

3. J. Oni, T. Nyokong// *Analytica Chimica Acta*. V. 434. 2001. P. 9.
4. J. Wang, P. Tuzhi// *Analytical Chemistry*. V. 58. 1986. P. 3257.
5. T. Selvaraju, R. Ramaraj// *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 33. 2003. P. 759.
6. Y. Chen, J. Yuan, X. Wang, Ch. Tian// *Analytical Science*. V. 20. 2004. P. 1725.
7. H. Zhao, Y. Zhang, Zh. Yuan// *Analytica Chimica Acta*. V. 454. 2002. P. 75.
8. Z. Liu, S. Huang, D. Jiang, B. Liu, J. Kong// *Analytical Letters*. V. 37. 2004. P. 2283.
9. J.M. Elliott, L.M. Cabuche, P.N. Bartlett// *Analytical Chemistry*. V. 73. 2001. P. 2855.
10. T. Komura, Y. Funahasi, T. Yamaguti, K. Takahasi// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. V. 446. 1998. P. 113.
11. J.W. Mo, B. Ogorevc// *Analytical Chemistry*. V. 73. 2001. P. 1196.
12. S.M. Golabi, A. Nozard// *Journal of Electroanalytical Chemistry*. V. 521. 2002. P. 161.

УДК 542.943

А.М. Егоров, С.А. Матюхова\*, Е.А. Дашкова.

Тульский государственный университет, Тула, Россия

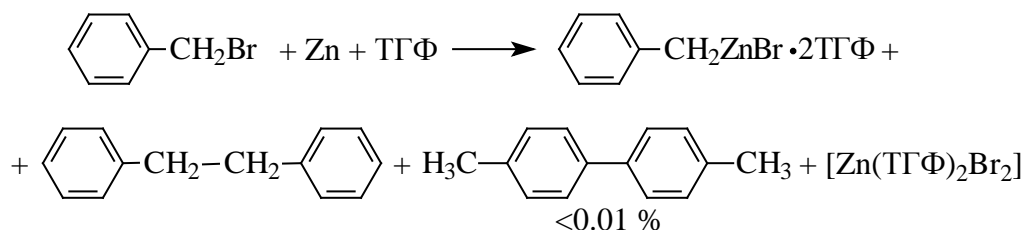
\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

## РЕАКЦИЯ БЕНЗИЛБРОМИДА С ЦИНКОМ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

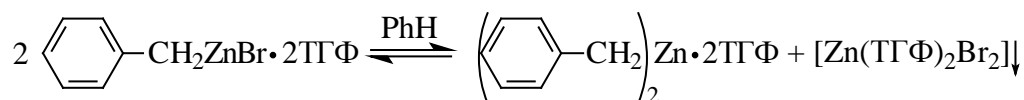
The reaction of zinc with benzyl bromide in tetrahydrofuran was studied. It was found that reaction occurs according radical mechanism to form the benzyl radicals. The mechanism of reaction is suggested.

Исследована реакция бензилбромидом с цинком в ТГФ. Было показано, что реакция осуществляется с по радикальному механизму с образованием бензильного радикала. Предложен механизм реакции.

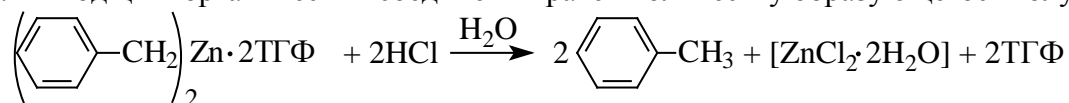
Цинк быстро реагирует с бензилбромидом в ТГФ (тетрагидрофуране) в инертной атмосфере, при этом образуются комплексные соединения Zn (II), цинкорганические соединения, а также 1,2-дифенилэтан и следовые количества (<0.01%) 4,4'-дитолила:



При добавлении бензола к реакционной смеси в растворе образуются белые кристаллы комплексных соединений Zn (II) (~51 %), а также диалкилцинк:

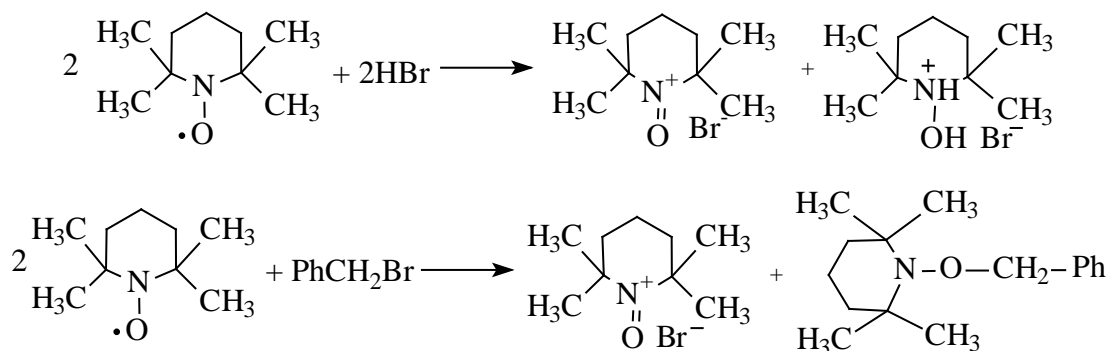


После отделения  $[\text{Zn}(\text{ТГФ})_2\text{Br}_2]$  реакционные смеси обрабатывали 20% HCl в H<sub>2</sub>O. Выход цинкорганических соединений равен количеству образующегося толуола:

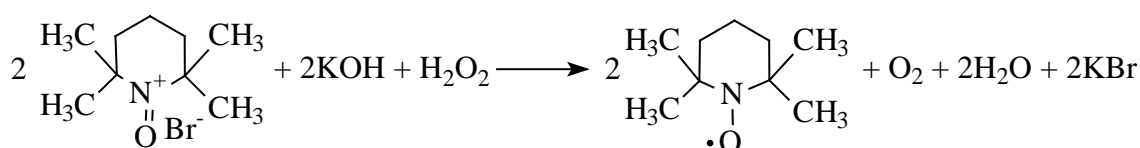


Анализ газовой фазы показал, что водород и его дейтероаналоги при этом не образуются. В водных растворах методом ионной хроматографии были обнаружены катионы Zn<sup>2+</sup> и анионы Cl<sup>-</sup>, соотношение которых соответствует формуле ZnCl<sub>2</sub>. Выпариванием были получены бесцветные кристаллы ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. Наличие в реакционных



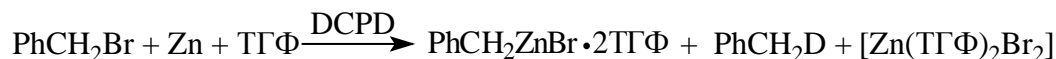


При этом соль  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ || \quad | \\ \text{N}^+ \quad \text{O} \quad \text{Br}^- \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$  восстанавливается пероксидом водорода в щелочной среде до ТМПО [8]:



Обработка реакционных смесей пероксидом водорода в щелочной среде [5,8] не привела к восстановлению сигнала ЭПР, что свидетельствует о наличии радикальных интермедиатов в растворе [8].

В качестве химической ловушки бензильного радикала мы применили дициклогексилдейтерофосфин (DCPD), который хорошо зарекомендовал себя ранее. Перемешивание порошка цинка или цинкорганических соединений с раствором DCPD показало, что цинк и бензилцинкбромид не реагируют с выбранной ловушкой.



Наличие в реакционных смесях  $\alpha$ -дейтеротолуола может быть связано только с наличием бензильных радикалов в растворе. Бензильные радикалы, которые покидают поверхность цинка, улавливаются DCPD. Таким образом, рекомбинация и изомеризация бензильных радикалов в растворе приводит к образованию 1,2-дифенилэтана. Тем не менее количество обнаруженного  $\alpha$ -дейтеротолуола превышает количество выделенного 1,2-дифенилэтана. Это означает, что, по крайней мере, 52 % бензилцинкбромид образуется в результате реакции  $\cdot\text{ZnBr}$  с бензильным радикалом, который вышел в раствор и вернулся на поверхность цинка.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ, "Фундаментальные исследования высшей школы в области естественных и гуманитарных наук. Университеты России" грант № УР.05.01.012 и Федерального агентства по образованию «Развитие научного потенциала высшей школы. Фундаментальные исследования. Университеты России» грант № УР.05.01.419.

#### Список литературы

1. Багдасарьян Х.С., Кирюхина Ю.И., Синицина З.А. //Хим. физика. – 1982. – N12. – С. 1666-1673.
2. Burwell R.L., Shields A.D. Hart H. //J. Am. Chem. Soc. –1954. – V.76. – N3. – P.908-909.
3. Giondo G.M., Gregorio F.D., Palladino N. Marconi W. // Tetrahedron Lett. – 1973. – N 34. – P. 3195-3198.
4. Brown W.G., McClure D.E. // J. Org. Chem. – 1970. – V. 35. – N 6. – P. 2036-2037.

5. Летучий Я.А., Лаврентьев И.П., Хидекель М.Л. // Координац. химия. – 1982. – Т. 8. – Вып. 11. – С. 1477-1484.
6. Голубев В.А., Сень В.Д., Розанцев Э.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – №9. – С. 2091-2095.
7. Biere R., Lemaire H., Rassat A. Nitroxides: // Bull. Soc. Chim. France. – 1965. – N11. – P. 3273-3283.
8. Розанцев, Э.Г. Органическая химия свободных радикалов/ Э.Г.Розанцев, В.Д.Шолле. – М.: Химия, 1979. – 344 с.

УДК 542.943

А.М. Егоров, С.А. Матюхова\*, О.Ю. Чупарнова, А.А. Чупарнов

Тульский государственный университет, Тула, Россия

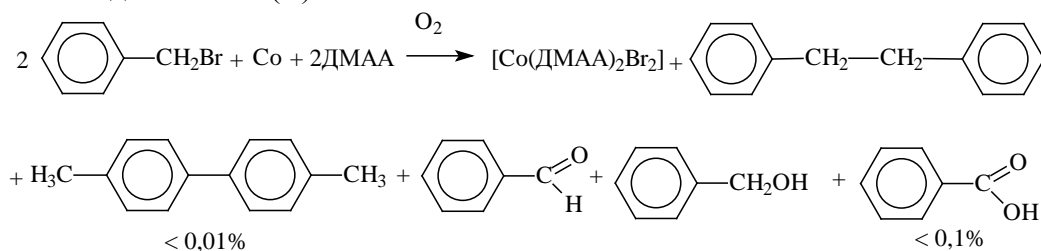
\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОБАЛЬТА С БЕНЗИЛБРОМИДАМИ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА.

The reaction of cobalt with the benzyl bromides in the presence of dimethylacetamide and oxygen proceeds via the radical mechanism through formation of the benzyl radicals. The mechanism of reaction is suggested.

Реакция кобальта с бензилбромидами в диметилацетамиде в присутствии кислорода протекает по радикальному механизму через образование бензильного радикала. Предложен механизм реакции.

В настоящей работе изучается реакция кобальта с бензилбромидами в диметилацетамиде в присутствии кислорода. Окислительное растворение кобальта в системе бензилбромид – диметилацетамид – кислород протекает в мягких условиях. Применение метода ионной хроматографии свидетельствует, при окислительном растворении кобальта в системе бензилбромид – диметилацетамид – кислород образуются комплексные соединения Co(II):



Реакционные смеси были исследованы методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Бензиловый спирт и бензальдегид являются основными продуктами этой реакции, их соотношение составляет 1:2, что может свидетельствовать о радикальной природе механизма реакции. Также среди продуктов реакции были обнаружены небольшие количества 1,2-дифенилэтана, 4,4-дитолила и бензойной кислоты, образование которых также свидетельствует о радикальном механизме протекания реакции.

Комплексное соединение кобальта  $[\text{Co}(\text{DMAA})_2\text{Br}_2]$  было охарактеризовано методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и встречного синтеза.

Для исследования путей образования продуктов реакции мы получили (+)-R-1-бром-1-фенилэтан с высокой оптической чистотой (81%) взаимодействием (-)-S-1-фенилэтанола с  $\text{POBr}_3$  в пиридине. (-)-S-1-Фенилэтанол (оптическая чистота 92%) получали асимметрическим восстановлением ацетофенона (+)-S-2-(N-анилинометил)-пирролидин-N-алюминийгидридом в абсолютном диэтиловом эфире при температуре -