

0722627-1

На правах рукописи

БЕЛЯЕВА ЛИЛИЯ ВИТАЛЬевна



**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРУЕМОЕ РАДИКАЛЬНОЕ
АМИНИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА И БЕНЗОЛА В КИСЛЫХ ВОДНЫХ
СРЕДАХ**

02.00.04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

КАЗАНЬ - 2001

Работа выполнена на кафедре физической химии Казанского государственного университета.

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор Ю.М. Каргин

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Ю.А. Лисицын

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор Г.К. Будников

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
В.В. Янилкин

Ведущая организация:

Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится «25» июня 2001 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 в Казанском государственном университете (г. Казань, ул. Кремлевская, 18, НИХИ им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Научная часть.

**НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ**

Автореферат разослан «24» мая 2001 года



0000975792

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

И.В. Коновалова

И.В. Коновалова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. При возрастающих масштабах синтеза органических соединений повышаются экономические и экологические требования, предъявляемые к технологиям химических производств. В связи с этим актуальными являются вопросы развития теории органического синтеза, совершенствования на ее основе существующих и поиска новых конкурентоспособных путей получения требуемых органических соединений.

В случае аминов, недостатки промышленных методов синтеза которых хорошо известны, наиболее значительные успехи последних лет в области разработки альтернативных способов их получения связаны с процессами, в которых ключевую роль играют ионы переходных металлов.

Одним из таких процессов, предоставляющим принципиальную возможность прямого одnoreакторного синтеза первичных, вторичных и третичных аминов в относительно мягких условиях, является процесс радикального аминирования органических соединений с помощью систем $M^{n+} - R_2NX$, где M^{n+} - ион переходного металла (одноэлектронный восстановитель), $R = H, Alk, X = Hlg, OH, OSO_3H$. Генерируемый в системах аминирующий реагент, аминорадикал, протонируясь в кислых средах, приобретает ярко выраженные электрофильные свойства и может селективно атаковать различные непредельные и ароматические соединения. При этом использование N -хлордиалкиламинов, например, в качестве источника аминорадикалов позволяет осуществлять высокоэффективный синтез третичных аминосоединений.

Синтетические возможности процессов с участием солей и комплексов переходных металлов значительно возрастают при электрохимической регенерации восстановителя. Катодное восстановление окисленной формы медиаторной системы $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ позволяет управлять скоростью электрохимического процесса, не выходя за рамки каталитических количеств медиатора, что облегчает выделение целевого продукта и дает возможность многократного использования электролита. На сегодняшний день, например, есть все основания утверждать, что, по крайней мере, в полупромышленных масштабах электрохимический вариант синтеза ряда ароматических аминов из соответствующих нитросоединений предпочтительнее химических аналогов. Что касается процесса катодно инициируемого радикального аминирования органических соединений, то он находится в стадии лабораторных исследований. И хотя говорить о синтетической значимости электрохимического аминирования несколько преждевременно, результаты, полученные в последние годы, свидетельствуют о вероятной перспективности использования данного процесса в синтезе аминосоединений, указывают на необходимость дальнейшего развития исследований в этой области.

Цель настоящей работы заключалась в уточнении отдельных стадий процессов электрохимического аминирования непредельных и ароматических соединений на примере модельных систем $Ti(IV) - NH_2OH$ - циклогексен и $Ti(IV) - NH_2OH$ - бензол, в оценке возможности синтеза моноаминоалканов из алкенов, а также подавления нецелевых реакций в процессе катион-радикального замещения в кислых водных и водно-органических средах.

Научная новизна работы состоит в том, что:

найлены условия, благоприятные для радикального аминирования алкенов до соответствующих моноаминоалканов;

получены результаты, доказывающие инертность уксусной кислоты и ацетонитрила по отношению к аминокатион – радикальным интермедиатам;

установлено, что высокие концентрации уксусной кислоты и ацетонитрила в сернокислых электролитах понижают скорость введения второй аминогруппы в кольцо ароматического субстрата;

продемонстрирована возможность подавления нецелевой реакции образования аммиака в процессе катион-радикального аминирования ароматических соединений;

показана нецелесообразность использования солянокислых электролитов при электрохимическом аминировании ароматических субстратов, неактивированных по отношению к электрофильным реагентам;

Научно - практическая значимость. В настоящем исследовании впервые осуществлен синтез первичных ароматических аминокислот с количественным выходом по источнику аминорадикалов, а также выявлена возможность торможения стадий электрохимического процесса, отвечающих за введение второй аминогруппы в кольцо ароматического субстрата. Эти результаты свидетельствуют о потенциальной перспективности процесса электрохимического аминирования для синтеза как ди-, так и моноаминосоединений.

Апробация работы. Материалы диссертации представлялись на XIV Совещании по электрохимии органических соединений (Новочеркасск, 1998 г.), II Всероссийской конференции молодых ученых (Саратов, 1999 г.), I Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета "Материалы и технологии XXI века" (Казань, 2000) и 2-х итоговых конференциях КГУ 1999 и 2000 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликованы две статьи и тезисы трех докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 119 библиографических ссылок.

Первая глава посвящена обзору литературы по медиаторному электросинтезу алифатических и ароматических аминокислот; в литературной обзоре рассмотрены процессы электрохимического восстановления нитросоединений и катион-радикального аминирования непредельных и ароматических субстратов. Во второй главе сформулированы задачи работы, представлена программа исследований, описаны условия эксперимента, методика обработки результатов, используемые реактивы, методы их получения и очистки. Основное содержание исследования изложено в главах 3-5.

Диссертационная работа изложена на 113 страницах компьютерной верстки, включает 29 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Присоединение по двойной связи

Химическое аминирование олефинов посредством системы $\text{NH}_2\text{OH}-\text{M}^{\text{a+}}$ приводит обычно к довольно сложной смеси различных по строению моно- и диаминосоединений. В зависимости от условий эксперимента и природы ионов металла основными продуктами аминирования являются либо соответствующие аминоспирты, либо

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
ИМ. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО
КАЗАНСКОГО ГОС. УНИВЕРСИТЕТА

димерные аминосоединения (уравнения (6) и (7)). Выходы же моноаминоалканов при этом не превышают, как правило, нескольких процентов (уравнение (8)).



R - алкен или соответствующий радикал.

С учетом специфической возможности управления электрохимическими процессами через скорость электродной реакции в настоящей работе предпринята попытка повышения относительного выхода моноаминоалканов в продуктах аминирования алкенов.

Для выяснения условий и эффективности электросинтеза моноаминоалканов из соответствующих алкенов использовались система Ti(IV) – NH₂OH – циклогексен и растворы серной кислоты, в которых обычно проводятся процессы химического и электрохимического аминирования. Органический субстрат брался в большом избытке по отношению к гидросиламину, и мерой эффективности электрохимического процесса служил выход циклогексиламина по току.

На основании вышеприведенной схемы в данной работе первоначально было изучено влияние на процесс присоединения концентраций фонового электролита и уксусной кислоты, органического растворителя, относительно инертного по отношению к аминорадикальным интермедиям. Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

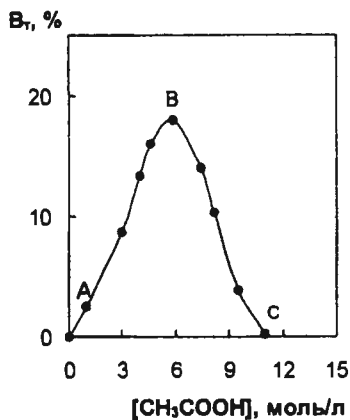


Рис. 1. Влияние концентрации CH_3COOH на выход по току циклогексиламина при аминировании циклогексена в 1 М H_2SO_4 . $[\text{Ti(IV)}] = 0.1$ моль/л, $[\text{NH}_2\text{OH}] = 0.2$ моль/л, катод - Hg, $i = -6$ мА/см², $T = 40$ °С, $Q = 250$ Кл.

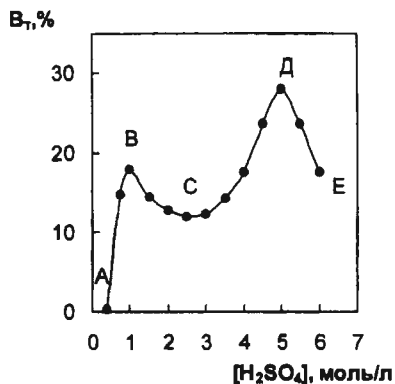


Рис. 2. Зависимость выхода циклогексиламина по току от концентрации H_2SO_4 . Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH} = 6$ моль/л.

При электролизе системы $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_{10}$ в серноокислых средах в отсутствие органического растворителя продукты аминирования циклогексена не образуются. Кроме того, в растворах с содержанием серной кислоты более 6 моль/л протекает интенсивная гидратация циклогексена.

Введение в электролит уксусной кислоты приводит к повышению концентрации циклогексена в катодите и появлению в реакционной смеси циклогексиламина (рис. 1) и еще четырех аминосоединений, установлению структур которых внимание не уделялось.

Наиболее благоприятной для синтеза циклогексиламина является область концентраций серной кислоты от 4.5 до 5.5 моль/л (рис. 2). В этих условиях выход других продуктов аминирования циклогексена минимален.

Окрашивание разбавленных серноокислых растворов Ti(IV) при введении в них CH_3COOH свидетельствует о внедрении молекул растворителя в координационную сферу ионов титана. И снижение выхода циклогексиламина по току на участках BC (рис. 1) и BA (рис. 2) может быть объяснено тем, что смешанные комплексы Ti(III) имеют восстановительный потенциал, недостаточный для эффективного протекания реакции типа (8). Спады BC и DE (рис. 2) обусловлены соответственно уменьшением в растворе концентрации непротонозированной формы гидросиламина и гидратацией циклогексена, подъем СД – по-видимому, повышением восстановительного потенциала Ti(III) .

В соответствии с предполагаемой схемой процесса аминирования выход циклогексиламина по току несколько возрастает при повышении катодной плотности тока

(табл. 1). Однако это возрастание незначительно вследствие того, что повышение скорости генерирования ионов $Ti(III)$ приводит к возрастанию не только скорости реакции (8), но и реакции образования аммиака.

Таблица 1.

Влияние плотности тока на выход циклогексиламина по току и потенциал рабочего электрода при электрохимическом аминировании циклогексена в смеси 5 M H_2SO_4 и 6 M CH_3COOH .

$-i, \text{mA/cm}^2$	$\eta, \%$	$-E, \text{В}$
6	27.1	$0.03 \div 0.14$
8	29.0	$0.11 \div 0.20$
9	30.2	$0.15 \div 0.23$
12 ^{a)}	3.8	$0.74 \div 1.07$
15 ^{a)}	3.0	$0.94 \div 1.20$

^{a)} Параллельно целевому процессу протекает реакция катодного выделения водорода.

Таким образом, в сернокислых растворах электрохимическое аминирование алкенов до соответствующих моноаминоалканов следует проводить, по-видимому, в умеренно кислых средах, вблизи области концентраций серной кислоты, в которой протекает реакция гидратации непредельных соединений.

2. Аминирование бензола в сернокислых электролитах, содержащих органический растворитель

Согласно литературным данным в процессе электрохимического аминирования ароматических субстратов уксусная кислота не только повышает их растворимость в сернокислых электролитах, но и оказывает влияние на механизм замещения. Предполагается, что молекулы растворителя воздействуют на электрохимический процесс как через взаимодействие с монозамещенными продуктами аминирования, так и через вхождение в координационную сферу ионов металла.

Для получения общей картины процесса аминирования в растворах, содержащих органический растворитель, в настоящей работе на примере системы $Ti(IV)-NH_2OH-C_6H_6$ оценена возможность использования в электрохимическом процессе еще трех растворителей: метилового спирта, применяемого при химическом аминировании ароматических соединений и электрохимическом аминировании бутадиена, а также муравьиной кислоты и ацетонитрила, неплохо зарекомендовавших себя при изучении ряда радикальных электрохимических процессов.

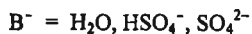
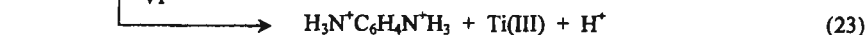
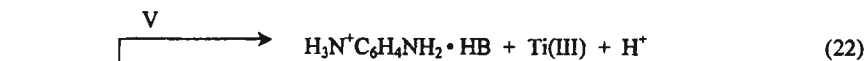
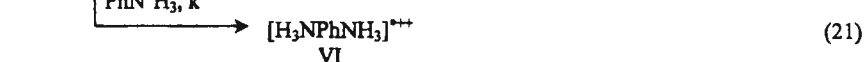
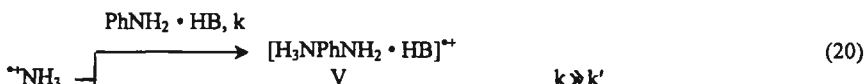
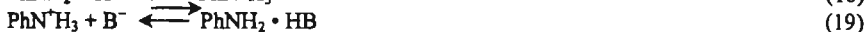
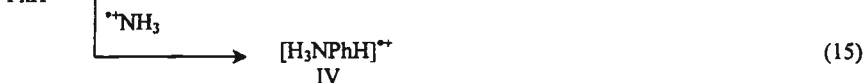
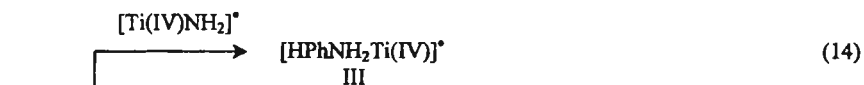
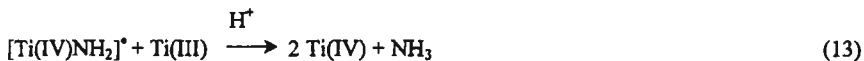
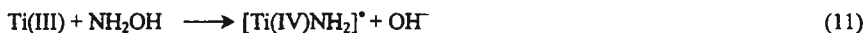
Аминирование проводили в 11 M H_2SO_4 , в которой не протекает реакция сульфирования бензола, и обеспечивается высокоэффективное окисление аминциклогексанильных интермедиатов до соответствующих аминосоединений. В этих условиях схема процесса электрохимического аминирования может быть описана совокупностью уравнений (9)-(24); замещение протекает по цепному механизму.

Катод:



Катодит:





Данные, представленные на рис. 3, указывают на то, что требованиям, предъявляемым к растворителю в процессе электрохимического аминирования, отвечает лишь ацетонитрил. Его введение в электролит приводит к существенному повышению общей эффективности замещения (рис. 3).

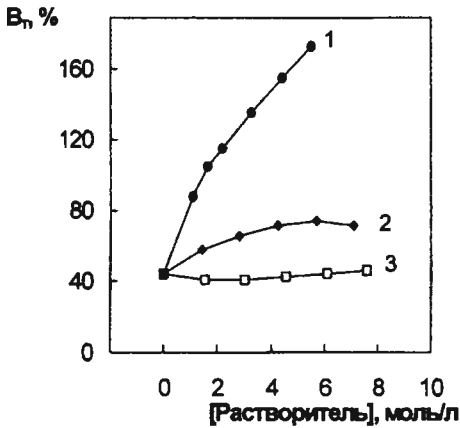


Рис. 3. Зависимость общего выхода по току анилина и изомерных фенилендиаминов от концентрации CH_3CN (1), НСOOH (2) и $\text{СН}_3\text{OH}$ (3). $[\text{NH}_2\text{OH}] = 0.2$ моль/л, $[\text{Ti(IV)}] = 0.1$ моль/л, $Q = 250$ Кл, $i = -6$ мА/см², катод - Hg, $T = 40$ °С.

Результаты электролизис, выполненных при постоянном мольном отношении $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{SO}_4$, свидетельствуют, что ацетонитрил подобно уксусной кислоте оказывает влияние на механизм катион-радикального аминирования (табл. 2).

Таблица 2.

Изменение состава и выхода продуктов аминирования бензола в зависимости от концентрации ацетонитрила при мольном отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 2.7$.

[CH_3CN], моль/л	V_T , %					пара- орто-
	PhNH ₂	(H ₂ N) ₂ C ₆ H ₄			Σ	
		орто-	мета-	пара-		
0.0	20.6	8.2	0.0	41.0	69.8	5.0
2.5	61.9	7.1	0.0	25.8	94.8	3.6
4.0	54.7	5.4	0.2	17.9	78.2	3.3
6.0	39.5	2.6	2.3	8.0	52.4	3.1
7.7	30.0	0.5	7.0	1.3	38.8	2.7

Изучение зависимости процесса электрохимического аминирования бензола от экспериментальных условий показало, что в сернокислых средах, содержащих уксусную кислоту или ацетонитрил, наибольшая эффективность замещения наблюдается при малых конверсиях гидроксилamina (рис. 4).

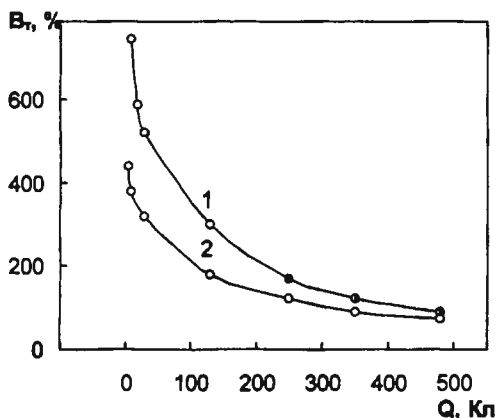


Рис.4. Зависимости общего выхода по току анилина и изомерных фенилендиаминов от количества электричества при аминировании бензола на ртутном (•) и платиновом (○) катодах в ацетонитрильном (1) и уксуснокислом (2) электролитах. $[\text{CH}_3\text{CN}] = 5.5$ моль/л, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5.0$ моль/л, $[\text{Ti(IV)}] = 0.1$ моль/л, $I = -73.9$ мА, $T = 40^\circ\text{C}$.

Аминирование следует проводить при невысоких значениях плотности тока (табл. 3) и повышенных температурах (рис. 5).

Таблица 3.

Влияние катодной плотности тока на выход по току анилина (B_{τ}^A), изомерных фенилендиаминов (B_{τ}^{Φ}) и общий выход моно- и диаминосоединений (B_{τ}^{Σ}) при аминировании бензола в сернокислых электролитах, содержащих ацетонитрил (•) или уксусную кислоту (○). $[\text{CH}_3\text{CN}] = 5.5$ моль/л, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5.0$ моль/л, $Q = 10$ Кл, катод - Pt, $T = 40^\circ\text{C}$.

$-i$, мА/см ²	B_{τ}^A , % ^(•)	B_{τ}^{Φ} , % ^(•)	B_{τ}^{Σ} , % ^(•)	B_{τ}^A , % ^(○)	B_{τ}^{Φ} , % ^(○)	B_{τ}^{Σ} , % ^(○)
9				442	5.7	447.7
8				476	6.2	480.2
6	547	2.5	549.5	534	6.0	540.0
4	630	4.0	634.0	620	12.1	632.1
2	678	4.8	682.8	675	20.5	695.5

Сравнивая влияние двух растворителей на процесс аминирования бензола, можно отметить, что кажущиеся константы скорости введения первой и второй аминогрупп в кольцо ароматического субстрата выше в сернокислых электролитах, содержащих в качестве растворителя уксусную кислоту. Большая эффективность замещения, наблюдаемая в ацетонитрильных средах при повышенных плотностях тока, обусловлена более высокой растворимостью ароматического субстрата в ацетонитрильном растворе.

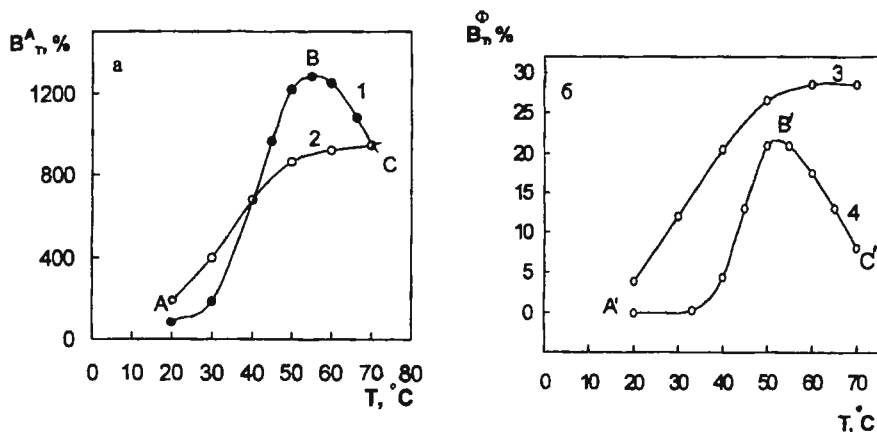


Рис.5. Влияние температуры на выход по току анилина (а) и изомерных фенилендиаминов (б) при аминировании бензола в ацетонитрильном (1, 4) и уксуснокислом (2, 3) растворах. $i = -2 \text{ мА/см}^2$, $Q = 10 \text{ Кл}$, катод - Pt.

В отличие от уксусной кислоты использование ацетонитрила в электрохимическом процессе имеет ограничения по концентрации серной кислоты (табл. 4) и температуре (рис. 5, табл. 5); в ацетонитрильных средах с концентрацией кислоты более 11 моль/л или температурой выше 50-55 °С окислительный потенциал комплексов Ti(IV) достигает значений, достаточных для окисления молекулярного гидроксильamina, напрямую по реакции (25):



Таблица 4.

Зависимость выходов по току анилина и изомерных фенилендиаминов от концентрации H_2SO_4 в растворе, содержащем ацетонитрил. $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}] = 5.5 \text{ моль/л}$, катод - Pt, $i = -2 \text{ мА/см}^2$, $Q = 10 \text{ Кл}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

$[\text{H}_2\text{SO}_4], \text{ моль/л}$	$B_T^A, \%$	$B_T^\phi, \%$
11	678	4.8
12	504	~0
13	326	~0

Таблица 5.

Химическое аминирование бензола в 11 M H₂SO₄. [CH₃COOH] = 5.0 моль/л, [CH₃CN] = 5.5 моль/л, [Ti(IV)] = 0.1 моль/л, [NH₂OH] = 0.2 моль/л, t = 230 мин.

Растворитель	T, °C	Анилин, г
CH ₃ COOH	40	-
	70	-
CH ₃ CN	40	-
	70	2 × 10 ⁻⁴

Для оценки соотношения вкладов реакций (14), (15), (20), (21) и реакции (13) в гибель аминирующего реагента в данной работе были выполнены электролизы с потреблением количества электричества, теоретически необходимым для полной конверсии гидроксиламина (482.4 Кл, из расчета один электрон на молекулу). В этом случае общий выход по току анилина и изомерных фенилендиаминов есть не что иное, как выход продуктов аминирования бензола по гидроксиламину. Разность между 100 % и выходом аминосоединений по току (гидроксиламину) соответствует проценту аминорадикалов, восстановившихся до аммиака. Для того, чтобы исключить реакцию окисления гидроксиламина, аминирование бензола в ацетонитрильном электролите выполняли при 50 °C, аминирование в уксуснокислом растворе осуществляли при 60 °C. Результаты исследований представлены в таблице 6.

Таблица 6.

Эффективность процесса электрохимического аминирования бензола в условиях, близких к оптимальным. [CH₃CN] = 5.5 моль/л (T = 50 °C), [CH₃COOH] = 5.0 моль/л, (T = 60 °C), i = - 2 мА/см², катод - Pt.

№ эксперимента	Растворитель	Q, Кл	m ^A × 10 ² , г	m ^Ф × 10 ² , г	В _т , %
1	CH ₃ COOH	482.4	39.71	2.80	95.6
2 ^{a)}		482.4	38.65	2.70	93.0
3	CH ₃ CN	400.0	42.82	1.91	
4		482.4	43.03	1.93	99.6

^{a)} i = - 9 мА/см².

На основании данных, приведенных в таблице 6, можно констатировать, что использование в процессе электрохимического аминирования ароматических субстратов таких растворителей, как уксусная кислота и ацетонитрил, позволяет практически полностью подавить побочную реакцию образования аммиака и получать ароматические аминосоединения почти с количественным выходом по гидроксиламину. Кроме того, следует особо отметить, что результаты, представленные в табл. 6, являются, по-видимому, первым надежным доказательством инертности ацетонитрила и уксусной кислоты по отношению к аминорадикальным интермедиятам.

Вследствие цепного механизма замещения процесс аминирования не требует пропускания через электролит теоретически необходимого количества электричества (табл. 6, эксперимент N 3). Зависимость катодного потенциала от времени электролиза системы Ti(IV) - NH₂OH - PhH (рис. 6) и результаты, полученные в эксперименте N 3

(табл. 6), свидетельствуют о том, что целевой процесс завершается в основном при потенциалах, соответствующих изломам В и В' на рисунке 6. При потенциалах участков АВ и А'В' протекают электрохимическое аминирование бензола и постепенное накопление в растворе ионов $Ti(III)$. При потенциалах участков СД и С'Д' основное количество электричества затрачивается на реакцию электрохимического выделения водорода.

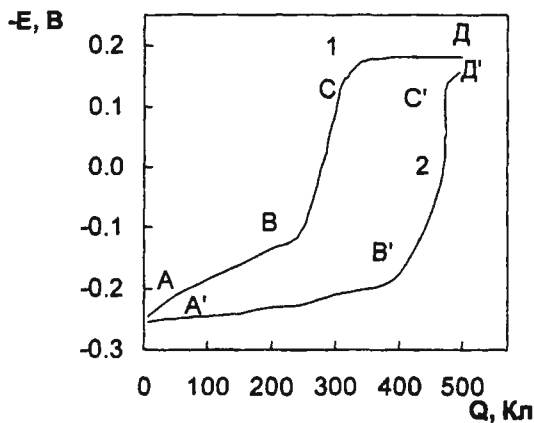


Рис.6. Изменение потенциала платинового катода в ходе электрохимического аминирования бензола в 11 М H_2SO_4 , содержащей в качестве растворителя ацетонитрил (1) или уксусную кислоту (2).

Оценивая роль растворителей в электрохимическом процессе, необходимо отметить их влияние на соотношение выходов по току моно- и дизамещенных продуктов аминирования бензола. Введение в сернокислый электролит и уксусной кислоты, и ацетонитрила приводит к повышению скорости образования анилина и снижению относительной скорости введения второй аминогруппы в кольцо ароматического субстрата (табл. 2 и 7).

Таблица 7.

Зависимость соотношения выходов по току анилина и изомерных феилендиаминов от природы и концентрации органических растворителей. $[Ti(IV)] = 0.1$ моль/л, $Q = 250$ Кл.

№ эксперимента	Растворитель	С, моль/л	V_r^A/V_r^B ^{а)}
1		0.0	0.42 ^{а)}
2		0.0	0.82
3	CH ₃ CN	1.1	1.3
4		5.5	8.1
5	CH ₃ COOH ^{б)}	0.5	0.89
6		5.0	4.4

^{а)} $[Ti(IV)] = 0.3$ моль/л.

^{б)} Литературные данные.

При высоких концентрациях органического растворителя, даже при полной конверсии гидросиламина, доминирующим продуктом является моноаминосоединение (табл. 8).

Падение выхода изомерных фенилендиаминов в электролитах, содержащих уксусную кислоту или ацетонитрил, обуславливается, по-видимому, хорошо известной способностью этих растворителей сольватировать катионы и анионы, а также снижением концентрации основных частиц B^- по мере повышения доли растворителей в серноокислом католите. Наличие в растворе CH_3COOH и CH_3CN препятствует образованию ассоциатов $C_6H_5NH_2 \cdot HB$.

Таблица 8.

Влияние количества электричества, прошедшего через электролит, на отношение $B_T^{\ominus}/B_T^{\oplus}$.

№ эксперимента	Растворитель	Q, Кл	$B_T^{\ominus}/B_T^{\oplus}$
1		10.0	58
2	CH_3CN	482.4	13
3		10.0	34
4	CH_3COOH	482.4	8.2

Возможность торможения стадий введения второй аминогруппы в ароматическое кольцо в средах с высокой концентрацией серной кислоты расширяет потенциальное синтетическое значение процесса электрохимического аминирования. В концентрированных растворах серной кислоты, в принципе, могут быть получены как ди- так и моноаминосоединения. Для синтеза ароматических диаминосоединений электролиз системы $Ti(IV)-NH_2OH-AgN$ целесообразно проводить в отсутствие органических растворителей при высоких концентрациях ионов $Ti(IV)$, для получения же моноаминов следует использовать электролиты, содержащие высокие концентрации растворителей и относительно низкие концентрации медиатора.

3. Электрохимическое аминирование бензола в солянокислых средах

Аминирование ароматических субстратов, неактивированных по отношению к электрофильным реагентам, таких как бензол, проводится в концентрированных растворах серной кислоты ($[H_2SO_4] \geq 11$ моль/л). В этом случае ионы $Ti(IV)$, находящиеся в растворе в виде сульфатных комплексов, обеспечивают эффективное окисление аминоциклогексанильных радикалов и подавление бирадикальных реакций, приводящих к образованию ряда неустойчивых аминосоединений.

Сульфат-ионы являются умеренно жесткими лигандами, поэтому для предварительной оценки перспектив использования в электрохимическом процессе сред с менее жесткими лигандами в настоящей работе проведен ряд электролизисов системы $Ti(IV) - NH_2OH - C_6H_6$ в растворах соляной кислоты.

Аминирование бензола в солянокислых электролитах дает анилин (рис. 7) и еще три аминосоединения, которые с учетом данных ГЖХ-анализа, с большой долей вероятности, являются неустойчивыми аминами.

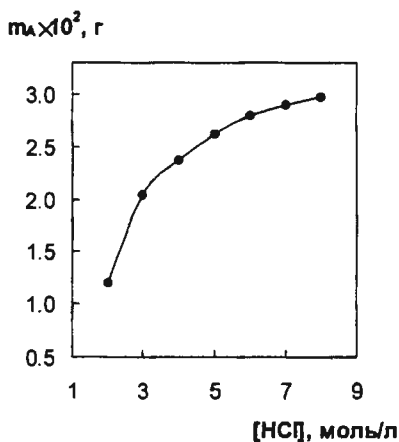


Рис.7. Влияние концентрации HCl на эффективность образования анилина при электролизе системы Ti(IV) - NH₂OH - C₆H₆.

Повышение концентрации соляной кислоты ведет к возрастанию выхода анилина (рис. 7), однако не приводит к исчезновению нецелевых аминосоединений. Электролиз, проведенный в 8 М HCl, в которой Ti(IV) находится в виде хлоридных комплексов, показал, что в отличие от сульфатных окислительный потенциал хлоридных комплексов Ti(IV) не обеспечивает подавления нецелевых реакций аминциклогексанильных интермедиатов, т.е. солянокислые растворы непригодны для аминирования ароматических субстратов, неактивированных по отношению к электрофильным реагентам.

В заключение, завершая рассмотрение вопроса о влиянии природы электролита на процесс радикального замещения, отметим также, что аминирование бензола в солянокислых растворах не приводит к образованию изомерных фенилдиаминов. Такой результат может быть следствием недостаточно высокой кислотности солянокислых электролитов, относительно низкая кислотность не обеспечивает достаточной для образования диаминосоединений концентрации ассоциатов PhNH₂ · HB (B⁻ = H₂O, Cl⁻).


ВЫВОДЫ

1. В сернокислых электролитах, содержащих уксусную кислоту, наиболее высокая скорость аминирования циклогексена до циклогексиламина наблюдается в 4.5 – 5.5 М H₂SO₄, при концентрациях серной кислоты, выше которых протекает интенсивная гидратация непредельного соединения. Уксусная кислота повышает растворимость алкена в католите, но понижает восстановительный потенциал ионов Ti(III).
2. В процессе катион-радикального аминирования ароматических соединений в сернокислых средах в качестве растворителя может быть использован ацетонитрил. Эффективность замещения в ацетонитрильном электролите выше, чем в уксуснокислом, однако применение ацетонитрила ограничено растворами, имеющими концентрацию серной кислоты менее 12 моль/л.

3. Ацетонитрил и уксусная кислота понижают скорость введения второй аминогруппы в кольцо ароматического субстрата и дают принципиальную возможность селективного синтеза ароматических моноаминосоединений.
4. Использование сред с высокой концентрацией серной кислоты, а также ацетонитрила или уксусной кислоты позволяет подавить нецелевую реакцию образования аммиака и получать ароматические соединения почти с количественным выходом по гидроксиламину; вследствие цепного механизма электрохимического процесса выход аминов по току в начальный период электролиза может превышать при этом 1300%.
5. Синтез ароматических аминосоединений с общим выходом по гидроксиламину близким к 100% свидетельствует об инертности ацетонитрила и уксусной кислоты по отношению к аминорадикальным интермедиятам.
6. Установлено, что водные растворы соляной кислоты непригодны для электрохимического аминирования неактивированных ароматических соединений. Окислительный потенциал хлоридных комплексов $Ti(IV)$ недостаточен для эффективной реароматизации соответствующих аминциклогексанильных радикалов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лисицын Ю.А., Беляева Л.В., Синяшин О.Г., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование. VIII. Присоединение по двойной связи // Журн. общ. химии. - 1999. - Т. 69, Вып. 7. - С. 1196-1199.
2. Лисицын Ю.А., Беляева Л.В., Синяшин О.Г., Каргин Ю.М. Катион-радикальное аминирование циклогексена // Новости электрохимии органических соединений. XIV Совещ. по электрохимии орг. соединений: Тез. докл. – Новочеркасск, 1998 г. - С. 49.
3. Беляева Л.В., Макарова О.Н., Лисицын Ю.А. Аминирование бензола в кислых водно-органических средах // Совр. проблемы теорет. и exper. химии. II Всеросс. конф. молод. ученых: Тез. докл. – Саратов, 1999 г. - С. 56.
4. Беляева Л.В., Лисицын Ю.А. О роли органического растворителя в процессе электрохимически инициируемого радикального аминирования ароматических соединений // Материалы и технологии XXI века. I Научная конф. молод. ученых: Тез. докл. – Казань, 2000. – С. 19.
5. Лисицын Ю.А., Беляева Л.В., Каргин Ю.М. Медиаторный электросинтез ароматических аминосоединений // Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии: Сб. науч. тр./ Под ред. А.В. Захарова и Г.К. Будникова. – Казань: Изд. Казан. ун-та, 2000. - С. 199-205.



Отпечатано в ООО «СИДДХИ-СЕКЬЮРИТИ».

Казань, ул. Журналистов, 1/16, офис 211.

Тел. (8432) 76-74-59

Лицензия №0130 от 1.08.98 г. Заказ №385.

Тираж 100 экз. Бумага офсетная. Печать – ризография.