; в) McIntire G.L., Blount H.N. et al. Canadian J. Chem., 1982, v.60, p.1621-1626.

ся при более высоких потенциалах (табл. 2), что свидетельствует о протекании окисления 3-имидазолин-3-оксидов **2** по третичному атому азота.

Для производных **2**, **4** и **5** нами получены двухпараметровые соотношения (1) – (4) между $E_{p/2}^{1a}$ и индукционными и резонансными константами заместителей, находящихся в положении 4 имидазолинового цикла:

$$E_{p/2}^{1a} = 1.153 + 0.403\sigma_I + 0.163\sigma_R, \text{ где } n=11, r=0.97. \quad (1)$$

Характер зависимости $E_{p/2}^{1a}$ соединений **2** от заместителя у C⁴, аналогичный зависимости $E_{p/2}^{1a}$ для НР (см. ссылку "б" к табл. 2) подтверждает предположение о том, что окислению в **2** подвергается третичный атом N¹. Включение в выборку соединений, содержащих в 4 положении амино-, метокси- и метилтиогруппы, приводит к снижению коэффициента корреляции до $r=0.822$, что может быть связано с переносом реакционного центра на нитронную группировку при введении сильных +M-заместителей в 4 положение.

В уравнении (2) для 1-нитрозо-производных **4** величины кон-

станты чувствительности ρ превышают аналогичные величины в уравнении (1) для соединений 2, причем величина коэффициента ρ , отражающая вклад σ_R возрастает в пять раз:

$$E_{p/2}^{1a} = 1.932 + 0.654\sigma_I + 0.842\sigma_R, \text{ где } n=10, r=0.95. \quad (2)$$

Включение в выборку анализируемых 3-имидазолин-3-оксидов 4 метокси- и метилтиозамещенных соединений не приводит к уменьшению коэффициента корреляции в уравнении (3). Резонансная константа чувствительности возрастает при этом до 1.404, в то время как индукционная константа уменьшается до 0.251, что отражает возросший вклад π -М-заместителей:

$$E_{p/2}^{1a} = 1.944 + 0.251\sigma_I + 1.404\sigma_R, \text{ где } n=12, r=0.96. \quad (3)$$

Для 1-нитрозамещенных соединений 5 получено двухпараметровое уравнение (4) с коэффициентами ρ , близкими аналогичным величинам в уравнении (2):

$$E_{p/2}^{1a} = 2.009 + 0.829\sigma_I + 0.768\sigma_R, \text{ где } n=7, r=0.99. \quad (4)$$

Повышение чувствительности $E_{p/2}^{1a}$ производных 4 и 5 к характеру заместителя у C_4 подтверждает предположение о предпочтительном окислении нитронной группировки указанных соединений.

2. Электрохимическое окисление N-оксидов 4Н-имидазола

На ЦВА N-оксидов 4Н-имидазола 12-14 наблюдался один необратимый пик окисления, за исключением 12ж, 13ж, м, содержащих легкоокисляемые третичные аминогруппы (табл.3). Потенциалы окисления возрастают при переходе от 4Н-имидазол-3-оксидов 13 к 1,3-диоксидам 12 и 1-оксидам 14 (с одинаковыми заместителями во 2 и 5 положениях) примерно на 0,15 - 0,20 В.

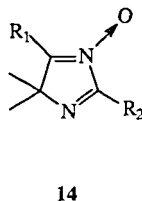
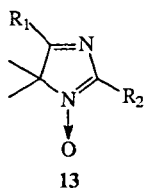
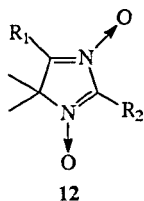


Табл. 3: Потенциалы ЭХО N-оксидов 4H-имидазола

	R ¹	R ²	E _{p/2} ^{1a} , В		R ¹	R ²	E _{p/2} ^{1a} , В
12а	Ph	H	1,38	13а	Ph	H	1,29
12б	Ph	Me	1,33	13б	Ph	Me	1,18
12в	Ph	Ph	1,41	13в	Ph	Ph	1,28
12г	Ph	2-FC ₆ H ₄	1,31	13д	Ph	о-ОНС ₆ H ₄	1,26
12ж	Ph	4-(Me) ₂ N- -C ₆ H ₄	0,79	13е	Ph	р-ОНС ₆ H ₄	0,93
12з	Ph	3-NO ₂ C ₆ H ₄	1,48	13ж	Ph	р-Me ₂ N- -C ₆ H ₄	0,65
12к	Ph	2-Фурил	1,27	13м	Ph	1-NC ₅ H ₁₀	0,49
12л	Ph	2-Тиенил	1,31	13н	Ph	OMe	0,82
12о	о-Рy	Ph	1,40	13р	2-Фурил	Ph	1,16
12п	о-Рy	м-Рy	1,51	13с	2-Фурил	р-Рy	1,17
12р	2-Фурил	Ph	1,16	13ш	CN	H	1,92
12т	2-(5-Me)- -Фурил	Me	1,02	13щ	CH=NOMe	H	1,48
12у	2-(5-Me)- -Фурил	Ph	1,05	14б	Ph	Me	1,52
12ф	2-(5-Me)- -Фурил	3-NO ₂ C ₆ H ₄	1,12	14в	Ph	Ph	1,56
12х	2-Тиенил	Ph	1,20				

Примечание: а) 0.1 М Et₄NCIO₄ в MeCN, v=0,08 В/с, н.к.э., б) частично обратимые пики ЭХО, v=0,33 В/с; в) обратимые пики ЭХО v=0,08 В/с

Методом ЦВА при -80° – -40°C в CH_2Cl_2 зафиксированы обратимые пики окисления соединений 12в, г, л и 13в до соответствующих устойчивых КР (рис. 1, А). Анодный пик 1А отвечает окислению соединения 12в до КР, катодный пик 1К при обратной развертке потенциала соответствует восстановлению КР 12в до исходного соединения. Данные ЦВА подтверждены регистрацией спектров ЭПР КР указанных соединений в электрохимической ячейке, помещенной в резонатор спектрометра ЭПР (табл. 4). Добавление MeOH в ячейку с раствором 12в приводит к исчезновению пика 1К (рис. 1, Б) в результате взаимодействия КР(12в) с MeOH и появлению пика 2К восстановления окисленной формы продукта метоксилирования — оксоаммониевого катиона — до нитронилнитроксильного радикала (ННР) 19в (рис. 1, Б). При повторной развертке потенциала в анодном направлении на ЦВА регистрируется пик 2А окисления ННР 19в до оксоаммониевого катиона.

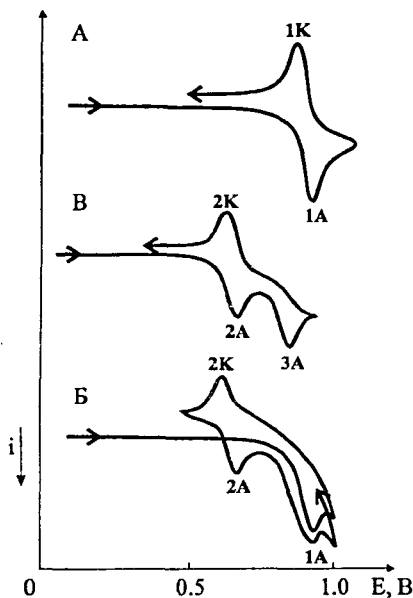


Рис. 1: ЦВА $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора 12в в 0,1 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, CH_2Cl_2 при -70°C (А), с 5% MeOH (Б), $2,5 \cdot 10^{-3}$ М 19в, 20в (В)

Таблица 4: Константы СТВ КР N-оксидов 4Н-имидазола

	R^1	R^2	a_{N}^1	a_{N}^2
12в	Ph	Ph	6,76	4,72
12в	Ph	Ph	9,46	4,72
12г	Ph	2- FC_6H_4	5,80	3,73
12л	Ph	2-Тиенил	4,76	4,76

Примечание: а) $^{15}\text{N}(1)$

Отнесение пиков 2А и 2К на рис. 1,Б подтверждено эксперимен-

том с заведомыми продуктами метоксилирования 19в и 20в (рис. 1,В), а также фиксированием спектров ЭПР указанных НР с константами СТВ, соответственно, $a_N^1 = a_N^3 = 7,13$ Гс и $a_N = 12,52$ Гс при ЭХО 12в в системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{MeOH}(5\%)$. Согласно данным ЦВА и ЭПР, аналогичным образом реагируют с MeOH и КР соединений 12г,л и 13в. Полученные результаты свидетельствуют о протекании окислительного метоксилирования N-оксидов 4Н-имидазола через стадию одноэлектронного окисления указанных соединений до соответствующих КР, подвергающихся далее нуклеофильной атаке MeOH с образованием α -метоксизамещенных НР (схема 1).

Схема 1

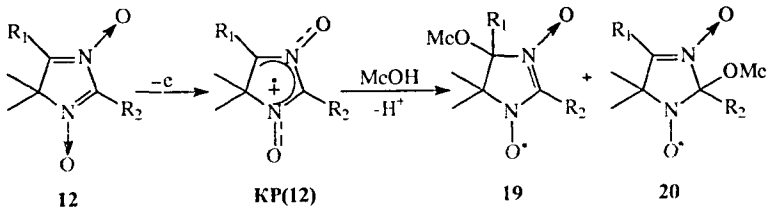


Таблица 5: Электросинтез α -метоксизамещенных НР 19 и 20

	U, В	Q, F/моль	Выход, %		
			12	19	20
15в	1,4	2,55	7	53	25
15в	1,4	3,09	0	67	31
15г	1,3	2,51	5	43	21
15з	1,4	2,49	25	30	10
12з	1,4	1,69	9	44	25
12з	1,4	1,89	4	45	26
12з	1,4	2,56	0	36	18
12к	1,35	1,59	15	34	10
15р	1,25	3,36	0	18	37
12х	1,35	1,82	7	68	0

Примечание: а) U отн. н.к.э.

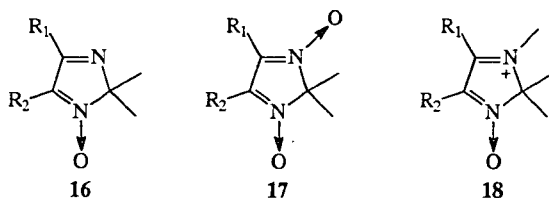
На основании полученных данных по потенциалам ЭХО N-оксидов 4Н-имидазола и механизму окислительного метоксилирования указанных соединений разработан метод препаративного электрохимического синтеза α -метоксизамещенных НР 19,20 путем анодного метоксилирования N-оксидов 4Н-имидазола (табл. 5). В качестве исходных соединений использованы как N-оксиды 4Н-имидазо-

ла, так и их синтетические предшественники — 1-гидрокси-3-имидазолин-3-оксиды 15. Выходы и соотношения продуктов электро-

лиза в целом соответствуют аналогичным величинам в реакции окислительного метоксилирования N-оксидов 4H-имидазола действием PbO_2^1 . При электролизе N-оксидов 4H-имидазола 12з,к,х количество пропущенного электричества $Q > 1$ F/моль в связи с окислением продуктов электролиза при используемом потенциале рабочего электрода U. Электролиз гидроксиламинов 15в,г,р является трехэлектронным процессом ($Q = 3F$ /моль). Пропускание Q менее 3 F/моль при электролизе 15в,г приводит к неполному превращению промежуточных нитронов в соответствующие НР.

3. Электрохимическое окисление N-оксидов 2H-имидазола

Методом ЦВА изучено ЭХО N-оксидов 2H-имидазола 16-18. На ЦВА большинства N-оксидов 2H-имидазола 16-18 наблюдается один пик окисления (табл.6), необратимый до скорости развертки потенциала 0,33 В/с, за исключением дифенилзамещенного соединения 17г.



Наиболее легко в данном ряду окисляются N,N-диоксиды 2H-имидазола 17. При переходе к N-оксидам 2H-имидазола 16 и, далее, к 3-метил-2H-имидазолий-1-оксидам 18 потенциал пика окисления E_p^{1a} возрастает по сравнению с соединениями 16 на 0,5 В и 0,9-1,0 В, соответственно.

В ряду 2H-имидазол-1-оксидов значительное влияние на потенциал окисления указанных соединений оказывает эффект заместителя R^1 в четвертом положении. Потенциалы окисления E_p^{1a} циа-

¹И.А. Григорьев и др., Изв. АН СССР, Сер. хим., 1989, 1624

Табл. 6: Потенциалы ЭХО N-оксидов 2Н-имидазола

	R ¹	R ²	E _{p/2} ^{1a} , В		R ¹	R ²	E _{p/2} ^{1a} , В
16а	Me	H	1.79	16к	CH=NOH	H	1.92
16б	Me	Ph	1.64	16л	CN	H	2.25
16в	Me	o-NO ₂ C ₆ H ₄	1.91	17а	H	Ph	1.34
16г	Me	p-NO ₂ C ₆ H ₄	1.91	17б	Me	Me	1.11
16д	Ph	H	1.87	17в	Ph	Me	1.22
16е	Ph	OMe	1.36	17г	Ph	Ph	1.28
16ж	p-iNO ₂ C ₆ H ₄	H	1.96	18а	Me	Ph	2.25
16з	CH ₂ CBrMe ₂	H	1.94	18б	Ph	H	2.22
16и	CH ₂ CO(NO ₂)Me ₂	H	2.02	18в	Ph	Me	2.12

Примечание: а) Pt-электрод, н.к.э., 0.1 М Et₄NClO₄ в MeCN, $v=0,08$ В/с; б) обратимый пик ЭХО

нозамещенного 16л на 0.3 В больше потенциала окисления фенилзамещенного соединения 16д. Метоксигруппа в пятом положении 4-Ph-2Н-имидазол-1-оксида 16е понижает потенциал окисления на 0,3 В по сравнению с потенциалом окисления 5-незамещенного соединения 16д.

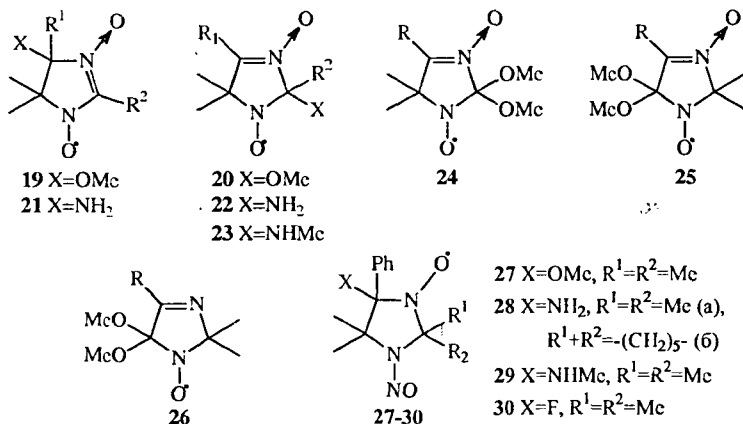
На ЦВА 17г наблюдается обратимый пик ЭХО, что свидетельствует об устойчивости образовавшегося КР. Зафиксирован спектр ЭПР КР 17г с константами СТВ на атомах азота $a_N=1,65$ Гс, что согласуется с низкими значениями констант СТВ на атомах азота КР N,N-диоксидов гетероароматических соединений симметричного строения². При окислении 17г в присутствии MeOH катодный пик воспроизводится на ЦВА, фиксируется спектр ЭПР метоксизамещенного НР низкой интенсивности, не увеличивающийся с течением времени. Это может быть связано с протеканием реакции КР 17г с метанолом по пути отрыва атома Н от MeOH, предложенному

²Nishikida K. et al. J. Magn. Resonance, 1972, p.260-271

ранее для КР N,N-диоксидов гетероароматических соединений³.

4. Электрохимическое окисление нитроксильных радикалов ряда 2-имидазолина, 3-имидазолина и имидазолидина

Для большинства исследованных НР 20-30, содержащих в α -положении к радикальному центру функциональную группу, на ЦВА наблюдались анодные необратимые одноэлектронные пики, что свидетельствует о неустойчивости образующихся оксоаммониевых катионов. ННР 19,21, нитроксильная группа которых сопряжена с π -системой нитронной группировки, окисляются обратимо (табл.7).



Величины $E_{p/2}^{1a}$ нитроксильной группы в циклических НР зависят от следующих факторов: 1) природы цикла, включающего нитроксильную группу, 2) электронного эффекта заместителей в различных положениях цикла. Амино- и метоксизамещенные ННР 19,21 окисляются одинаково легко ($E_{p/2}^{1a} \approx 0,8$ В), что свидетельствует о протекании окисления по сопряженной системе нитронной и нитроксильной групп. Потенциалы ЭХО 3-имидазолиновых НР 20-23

³Кулаковская С.И. и др. Электрохимия.-1993.-Т.29.-1.-С.48.

Табл. 7: Потенциалы электроокисления замещенных НР 19-30

	R ¹	R ²	E _{p/2} ^{1a} , В		R ¹	R ²	E _{p/2} ^{1a} , В
19в	Ph	Ph	0,84	22р	2-Фурил	Ph	0,96
21и	Ph	<i>m</i> -Py	0,80	22ц	2-(5-Ме)тиенил	Ph	0,96
21с	2-Фурил	<i>m</i> -Py	0,76	23ч	2-(5-Ме)тиенил	<i>m</i> -Py	1,02
20б	Ph	Me	1,33	24а	Ph		1,38
20в	Ph	Ph	1,31	24б	2-(5-Ме)тиенил		1,30
20г	Ph	<i>o</i> -FC ₆ H ₄	1,38	25	Ph		1,24
20з	Ph	<i>m</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1,45	26а	Ph		1,08
20и	Ph	<i>m</i> -Py	1,37	26б	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄		1,16
20с	2-Фурил	<i>m</i> -Py	1,27	27	Ph		1,26
20ф	2-(5-Ме)фурил	<i>o</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	1,30	28а	Ph		0,54
20х	2-Тиенил	Ph	1,35	28б	Ph		0,58
20ц	2-(5-Ме)тиенил	Ph	1,32	29	Ph		0,51
20ч	2-(5-Ме)тиенил	<i>m</i> -Py	1,31	30	Ph		1,69

Примечание: а) 0,1 М Et₄NClO₄ в MeCN, $v=0,08$ В/с, н.к.э.; б) обр. пики ЭХО

лежат в более анодной области ($E_{p/2}^{1a}=0,96-1,45$ В), чем аналогичные величины для ННР 19,21. НР 22р,ц,23ч, замещенные во втором положении цикла amino- или метиламино-группой, окисляются при $E_{p/2}^{1a} \approx 1$ В (на $\approx 0,25$ В меньше потенциала окисления соответствующего α -тетраметилзамещенного НР⁴), что может быть обусловлено участием аминогруппы в процессе окисления. Замена одной 2-метильной группы α -тетраметилзамещенного НР на метоксигруппу (НР 20б) приводит к увеличению $E_{p/2}^{1a}$ на 0,17 В, введение второй метоксигруппы (НР 24) еще на 0,07 В сдвигает потенциал в анодную область. Влияние эффекта заместителей R₁ и R₂ на потенциалы окисления радикалов 20 проявляется небольшим сдвигом потенциала в анодную область при усилении акцепторного характера R₁=Ph, Py-*m*, C₆H₄NO₂-*m* ($\Delta E_{p/2}=0,06-0,08$ В) и R₂=2-фурил, 2-(5-метил)тиенил, Ph ($\Delta E_{p/2}=0,04-0,06$ В).

Устойчивость к окислению НР 27-30 в большой степени определяется характером заместителя в 4 положении цикла. Потенци-

⁴Щукин Г.И., Рябинин В.А. Журнал общей химии, 1986, т.56, стр.855.

ал окисления 4-аминозамещенного соединения 28а ($E_{p/2}^{1a} = 0,54$ В) на $\approx 0,3$ В меньше потенциала окисления 4-аминозамещенного ННР 21, хотя в его цикле присутствует сильный акцептор — нитрозо-группа. При переходе к 4-метоксизамещенному соединению 27 потенциал электроокисления возрастает на 0,72 В ($E_{p/2}^{1a} = 1,26$ В). Введение атома фтора в четвертое положение (НР 30) приводит к возрастанию величины потенциала окисления до 1,69 В, что сопоставимо с величиной $E_{p/2}^{1a} = 1,67$ В электроокисления N-нитрозофрагмента соединения 11 (см. гл.1).

Таблица 8: Потенциалы ЭХО некоторых α -метоксизамещенных НР и исходных циклических нитронов (ЦН)

ЦН	$E_{p/2}^{1a}$, В	НР	$E_{p/2}^{1a}$, В	$\Delta E_{p/2}^{1a}$, В
4г	1,83	27	1,26	0,57
16е	1,87	26а	1,08	0,79
16ж	1,36	26а	1,08	0,28
16з	1,96	26б	1,16	0,8
17а	1,34	25	1,24	0,1
12а	1,38	24	1,38	0
12в	1,41	19в	0,84	0,57
		20в	1,31	0,1

Практически все метоксизамещенные НР окисляются легче исходных циклических нитронов (см. табл.8), что необходимо принимать во внимание при использовании циклических нитронов как в качестве исходных соединений НР, так и спиновых ловушек.

ВЫВОДЫ

1. Проведено систематическое изучение электрохимического окисления N-оксидов неароматических гетероциклов — замещенных N-оксидов 3-имидазолина, 4Н- и 2Н-имидазола и получены данные, характеризующие их относительную легкость окисления в зависимости от структуры цикла, количества и расположения N-оксидных групп и заместителей в различных положениях цикла, а также данные об относительной устойчивости образующихся при электрохимическом окислении катион-радикалов.

2. Показано, что электрохимическое окисление 1-R¹-4-R²-3-имидазолин-3-оксидов в ацетонитриле и хлористом метиле в усло-

виях метода циклической вольтамперометрии, необратимо вследствие неустойчивости первичных продуктов окисления и определяется природой заместителей в первом и четвертом положениях цикла. Зависимость полученных с помощью циклической вольтамперометрии величин потенциалов окисления производных N-оксидов 3-имидазолина от эффекта заместителя в четвертом положении цикла описана линейными двухпараметровыми уравнениями с использованием стандартных значений σ_I и σ_R , на основании которых, в совокупности с другими полученными данными, сделано заключение об электрохимически окисляемой группе в имидазолиновом кольце (нитронная группа или атом азота в первом положении).

3. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что электрохимическое окисление N,N-диоксидов 2-R¹-5-R²-4,4-диметил-4H-имидазола при низких температурах протекает обратимо, что позволило впервые зафиксировать спектры ЭПР их катион-радикалов и изучить их электронное строение.

4. Впервые методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии ЭПР изучено взаимодействие катион-радикалов N-оксидов 2-R¹-5-R²-4,4-диметил-4H-имидазола с метиловым спиртом и экспериментально показана возможность образования нитроксильных радикалов путем взаимодействия катион-радикалов N-оксидов неароматических гетероциклических соединений — N,N-диоксидов 4H-имидазола с нуклеофильным реагентом — метиловым спиртом.

5. Впервые разработан метод препаративного электросинтеза α -метоксизамещенных нитроксильных радикалов ряда 2- и 3-имидазолина путем анодной функционализации N,N-диоксидов 4H-имидазола.

6. Установлено, что для замещенных N-оксидов и N,N-диоксидов 2H-имидазола, за исключением N,N-диоксида 4,5-дифенил-2,2-диметил-2H-имидазола, электрохимическое окисление является необратимым вследствие малой устойчивости первичных продуктов

окисления в масштабе времени метода циклической вольтамперометрии. Показано, что N-оксиды 2H-имидазола окисляются значительно труднее (1,64 - 2,25 В) изомерных N-оксидов 4H-имидазола (1,16 - 1,52 В), тогда как величины потенциалов окисления N,N-диоксидов 2H-имидазола и изомерных N,N-диоксидов 4H-имидазола весьма близки, однако, в отличие от последних, взаимодействие катион-радикалов N,N-диоксидов 2H-имидазола с метанолом приводит к нитроксильным радикалам с очень низким выходом, что может быть обусловлено высокой степенью делокализации неспаренного электрона в катион-радикалах N,N-диоксидов 2H-имидазола.

7. Методом циклической вольтамперометрии показано, что в отличие от нитроксильных радикалов с традиционным тетраалкильным окружением радикального центра, нитроксильные радикалы с функциональной группой в α -положении к нитроксильной группе окисляются необратимо и значительно легче исходных циклических нитронов. Легкость окисления нитроксильных радикалов с заместителями OCH_3 , NH_2 , NHCH_3 , F в α -положении к нитроксильной группе определяется характером заместителя: метоксильная группа и атом фтора приводят к увеличению, а аминная и диметиламинная группы — к уменьшению потенциалов окисления α -замещенных нитроксильных радикалов.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Kursakina I.G., Starichenko V.F., Kiriljuk I.A. Electrochemical oxidation of 3-imidazoline, 2H- and 4H-imidazole N-oxides.// International Conference On Nitroxyl Radicals. Novosibirsk.-1989.- P35.

2. Курсакина И.Г., Стариченко В.Ф., Григорьев И.А., Володарский Л.Б. Катион-радикалы 4H-имидазол-N,N-диоксидов.// *Изв. АН СССР. Сер. хим.*-1989.- 12.-С.2878.

3. Курсакина И.Г., Стариченко В.Ф., Григорьев И.А. Электрохимическое окисление 4H-имидазол-N,N-диоксидов.// *Новости электр.*