

А. И. Фоменко, В. Н. Стороженко, С. Г. Стороженко,
А. О. Маняшин, Н. Т. Берберова, О. Ю. Охлобыстин

О МЕХАНИЗМЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ В СОЛЯХ ГАЛОГЕНПИРИЛИЯ
И ГАЛОГЕНБЕНЗОПИРИЛИЯ

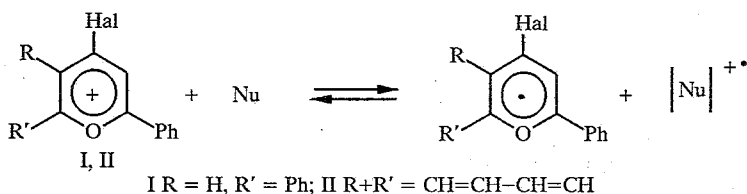
Изучено электрохимическое поведение перхлоратов 4-хлор-2,6-дифенилпирилия и 4-хлор(бром) флавилия, а также их взаимодействие с нуклеофилом. Показано, что нуклеофильное замещение в этих соединениях протекает через стадию образования комплекса с переносом заряда, который переходит в ион-радикальную пару в результате переноса одного электрона. Гетеролитический разрыв связи C—Hal происходит на стадии радикала или аддукта соли замещенного пирилия (флавилия) и нуклеофила.

Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ароматических соединениях являются ключевыми в органической химии и вследствие этого механизмы их достаточно хорошо изучены. Классической стала схема электрофильного замещения, включающая последовательное образование π, σ -комплексов. Вместе с тем появляются теоретические и экспериментальные данные, указывающие на более сложный характер этого процесса. Так, расчеты возможности еще одной стадии — переноса электрона, предшествующей образованию σ -комплекса [1], были подтверждены почти 40 лет спустя [2]. Указанная стадия в реакциях нитрования экспериментально зафиксирована для ряда ароматических соединений (например, нафталина), а также гетероциклических субстратов (бензодиоксина и феноксазина) [3, 4].

Механизм реакций нуклеофильного замещения в ароматических соединениях с позиций одноэлектронного переноса рассматривается лишь в единичных работах [5, 6]. Возможно, это связано с меньшей изученностью указанного процесса для ароматических соединений по сравнению с электрофильным замещением. В химии гетероциклических соединений реакции нуклеофильного замещения достаточно распространены и приводят к интересным результатам, но, к сожалению, механизм их также мало изучен. Удобным объектом для изучения механизма подобных реакций является взаимодействие галогензамещенных солей пирилия и флавилия с различными нуклеофилами.

Выбор указанных моделей неслучаен. Достаточно хорошо изучен процесс восстановления катионов пирилия физико-химическими методами и препаративно [6—9]. На препаративном уровне нуклеофильное замещение рассмотрено как для γ -незамещенных, так для γ -галогензамещенных катионов пирилия [10—12]. При этом авторы полагали, что в первом случае реакция пирирования идет через стадию образования 4Н-пирана с последующим отщеплением гидрид-иона. Считая доказанным тот факт, что реакции «формально гидридного отщепления» представляют собой одноэлектронный процесс [13], можно предположить, что аналогичный процесс имеет место и в реакции пирирования (а возможно, и гетарилирования).

В общем виде для галогензамещенных производных пирилия (I) и флавилия (II) его можно представить следующей схемой:



Для решения вопроса о механизме разрыва связи C—Hal нами были синтезированы перхлораты 2,6-дифенил-4-хлорпирилия, 4-хлор- и 4-бром-флавилия и проведено их электрохимическое восстановление (табл. 1). Для образующегося радикала возможны два пути дальнейшего превращения — гомолитический (а) и гетеролитический (б).

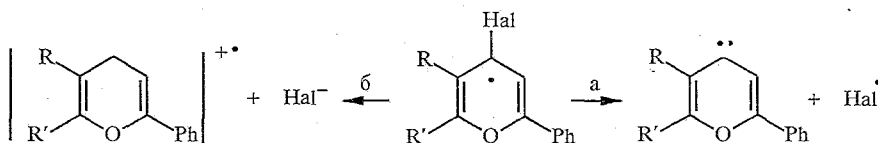
Таблица 1

Электрохимические характеристики модельных соединений*

| Соединение | Первичные | | Вторичные | | | $I_{па} / I_{пк}$ |
|--|---------------|----------------|---------------|----------------|-----------------|-------------------|
| | $E'_{пк}$, В | $E''_{пк}$, В | $E'_{па}$, В | $E''_{па}$, В | $E'''_{па}$, В | |
| Перхлорат 2,6-дифенил-4-хлорпирилия | -0,2 | -1,1 | — | — | 1,4 | 0,8 |
| Перхлорат 4-хлорфлавилия | -0,2 | -0,96 | -0,60 | 0,05 | 1,0 | 0,8 |
| Перхлорат 4-бромфлавилия | -0,1 | -0,85 | -0,05 | 0,80 | 1,1 | 0,9 |

* $E_{пк}$, $E_{па}$ — потенциалы восстановления и окисления на платиновом электроде относительно насыщенного хлорсеребряного электрода в ацетонитриле, рабочий раствор с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, скорость развертки потенциала 0,5 В/с.

В случае гомолиза связи C—Hal можно ожидать образования пиранильного (флаванильного) бирадикала и радикала Hal \cdot :



При гетеролитическом разрыве связи C—Hal может образоваться пиранильный (флаванильный) катион-радикал и анион Hal $^-$.

Из данных табл. 1 видно, что дифенилхлорпирилиевый катион при восстановлении образует нестабильный радикал (при скорости развертки потенциала 0,5 В/с отсутствует анодный пик), хлор- и бромзамещенные флавилиевые катионы на первой стадии восстановления образуют более стабильные радикалы за счет делокализации неспаренного электрона по конденсированной ароматической системе. На вторичных ветвях циклических вольтамперограмм для всех исследуемых катионов наблюдаются пики окисления галогенид-анионов (Cl $^-$ и Br $^-$) [14], идентифицированных по поведению добавок хлорида и бромиды тетрабутиламмония. Следовательно, восстановление галогензамещенных пирилиевых и флавилиевых катионов приводит к фрагментации образующихся галогензамещенных пиранильных и флавилиевых катионов с отщеплением галогенид-аниона.

Для рассмотрения механизма реальной химической реакции нуклеофильного замещения в качестве нуклеофильного реагента был использован N,N-диметиланилин. Электрохимическим методом с применением циклической вольтамперограммы изучены стехиометрия и кинетика этого процесса. Выяснилось, что субстрат и реагент реагируют в соотношении 1 : 1, что еще раз подтверждает отщепление галогена в виде аниона от пиранильного радикала. При отщеплении галогена в виде радикала (Hal \cdot) стехиометрическое соотношение субстрат : реагент должно быть 1 : 2. Все рассмотренные реакции описываются кинетическими уравнениями второго порядка (первый по каждому из реагентов).

На скорость взаимодействия галогензамещенных пирилевых и флавилиевых катионов влияет природа галогена и наличие конденсированного бензольного кольца (табл. 2). Легче всего нуклеофильное замещение

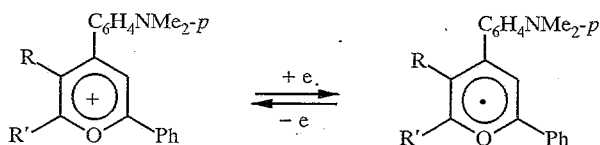
Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические, кинетические и электрохимические данные взаимодействия галогензамещенных катионов с N,N-диметиланилином (1 : 1)*

| Катион | λ_0 , нм | λ_1 , нм | λ_2 , нм | $-E_{ПК}$, В | k , л/моль·с |
|---------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|----------------|
| 2,6-Дифенил-4-хлорпирилий | 290 | 370 | 530 | 0,6 | 0,2 |
| 4-Хлорфлавилий | 300 | 350 | 580 | 0,46 | 0,55 |
| 4-Бромфлавилий | 300 | 350 | 580 | 0,46 | 3,1 |

* λ_0 — для исходного субстрата, λ_1, λ_2 — для продуктов.

протекает с перхлоратом 4-бромфлавилия. Для идентификации конечного продукта нуклеофильного замещения нами был синтезирован перхлорат 4-(N,N-диметиламинофенил)-2,6-дифенилпирилия по методу, описанному в работе [12]. Эта соль была использована как эталонное соединение при электрохимическом проведении реакции между перхлоратом 4-хлор-2,6-дифенилпирилия и N,N-диметиланилином. Взаимодействие модельных катионов с N,N-диметиланилином приводит к продуктам нуклеофильного замещения в исходных солях, которые способны к обратимому присоединению одного электрона, приводящему к образованию стабильных радикалов:

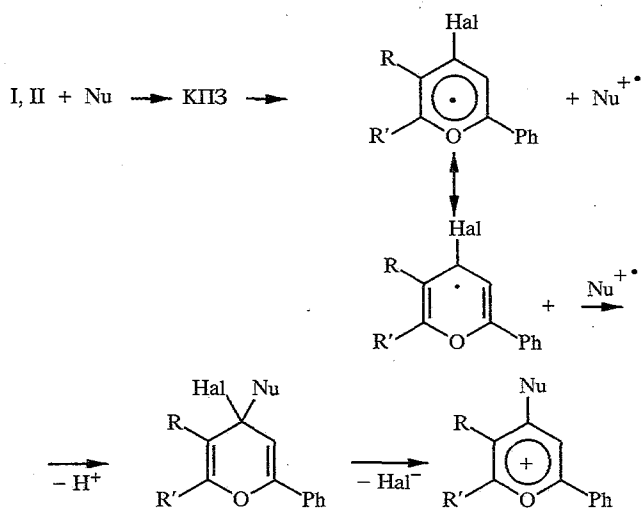


Наличие стадии одноэлектронного переноса в нуклеофильном замещении в галогензамещенных пирилевых катионах подтверждается методом ЭПР (рисунок). При растворении хлорфлавилиевой соли в диметиланилине при 77 К наблюдается суперпозиция спектров радикала хлорфлавилия и катион-радикала диметиланилина*.

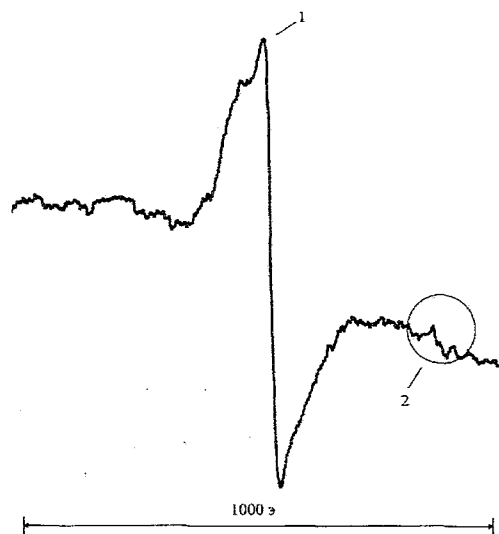
Образованию ион-радикальной пары предшествует возникновение комплекса с переносом заряда (КПЗ), зафиксированного спектрофотометрически (табл. 2, значения λ_1).

Полученные данные позволяют описать нуклеофильное замещение галогена в катионах I и II следующей схемой:

* Эксперимент с использованием ЭПР проведен А. И. Прокофьевым (ИНЭОС АН).



Таким образом, мы полагаем, что нуклеофильное замещение в галогензамещенных пирилевых и флавилиевых солях идет через стадию образования комплекса с переносом заряда, который переходит в ион-радикальную пару в результате переноса одного электрона. Гетеролитический разрыв связи C—Hal происходит на стадии радикала или аддукта реакции солей пиридия и нуклеофила.



Суперпозиция спектров ЭПР радикала галогенфлавилия и катион-радикала диметиланилина при 77 К: 1 — катион-радикал диметиланилина; 2 — радикал хлорфлавилия

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения серии электрохимических экспериментов была использована электрохимическая система с программным обеспечением (потенциостат Пи-50, программатор ПР-8). Расчет электронов, зафиксированных в результате экспериментов, проводили по стандартному веществу (ферроцену).

Для снятия циклических вольтамперограмм использовали трехэлектродную ячейку с рабочим объемом 3 мл, сопряженную с потенциостатом. В качестве рабочего электрода использовали платиновый электрод площадью $3,14 \text{ мм}^2$. Электрод сравнения — хлорсеребряный насыщенный с водонепроницаемой диафрагмой. Вспомогательный электрод — платина. В качестве фоновой соли использовали перхлорат тетрабутиламмония Bu_4NClO_4 (0,1 моль/л), дважды перекристаллизованный из смеси ацетилацетон—пентан с последующим высушиванием при 100°C в вакуумном шкафу в течение 48 ч. Ацетонитрил очищали по описанной методике [13]. Деаэрирование осуществляли аргоном. Электронные спектры поглощения снимали с помощью спектрофотометра СФ-46. Диапазон длин волн 200...750 нм с интервалом 10 нм. Толщина поглощающего слоя 10 мм. Раствор сравнения — ацетонитрил. Рабочий раствор $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре Varian E-12A.

Перхлорат 2,6-дифенил-4-хлорпирилия синтезирован из 2,6-дифенил- γ -пиранона и PCl_5 по методу, описанному в работе [15]. Перхлорат 4-(N,N-диметиламинофенил)-2,6-дифенилпирилия синтезирован из перхлората 2,6-дифенил-4-хлорпирилия и N,N-диметиланилина по извешной методике [12].

Перхлораты 4-хлор- и 4-бромфлавилия получены из флавона и PCl_5 или PBr_5 соответственно как описано ранее [15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 95-03-08169 а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagakura S., Tanaka J. // J. Chem. Phys. — 1954. — Vol. 22. — P. 563.
2. Морковник А. С., Добава Н. М., Панов В. Б., Охлобыстин О. Ю. // ДАН. — 1980. — Т. 251. — С. 125.
3. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю., Белинский Е. Ю. // ЖОрХ. — 1979. — Т. 15. — С. 1565.
4. Морковник А. С. // ЖОХ. — 1982. — Т. 52. — С. 1877.
5. Морковник А. С. // Успехи химии. — 1988. — Т. 57. — С. 254.
6. Охлобыстин О. Ю., Билевич К. А., Раджабов Н. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 8. — С. 1811.
7. Полякова Л. А., Билевич К. А., Бубнов Н. Н., Дорофеев Г. Н., Охлобыстин О. Ю. // ДАН. — 1973. — Т. 212. — С. 370.
8. Берберова Н. Т. Дис.... канд. хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1980. — С. 10.
9. Нехорошев М. В. Дис.... канд. хим. наук. — Донецк, 1975. — 122 с.
10. Кривун С. В. // ДАН. — 1968. — Т. 180. — С. 615.
11. Кривун С. В. // ХГС. — 1970. — № 5. — С. 716.
12. Кривун С. В., Баранов С. Н., Буряк А. И. // ХГС. — 1971. — № 10. — С. 1320.
13. Берберова Н. Т. Дис.... д-ра хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1991. — 326 с.
14. Манн Ч. Ч., Барнес К. // Электрохимические реакции в неводных средах. — М.: Химия, 1974. — С. 445.
15. А. с. 268437 / Кривун С. В. // Б. И. — 1970. — № 14.