

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Одной из актуальных в современной физической органической химии является проблема управления радикальными реакциями. Ее решение позволит расширить возможности тонкого органического синтеза, найти новые подходы к получению требуемых соединений и в ряде случаев разработать альтернативные существующим экологически более чистые ресурсосберегающие технологии.

Одним из ярких примеров, демонстрирующих потенциальные синтетические возможности радикальных реакций, является процесс катион-радикального аминирования ароматических субстратов с помощью системы $M^{n+} - Alk_2NCl$, где M^{n+} - ион переходного металла, одноэлектронный восстановитель. На сегодняшний день катион-радикальный синтез третичных аминов в сернокислых средах составляет достойную конкуренцию традиционным методам функционализации ароматических соединений.

В ряде случаев синтетическая значимость процессов с участием радикальных интермедиатов может быть повышена за счет привлечения возможностей электрохимии. Так, например, в отличие от химического электрохимический вариант катион-радикального аминирования позволяет влиять на процесс замещения через скорость катодного генерирования M^{n+} , а также с большей эффективностью использовать гидроксилламин в качестве источника аминорадикалов. Электрохимическое аминирование с помощью NH_2OH и медиаторной системы $Ti(IV)/Ti(III)$ предоставляет принципиальную возможность синтеза первичных как моно-, так и диаминосоединений в одну технологическую стадию.

Принимая во внимание вышесказанное и учитывая, что на сегодняшний день процесс катодно иницируемого аминирования изучен далеко не полно, представляется целесообразным развитие исследований, направленных на уточнение деталей его механизма и получение более обстоятельной информации о влиянии экспериментальных условий на степень замещения, выход и изомерное распределение ароматических аминосоединений.

Цель настоящей работы заключалась в определении состава и устойчивости комплексов $Ti(IV)$, участвующих в процессе электрохимического аминирования, в установлении взаимосвязи между природой этих комплексов, редокс-свойствами медиаторной системы $Ti(IV)/Ti(III)$ и эффективностью замещения, а также в оценке возможности высокоселективного введения аминогруппы в ароматическое кольцо замещенного моноаминосоединения и синтеза моноаминов в водно-органических растворах разбавленной серной кислоты.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- определены состав и долевое распределение комплексов титана(IV) в водных сернокислых электролитах, используемых в электрохимическом варианте катион-радикального аминирования ароматических соединений;
- установлены электрохимически активные комплексы $Ti(IV)$ и те из них, которые принимают непосредственное участие в цепных процессах не прямой катодной функционализации ароматических субстратов;