

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ 4-ЗАМЕЩЁННЫХ АНИЛИНОВ В ФОТОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ 2-АРИЛАМИНО-3*H*-АЗЕПИНОВ

Покровская А.В., Баймак А.А., Стульников Д.В., Будруев А.В.

Нижегородский государственный университет
603022, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23

Фотохимическая трансформация арилазидов в азепины представляет собой перспективный метод конструирования семичленных азотсодержащих гетероциклов, осуществляемый в мягких условиях и отвечающий принципам «зелёной химии». Реакция протекает через образование синглетного нитрена и промежуточного 1,2-дидегидроазепина, приводя к формированию азепинового цикла в одну стадию. Однако влияние электронной природы нуклеофильного реагента на эффективность образования азепинов остаётся недостаточно изученным. Настоящая работа посвящена установлению корреляции между электронными характеристиками *para*-заместителя анилина и выходом 2-ариламино-3*H*-азепинов, образующихся при фотоинициированном взаимодействии фенилазида с рядом *para*-замещённых анилинов (см. схему).

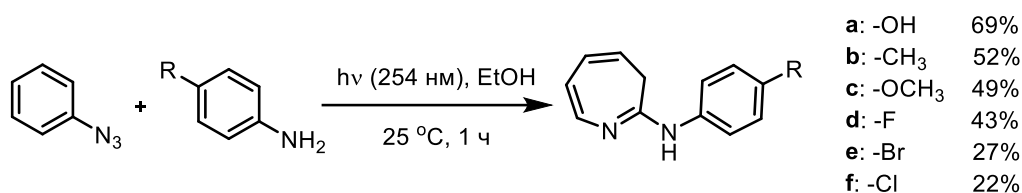


Схема синтеза 2-ариламино-3*H*-азепинов

Выходы целевых азепинов закономерно возрастают с усилением электронодонорного характера заместителей: Cl (22%) < Br (27%) < F (43%) < OCH₃ (49%) < CH₃ (52%) < OH (69%). Понижение выходов для хлор- и броманилинов сопровождается образованием незамещённого 2-анилино-3*H*-азепина (12% и 8% соответственно) вследствие конкурирующего фотохимического дегалогенирования.

Наблюдаемая зависимость согласуется с механизмом реакции, ключевой стадией которого является нуклеофильная атака амина на электрофильный атом С2 1,2-дидегидроазепина. Электронодонорные заместители повышают нуклеофильность атома азота анилина и тем самым ускоряют лимитирующую стадию. В случае галогенанилинов конкурирующее фотодегалогенирование снижает эффективную концентрацию нуклеофила, что приводит к уменьшению выхода целевого продукта и частичному образованию незамещённого азепина. Небольшое отклонение выходов метокси- и метилазепинов от ожидаемой последовательности может быть связано с конкурирующим влиянием мезомерного и индуктивного эффектов метокси-группы на нуклеофильность атома азота.