

*На правах рукописи*



**БУРТАСОВ АЛЕКСЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ**

**ПИРАНИЛЬНЫЕ И ВЕРДАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ:  
СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА**

Специальность 02.00.03 – органическая химия  
(химические науки)

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2004

Работа выполнена на кафедре органической химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева»

**Научный руководитель:** **Танасейчук Борис Сергеевич**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Додонов Виктор Алексеевич**  
доктор химических наук, профессор

**Гринвальд Иосиф Исаевич**  
доктор химических наук

**Ведущая организация:** Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородская государственная медицинская академия министерства здравоохранения»

Защита состоится «28» января 2005 г. в «12» часов на заседании Диссертационного совета Д 212.165.06 по химическим наукам при Нижегородском государственном техническом университете по адресу: 603600, г Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета

Автореферат разослан «24» декабря 2004 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета



Соколова Т.Н.

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

Актуальность проблемы. Одной из основных задач органической химии является изучение взаимосвязи между строением и реакционной способностью органических соединений. Значительное количество органических реакций протекает с участием в качестве промежуточных частиц свободных радикалов, поэтому их изучение весьма важно, в том числе и с практической точки зрения. Стабильные свободные радикалы дают возможность моделирования и изучения таких реакций. В этой связи синтез новых стабильных радикалов и изучение химических свойств уже известных являются весьма актуальными. Разделение свободных стабильных радикалов на электронодонорные, электроноамфотерные и электроноакцепторные позволяет предсказать основные особенности химических свойств и реакционной способности различных классов радикалов.

Целью работы является поиск новых методов генерации короткоживущих радикалов на основе изучения закономерностей одноэлектронного переноса в реакциях 2,4,6-трифенилпиридила и 2,4,6-трифенилвердазила с акцепторами электрона: галогенбензилами, хлорангидридами уксусной и бензойной кислот и (диацетоксииндо)бензолом.

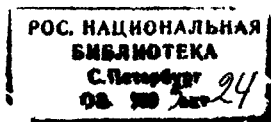
Исследования проводились в соответствии с тематическим планом научно-исследовательской работы № 23/21 (§ 47) "Разработка методов получения функциональных производных ароматических, алифатических, карбо- и гетероциклических соединений" кафедры органической химии Мордовского государственного университета им. Н.П.Огарева и проекта Минобразования № 03.03.01.07 "Разработка методов синтеза полибромароматических соединений на основе функционализации полибромалкилбензолов".

Научная новизна работы состоит в том, что

- осуществлен синтез неопisanного ранее электроноизбыточного 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиридила радикала;
- найдено что реакции одноэлектронного переноса с участием 2,4,6-трифенилпиридила и 2,4,6-трифенилвердазила и акцептора электрона могут служить достаточно простым и удобным способом генерирования короткоживущих ацильных, ацилоксильных и бензильных радикалов;
- показано, что поведение ацилоксильного радикала, генерируемого в реакциях 2,4,6-трифенилпиридила с (диацетоксииндо)бензолом, определяется характером растворителя;
- показано, что реакции 2,4,6-трифенилвердазила с хлорангидридами бензойной и уксусной кислот протекают через стадию одноэлектронного переноса и носят автокаталитический характер.

Практическая ценность работы. Разработан метод синтеза нового стабильного электронодонорного радикала. Предложен простой и удобный метод генерации ацильных и бензильных радикалов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на республиканской



конференции «Роль науки и инноваций в развитии хозяйственного комплекса региона» (Саранск, 2004 г), а также на внутривузовских научных конференциях «XXIX Огаревские чтения» (Саранск, 1999 г), «XXX Огаревские чтения» (Саранск, 2000 г), «XXXII Огаревские чтения» (Саранск, 2002 г), «XXXIII Огаревские чтения» (Саранск, 2003 г) и «VII конференция молодых ученых Мордовского государственного университета» (Саранск, 2002 г).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, изложенных на 132 стр. машинописного текста. Работа содержит 13 рисунков, 7 таблиц, 121 ссылку на публикации зарубежных и отечественных авторов.

### КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

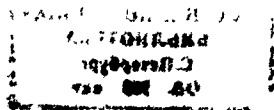
Во введении дано обоснование актуальности рассматриваемой проблемы, сформулирована цель исследования. В литературном обзоре обобщены данные по методам синтеза и химическим свойствам электроноизбыточных радикалов. Далее следуют результаты исследования и их обсуждение. В экспериментальной части описаны методики синтеза веществ и проведения эксперимента.

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основное направление работы посвящено исследованию реакций 2,4,6-трифенилпиранила и 2,4,6-трифенилвердазила с акцепторами электронов с целью нахождения методов генерации свободных алкильных и ацильных радикалов. Выбор объектов исследования связан с тем, что данные радикалы относятся, соответственно, к электронодонорным и электроноамфотерным. Вследствие этого, в результате одноэлектронного переноса в реакциях с акцепторами электронов, они способны превращаться в соответствующие катионы, а электроноакцепторы, вступая в реакции с данными соединениями, должны образовывать реакционноспособные свободные радикалы.

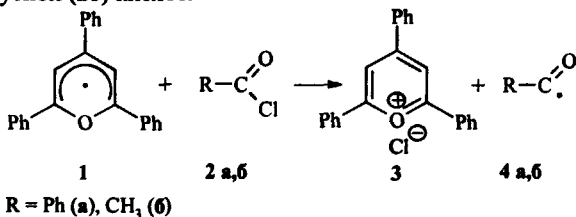
Впервые был синтезирован 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиранил, а также по известным методикам получены 2,4,6-трифенилпиранил и 2,4,6-трифенилвердазил и изучены их реакции. В качестве акцепторов электронов были использованы хлорангидриды бензойной и уксусной кислот, хлористый бензил, 2,3,4,5,6-пентабромбензилбромид и (диэтоксидо)бензол.

Идентификацию и установление структур продуктов реакции проводили при помощи методов газожидкостной и тонкослойной хроматографии, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР и ЭПР спектроскопии, а также элементного анализа. Для описанных ранее соединений проводилось сравнение физико-химических характеристик. Кинетические закономерности реакций исследовались спектрофотометрическим методом.

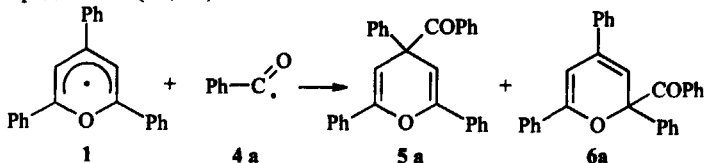


### 1. Реакции 2,4,6-трифенилпиранила с хлорангидридами карбоновых кислот

При изучении восстанавливающей способности 2,4,6-трифенилпиранила в качестве акцепторов электрона нами были использованы хлорангидриды бензойной (2а) и уксусной (2б) кислот.

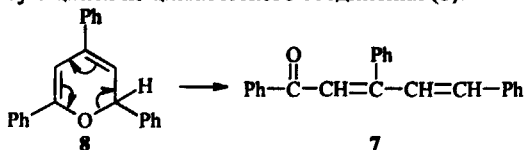


Реакция пиранила (1) с хлористым бензоилом (2а) в бензоле проводилась при температуре кипения растворителя в среде углекислого газа, так как трифенилпиранил легко окисляется кислородом. Были выделены 2,4,6-трифенилпиридийхлорид (3) и бензофенон, являющийся результатом взаимодействия бензоила с бензолом. Кроме того, реакционная смесь содержала бензойную кислоту (продукт окисления бензальдегида) и еще три продукта, два из которых мы на основании ИК и <sup>1</sup>H ЯМР спектров относим к продуктам рекомбинации бензоильного и пиранильного радикалов (5а, 6а).

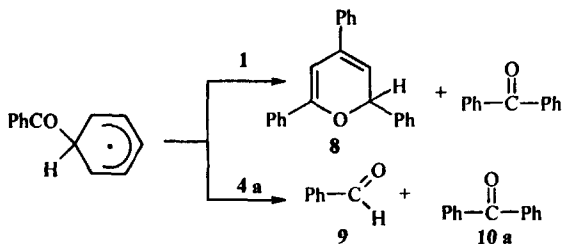


Основным из этих двух продуктов является соединение (6а), так как, судя по литературным данным, в условиях кинетического контроля реакции наиболее реакционноспособным является атом углерода в положении 2 пиранильного кольца.

Среди продуктов реакции был также обнаружен 1,3,5-трифенилпентадиен-2,4-он-1 (7), образующийся из циклического соединения (8).



Образование продукта (8) и бензальдегида является результатом двух конкурирующих реакций:



Аналогичная реакция между 2,4,6-трифенилпиранилом (1) и хлористым бензоилом (2а) была проведена и в пропанол-2. В реакционной среде, наряду с продуктами (3, 5, 6, 7) и (11), которые наблюдались при проведении реакции в бензоле, были обнаружены ацетон и изопропилбензоат. Если изопропилбензоат – продукт бензоилирования пропанола-2, то образование ацетона – результат дегидрирования пропанола-2 бензоильным радикалом.

Продуктов рекомбинации бензоильного радикала с пиранилом в данном случае образуется меньше, по сравнению с реакцией в бензоле. Это можно объяснить тем, что реакция бензоильного радикала с пропанолом-2 (дегидрирование спирта) протекает легче, чем атака бензоильного радикала на бензол и образование бензофенона. Образование бензоильного радикала в реакции пиранила с хлористым бензоилом было подтверждено с помощью ЭПР спектроскопии (акцептированием этого радикала 2,4,6-трибромнитрозобензолом).

Реакция пиранила (1) с хлористым ацетилом, который обладает большими электроноакцепторными свойствами по сравнению с бензоилхлоридом при эквимолекулярном соотношении реагентов в бензоле при 30 – 35°C протекает значительно быстрее, чем с бензоилхлоридом. Основными продуктами реакции являются хлористый пирилий и ацетофенон. Продукты рекомбинации ацетильного радикала с пиранилом были обнаружены в реакционной среде в незначительном количестве. Образование ацетильного радикала было также подтверждено методом ЭПР спектроскопии (акцептированием 2,4,6-трибромнитрозобензолом продукта взаимодействия ацетила с толуолом).

Таблица 1.

Выход продуктов в реакциях пиранила с хлорацетилами,  
моль на 1 моль исходного радикала

Реагент	Растворитель	Соль пирилия	Продукты присоединения	Продукт восстановления	RCOPh	RCOH	Изопропилбензоат
PhCOCl	бензол	0.38	0.10	0.01	0.07	0.15	–
PhCOCl	пропанол-2	0.54	0.08	0.08	–	0.06	0.06
CH <sub>3</sub> COCl	бензол	0.70	0.06	–	0.4	не определялось	–

Согласно полученным результатам реакции 2,4,6-трифенилпиранила с хло-

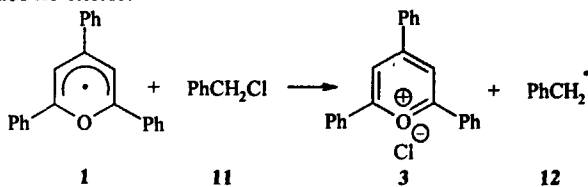
ристым бензоилом и хлористым ацетилом приводят к образованию продуктов взаимодействия ацильных радикалов, как с растворителем, так и с исходным трифенилпиранилом. Большая скорость и высокий выход хлористого пирилия в реакции трифенилпиранила с хлористым ацетилом по сравнению с аналогичной реакцией с хлористым бензоилом, может быть связана с различной реакционной способностью ацилхлоридов. Реакция пиранила с галогенацилами начинается, очевидно, с донорно-акцепторного взаимодействия, где в качестве донора выступает радикал, а в качестве акцептора – ацилхлорид. Внутри данного комплекса происходит перенос электрона с донора на акцептор с образованием хлористого пирилия и ацильного радикала. Большой положительный заряд на данном атоме углерода карбонильной группы у хлористого ацетила способствует образованию более тесного комплекса, в котором одноэлектронный перенос осуществляется быстрее, чем в случае более слабого комплекса пиранил-бензоилхлорид.

Образующиеся ацильные радикалы также отличаются по реакционной способности. Ацетильный радикал, у которого отсутствует возможность делокализации неспаренного электрона, является более реакционноспособным и реагирует с бензолом, образуя ацетофенон. Для него вероятность встречи и взаимодействия с пиранилом невелика. Бензоильный радикал, являясь более стабильным, может просуществовать до встречи с пиранилом и образовать продукты (5а) и (6а).

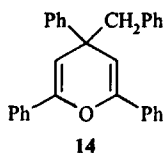
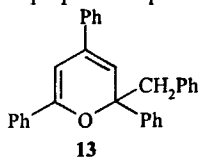
## 2. Реакция 2,4,6-трифенилпиранила с галогенбензилами

В данном случае в качестве акцепторов электрона использовались хлористый бензил и 2,3,4,5,6-пентабромбензилбромид.

Реакция 2,4,6-трифенилпиранила (1) с хлористым бензилом (11) в бензоле проводилась при температуре кипения растворителя в течение ~ 10 ч. Взаимодействие протекает по схеме:



Среди продуктов реакции был обнаружен хлорид 2,4,6-трифенилпирилия (3) и еще 2 вещества (13,14), являющихся продуктами присоединения бензильного радикала (12) к 2,4,6-трифенилпиранилу (1).



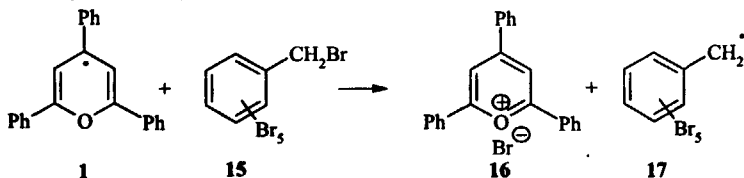
Реакция с использованием в качестве растворителя пропанола-2 проводилась при кипячении реакционной смеси в течение ~ 10 ч. В результате, как и в предыдущем случае, была получена соль 2,4,6-трифенилпирилия (3), вещество (13) и продукт восстановления (7). ГЖХ анализ показал наличие в реакционной смеси толуола и ацетона, образующихся в результате взаимодействия радикала (12) с пропанолом-2.

Следует отметить, что при проведении реакции в пропаноле-2 в реакционной смеси продукты рекомбинации бензильного и пиранильного радикалов находятся в значительно меньших количествах, но существенно возрастает количество продукта восстановления пириила (7). Образование ацетона и толуола свидетельствует о том, что проведение реакции в пропаноле-2, как более полярном растворителе, способствует преимущественному протеканию реакции с промежуточным образованием бензильного радикала, который и дегидрирует пропанол-2 с образованием ацетона.

Обращает на себя внимание тот факт, что реакция трифенилпириила с хлористым бензилом, в отличие от его реакции с хлористым бензоилом, протекает существенно медленнее и требует повышенной температуры. Это возможно только в случае малой концентрации комплекса пириил-хлористый бензил. При этом равновесие образования комплекса сдвинуто в сторону исходных соединений из-за незначительного положительного заряда на бензильном атоме углерода. Реакция одноэлектронного переноса в данном комплексе будет протекать медленно и существование бензильного радикала (12) в каком-либо ощутимом количестве маловероятно. В связи с этим, вероятность образования дифенилэтана (продукта димеризации бензила) значительно меньше, чем вероятность взаимодействия радикала (12) с пириилом.

Реакция трифенилпириила (1) с 2,3,4,5,6-пентабромбензилбромидом (15) проводилась при нагревании в среде пропанола-2 и протекала в течение 15 мин. В результате реакции были получены: 2,3,4,5,6-пентабромтолуол (18), 1,2-ди-(пентабромфенил)этан (19) и два продукта (20, 21), образующихся в результате взаимодействия пентабромбензильного радикала (17) с пириильным (1). Кроме того, в реакционной смеси были обнаружены, 2,4,6-трифенилпирилийбромид (16) и ацетон.

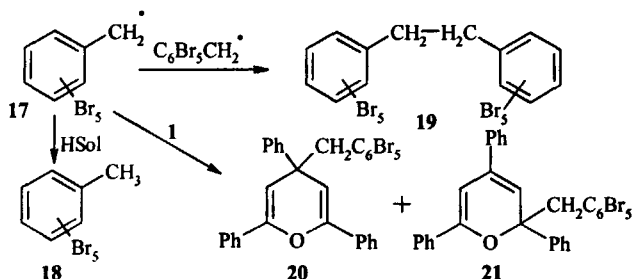
Схему взаимодействия пентабромбензилбромидом с пириилом можно представить следующим образом:



Образующийся радикал (17) в дальнейшем расходуется в нескольких на-



правлениях, взаимодействуя с растворителем, пирином и димеризуясь:



Аналогичная реакция, проведенная в толуоле, протекала за 2 ч. Были получены: трифенилпирилийбромид (23), пентабромтолуол (19) и продукты взаимодействия пентабромбензильного радикала с пирином (21) и (22). Обращает на себя внимание весьма малое количество образовавшегося пирилийбромида и отсутствие продукта димеризации бензильных радикалов. Образование радикала (17) было зафиксировано ЭПР спектрометрически (акцептированием 2,4,6-трибромнитрозобензолом).

Таблица 2.

Выход продуктов в реакциях пирилла с галогенбензилами, моль на 1 моль исходного радикала

Реагент	Растворитель	Соль пирилла	Продукты присоединения	Продукт восстановления	RCH <sub>3</sub>	1,2-Ди(пентабромфенил)этан
PhCH <sub>2</sub> Cl	бензол	0.07	0.24	следы	—	—
PhCH <sub>2</sub> Cl	пропанол-2	0.12	0.08	0.28	0.04	—
C <sub>6</sub> Br <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	толуол	0.28	0.11	—	0.06	—
C <sub>6</sub> Br <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Br	пропанол-2	0.65	0.01	0.21	0.07	0.09

Различия в протекании реакций трифенилпирильного радикала с пентабромбензилбромидом в различных растворителях может быть связано с тем, что образующийся реакционный комплекс (радикал-акцептор электрона), в котором происходит перенос электрона, является более полярным, чем исходные реагенты. В связи с этим он лучше сольватируется более полярным, по сравнению с толуолом, пропанолом-2. Это облегчает одноэлектронный перенос и образование пентабромбензильного радикала и соли пирилла. Следует отметить, что более быстрое и более полное протекание реакций одноэлектронного переноса в спирте, является общим для всех исследованных нами реакций.

Также отметим, что в реакции 2,4,6-трифенилпирилла с хлористым бензоилом и хлористым ацетилом образуются весьма реакционноспособные ацильные радикалы, которые реагируют, в основном, с растворителем. Вместе с тем, эта реакция сопровождается образованием продуктов рекомбинации ацильных радика-

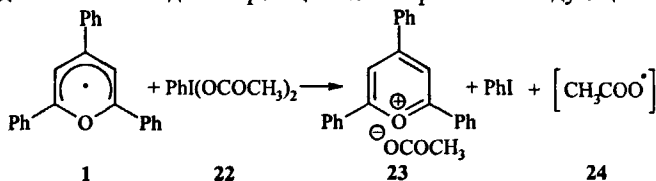
лов с пиранилом. В аналогичной реакции с хлористым бензилом, являющимся значительно более слабым акцептором электронов, образующийся бензильный радикал взаимодействует с пиранильным радикалом. При использовании пропанола-2 наблюдается дегидрирование радикала, но димеризация бензильного радикала не имеет места ни в бензоле, ни в пропаноле-2. При использовании в качестве акцептора электрона 2,3,4,5,6-пентабромбензилбромида, образующийся в результате реакции пентабромбензильный радикал, является более стабильным, по сравнению с бензильным радикалом, а, следовательно, протекает его димеризация.

Таким образом, характер течения изученных реакций определяется как электроноакцепторной способностью реагентов, так и природой используемых растворителей. Повышение электроноакцепторной способности реагентов и полярности растворителей облегчает реакции переноса электрона и образование короткоживущих (ацильных и бензильных) радикалов.

### 3. Реакция 2,4,6-трифенилпиранила с (диацетоксинодо)бензолом

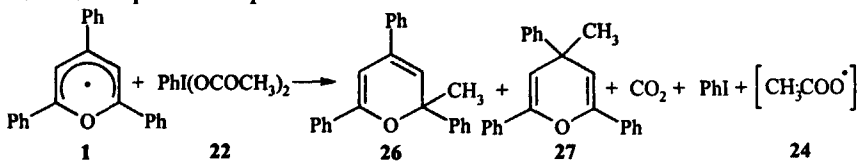
При проведении реакции (диацетоксинодо)бензола (22) с 2,4,6-трифенилпиранилом (1) при умеренном нагревании (35 °С) в течение 2 ч в бензоле, среди продуктов реакции были обнаружены ацетат трифенилпирилия (23) (~ 14 %), толуол, уксусная кислота, иодбензол и ещё два продукта, являющиеся, судя по данным ИК спектров, продуктами присоединения метильного радикала к пиранилу.

Предположительно данная реакция могла протекать следующим образом:



Образующийся ацетоксильный радикал (24), должен декарбоксилироваться с образованием метильного радикала  $\text{CH}_3^\bullet$  (25).

Однако низкий выход ацетата пирилия (23) свидетельствует о том, что основной реакцией, в рамках которой происходит взаимодействия пиранила (1) с (диацетоксинодо)бензолом (22), вероятно, является его индуцированное разложение и метилирование пиранила:



Образование в реакционной смеси толуола и уксусной кислоты может быть как результатом нижеприведенной последовательности реакций:



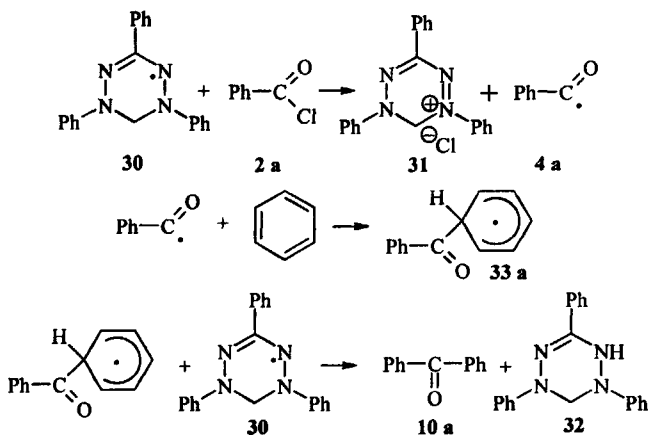
Образующиеся ацетоксильные радикалы взаимодействуют с радикалом (1). Образование метильного радикала в этих реакциях путем акцептирования его 2,4,6-трибромнитрозобензолом не было зафиксировано.

Обобщая результаты взаимодействия 2,4,6-трифенилпиридила с (диацетоксиинодо) бензолом в различных растворителях, можно отметить, что протекание этих реакций в целом аналогично. Образующиеся короткоживущие радикалы главным образом фиксируются исходным стабильным радикалом. Также, при проведении реакции в бензоле, среди продуктов обнаружены толуол и уксусная кислота, образование которых является результатом взаимодействия ацетоксильного радикала с бензолом и дегидрирования образовавшегося промежуточного радикала. Таким образом, часть ацетоксила реагирует не выходя из «клетки» растворителя, а часть способна диффундировать в раствор, хотя возможны и другие пути образования уксусной кислоты. Скорее всего, образование ацетата пиридила в данном случае является результатом побочной реакции пиридила с ацетоксильным радикалом.

#### 4. Реакция 2,4,6-трифенилвердазила с хлорангидридами карбоновых кислот

Нами были изучены реакции 2,4,6-трифенилвердазила с хлористым ацетилом и хлористым бензоилом, которые были использованы в качестве акцепторов электронов. Реакции были проведены в кипящем бензоле или в ацетонитриле.

Завершение реакции контролировали по исчезновению зеленой окраски раствора, характерной для 2,4,6-трифенилвердазила. Среди продуктов реакции были обнаружены: хлорид трифенилвердазилия (31), бензофенон (10а) и лейковердазил (32):



Реакция эквимолекулярных количеств вердазила и хлористого бензоила в ацетонитриле проходит со значительно большей скоростью. При этом выход ка-

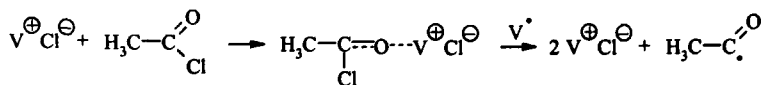
тиона (31) составлял 50 – 60 % от исходного количества радикала. В реакционной массе, наряду с (31), обнаружен лейковердазил и бензойная кислота. Следует отметить, что продуктов разложения вердазила в реакционной среде не обнаружено.

В протонодонорном растворителе, образующийся в реакции бензоильный радикал (2а) в дальнейшем практически не участвует в реакции с вердазилем. Бензойная кислота, образование которой возможно из-за присутствия в растворителе кислорода воздуха, и обуславливает наличие среди продуктов реакции лейковердазила (32).

Основными продуктами реакции вердазила с хлористым ацетилом в ацетонитриле являются вердазилийкатион (31), лейковердазил (32) и уксусная кислота. Продукты разрушения вердазила (формилформазан и др.) обнаружены в следовых количествах. При взаимодействии вердазила с хлористым ацетилом в бензоле образуются ацетофенон и хлористый вердазилий. Наряду с этими ожидаемыми веществами, в реакционной массе были найдены лейковердазил (32) и формилформазан.

Реакция хлористого ацетила с вердазилем в бензоле характеризуется наличием индукционного периода, указывающего на ее автокаталитический характер. Показано, что для полного расщедования трифенилвердазила требуется 1 моль хлористого ацетила на 1 моль радикала. Было установлено, что данная реакция описывается сложным кинетическим уравнением вида  $-dV/dt = k_1[V^+][AcCl] + k_2[V^+][V^+][AcCl]$ .

Первая часть данного уравнения характеризует некаталитический процесс, вторая – каталитический. Из экспериментальных данных были найдены константы реакции:  $k_1 = 0.022 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ,  $k_2 = 1,7 \cdot 10^7 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ . В начальный период времени, когда концентрация катиона еще мала, протекает некаталитический процесс превращения радикала в катион вердазилия. Установлено, что образующийся катион вердазилия ускоряет эту реакцию. Полагаем, что имеет место взаимодействие катиона с реагентом, и, тем самым, усиливаются акцепторные свойства реагента и облегчается одноэлектронный перенос по общей схеме:



При исследовании этой реакции в ацетонитриле показано, что вначале реакция проходит быстро, а затем замедляется. Замена растворителя бензола на ацетонитрил, например, в реакции бензоилхлорида, приводит к другим кинетическим закономерностям: по мере его накопления лейковердазила в реакционной массе реакция замедляется.

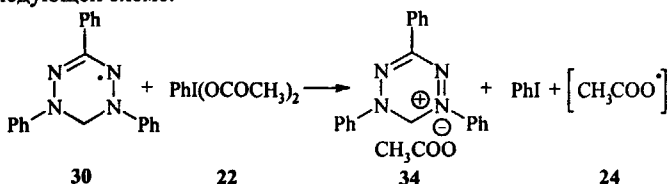
##### 5. Реакция 2,4,6-трифенилвердазила с (диацетоксино)бензолом

Было установлено что скорость реакции вердазила с (диацетоксино-

до)бензолом в ацетонитриле описывается уравнением второго порядка по трифенилвердазилу и первого по (диацетоксиидо)бензолу. Показано, что для полного превращения трифенилвердазила в катион требуется 2 моль (диацетоксиидо)бензола на 1 моль радикала, а для окисления катиона требуется еще 2 моля (диацетоксиидо)бензола.

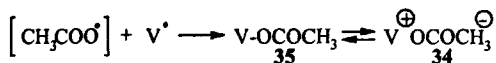
В реакционной смеси по окончании реакции, наряду с формилформазаном и триазолом, были найдены иодбензол и уксусная кислота.

Вероятно, что реакция 2,4,6-трифенилвердазильного радикала (30) с (диацетоксиидо)бензолом (22) будет протекать либо с образованием соли вердазилия (34) по следующей схеме:



либо на первой стадии реакции происходит образование комплекса вердазил-(диацетокксиидо)бензол, а на второй - индуцированное разложение этого комплекса с образованием катиона вердазилия и ацетоксильного радикала. Косвенно вторая схема подтверждается кинетическими исследованиями, в соответствии с которыми реакция имеет второй порядок по трифенилвердазилу и первый по (диацетоксиидо)бензолу.

Ацетоксильный радикал, не выходя из клетки растворителя, может реагировать по нескольким направлениям: с вердазилем с образованием ацетатоксивердазила (35) или соли вердазилия (34), либо - с растворителем или с ацетатом вердазилия, образуя формилформазан.



Образование в данной реакции катиона вердазилия или ацетатоксивердазила, на наш взгляд, определяется полярностью среды. В случае ацетонитрила образуется катион (34), а в бензоле, скорее всего, образуется ацетатоксипроизводное (35).

Образующаяся в этих реакциях уксусная кислота может далее реагировать с вердазилем, образуя катион и лейковердазил, способный окисляться далее до катиона. Такого типа реакции окисления вердазильного радикала, сопровождающиеся, наряду с образованием катиона, лейкооснования (лейковердазила), возможны только в случае полярных растворителей.

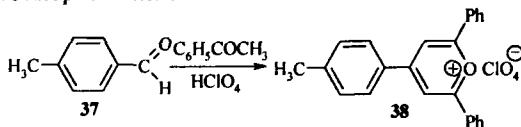
Катион (34), образовавшийся в ходе реакции, претерпевает дальнейшее окисление (диацетоксиидо)бензолом. В этом случае реакция исчезновения катиона также подчиняется уравнению второго порядка по катиону и первого по (диацетоксиидо)бензолу.

При проведении реакции 2,4,6-трифенилвердазила с (диацетоксиидо)бензолом в бензоле, образования 2,4,6-трифенилвердазильного катиона не наблюдается. Было установлено, что реакция в бензоле, в отличие от ацетонитрила, имеет нулевой порядок по 2,4,6-трифенилвердазилу и второй порядок по (диацетоксиидо)бензолу. Полное окисление вердазила наблюдается при соотношении радикала и (диацетоксиидо)бензола 1:2. Качественный состав реакционной смеси по окончании реакции идентичен продуктам окисления вердазила в ацетонитриле.

## 6. Синтез 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиридила

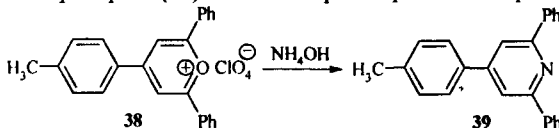
Синтез 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиридила (36) был осуществлен по схеме, включающей восемь основных реакций.

1. Конденсация *n*-метилбензальдегида (37) с ацетофеноном в кипящем толуоле в присутствии 72 % хлорной кислоты



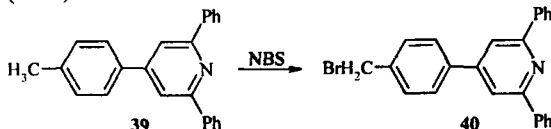
Перхлорат 2,6-дифенил-4-(*n*-толил)пирилия (38) был выделен после осаждения этоксиэтаном и перекристаллизации из уксусной кислоты с выходом 16.3 %

2. Аминирование перхлората (38) в кипящем растворе 25 % гидроксида аммония.



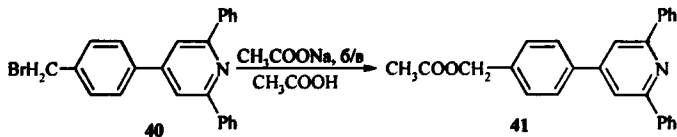
Выход 2,6-дифенил-4-(*n*-толил)пиридина (39) после перекристаллизации из пропанола-2 составляет 78.8 %.

3. Радикальное бромирование 2,6-дифенил-4-(*n*-толил)пиридина (39) *N*-бромсукцинимидом (NBS).



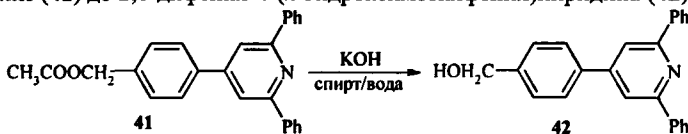
Реакцию осуществляют в сухом четыреххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила. Выпавшие кристаллы 2,6-дифенил-4-(*n*-бромметилфенил)пиридина (40) (выход 95.0 %) были очищены хроматографически на силикагеле (элюент –  $\text{CCl}_4$ ).

4. Ацетилирование в боковой цепи (промежуточная стадия для замещения брома на гидроксигруппу).



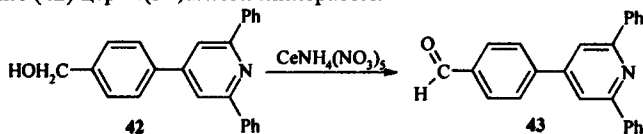
Реакция проведена с использованием безводного ацетата натрия в ледяной уксусной кислоте. После нейтрализации реакционной смеси 10 % раствором карбоната натрия, выпавший осадок 2,6-дифенил-4-(*n*-ацетоксиметилфенил)пиридина (41) очищали с помощью хроматографии на силикагеле (элюент – этилацетат). Выход 82.0 %.

5. Гидролиз (41) до 2,6-дифенил-4-(*n*-гидроксиметилфенил)пиридина (42).



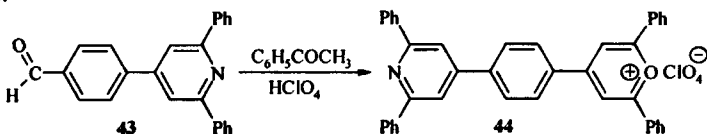
Осадок (42) очищали хроматографией на силикагеле (элюент – бензол), выход 87.8 %.

6. Окисление (42) церий(IV)аммонийнитратом.



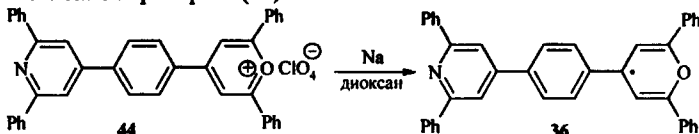
Полученный 2,6-дифенил-4-(*n*-формилфенил)пиридин (43) очищали на силикагеле (элюент – хлороформ), выход 78.2 %.

7. Конденсация (43) с ацетофеноном в присутствии хлорной кислоты в кипящем толуоле.



Образующийся после добавления этоксиэтана желтый осадок перхлората 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пирилия (44) был перекристаллизован из уксусной кислоты. Выход 80.0 %

8. Восстановление перхлората (44).





Осуществлялось металлическим натрием или амальгамой натрия в сухом диоксане в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Раствор 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиранила (36) в диоксане имеет карминово-красный цвет устойчивый в инертной атмосфере. ЭПР спектр радикала (36) представляет собой синглет.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые осуществлен синтез стабильного радикала – 2,6-дифенил-4-[*n*-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиранила, который по сравнению с 2,4,6-трифенилпиранилом характеризуется повышенной степенью сопряжения.

2. Впервые установлено, что реакции 2,4,6-трифенилпиранильного радикала с ацетил- и бензоилхлоридами в бензоле и пропанол-2 приводят к образованию ацильных радикалов. Реакция является удобным методом генерации ацильных радикалов.

3. Найдено, что реакции 2,4,6-трифенилпиранила с хлористыми бензилом и пентабромбензилбромидом в бензоле, толуоле и пропанол-2 протекают с образованием бензильных радикалов.

4. Показано, что скорость реакции одноэлектронного переноса в системах, где донором электронов является 2,4,6-трифенилпиранил, а акцептором – галогенацилы и галогенбензилы, увеличивается при переходе от бензола к полярным протондонорным растворителям (метанол, пропанол-2).

5. При реакции трифенилпиранила с (диацетоксио)бензолом генерируются ацилоксильные радикалы, поведение которых определяется протондонорной способностью растворителя.

6. Показано, что реакции 2,4,6-трифенилверазильного радикала с хлорангидридами бензойной и уксусной кислот приводят к образованию ацильных радикалов. Реакция является автокаталитической и протекает одновременно по двум каналам – каталитическому и некаталитическому.

7. Установлено, что образовавшийся в реакции трифенилвердазила с (диацетоксио)бензолом ацетоксильный радикал участвует в окислении исходного донора электронов. Кинетические закономерности данной реакции определяются природой растворителя: в бензоле скорость процесса описывается уравнением реакции второго порядка по (диацетоксио)бензолу и нулевого порядка по вердазилу, в ацетонитриле – уравнением реакции первого порядка по (диацетоксио)бензолу и второго по вердазилу.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. **Танасейчук Б.С., Пряничникова М.К., Буртасов А.А., Сысманов В.В.** Свободные радикалы. XXVII. Синтез 2,6-дифенил-4-[л-(2,6-дифенилпиридинил-4)фенил]пиририла // ЖОРХ. – 2002. – Т. 38, Вып. 6. – С. 872 – 874.

2. **Буртасов А.А., Мишуняяева А.Н., Пряничникова М.К., Шишкин В.Н., Танасейчук Б.С.** О реакции 2,3,4,5,6-пентабромбензилбромида с 2,4,6-трифенилпиририлом // ЖОХ. – 2004. – Т. 74, Вып. 9. – С. 1510 – 1512.

3. **Буртасов А.А., Танасейчук Б.С.** Взаимодействие 2,4,6-трифенилпиририльного радикала с хлористым бензоилом // Технические и естественные науки: проблемы, теория, практика. Межвузовский сборник научных трудов. Вып. I. Саранск: СВМО. 2000. С. 126 – 127.

4. **Буртасов А.А., Мишуняяева А.Н., Пряничникова М.К., Танасейчук Б.С.** О реакции 2,3,4,5,6-пентабромбензилбромида с 2,4,6-трифенилпиририлом // Материалы научной конференции «XXX. Огаревские чтения» (естественные и технические науки) 4 – 7 декабря 2001 г. Саранск: Изд. Морд. ун-та. 2001. С. 356 – 359

5. **Танасейчук Б.С., Буртасов А.А., Бузулуков В.И.** Реакция 2,4,6-трифенилвердазила с (диацетоксиидо)бензолом // Наука и инновации в Республике Мордовия: Материалы III республиканской научно-практической конференции «Роль науки и инноваций в развитии хозяйственного комплекса региона». Часть II. Естественные науки. Саранск, 25-26 декабря 2003 г. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та. 2004. С. 234 – 238.

6. **Танасейчук Б.С., Буртасов А.А., Бузулуков В.И.** 2,4,6-Трифенилвердазил как донор электронов в реакции с хлористым ацетилом // Наука и инновации в Республике Мордовия: Материалы III республиканской научно-практической конференции «Роль науки и инноваций в развитии хозяйственного комплекса региона». Часть II. Естественные науки. Саранск, 25-26 декабря 2003 г. Саранск: Изд-во Мордовского ун-та. 2004. С. 243 – 245.

7. **Танасейчук Б.С., Буртасов А.А., Пряничникова М.К., Санаева Э.П.** Реакция 2,4,6-трифенилпиририла с хлорангидридами бензойной и уксусной кислот // Естественно-технические исследования: теория, методы, практика. Межвузовский сборник научных трудов. Вып. IV. Саранск: Ковьылкинская типография, 2004. С. 71 – 76.

Подписано в печать 20.12.04. Объем 1,0 п. л. Тираж 100 экз.  
Заказ № 2466.

Типография Издательства Мордовского университета  
430000, г. Саранск, ул. Советская, 24

**Р- -590**

РНБ Русский фонд

2005-4

26666