

УДК 542.958.3:541.13

Электрохимическое катион-радикальное аминирование ароматических соединений

Ю. А. Лисицын, Н. В. Бусыгина, Ю. М. Каргин

ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ЛИСИЦЫН — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент отдела физической химии Химического института им. А.М.Бутлерова Казанского государственного университета. Область научных интересов: электрохимия органических соединений, медиаторные электрохимические процессы.

НАТАЛЬЯ ВЛАДИМИРОВНА БУСЫГИНА — аспирантка отдела физической химии Химического института им. А.М.Бутлерова Казанского государственного университета. Область научных интересов: электрохимия органических соединений.

420008 Казань, ул. Кремлевская, д. 18, КГУ, тел. (843)231-54-28, факс (843)231-54-16, E-mail Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

ЮРИЙ МИХАЙЛОВИЧ КАРГИН — доктор химических наук, профессор, научный консультант Energix Research Inc, British Columbia Corporation. Область научных интересов: каталитические процессы — гомогенный и гетерогенный катализ, механизмы и применение.

1248 Phillips Ave, Burnaby, BC, V5A 3Z3, Canada, тел. 1-604 420 3537, E-mail Yuri_Kargin@hotmail.com

Введение

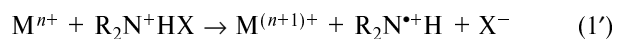
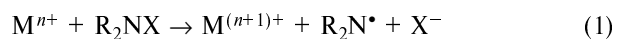
При возрастающих масштабах синтеза органических соединений повышаются экономические и экологические требования, предъявляемые к технологиям химических производств. В связи с этим актуальными являются проблемы развития теории органического синтеза, совершенствования на ее основе существующих и поиска новых конкурентоспособных методов получения требуемых органических соединений. В области разработки альтернативных способов получения первичных ароматических аминов, недостатки промышленных методов синтеза которых хорошо известны [1, 2], значительные успехи последних лет связаны с процессами электрохимического восстановления соответствующих нитросоединений [3]. Однако, как и в промышленных методах, в вышеупомянутых процессах исходным сырьем для получения аминов служат ароматические нитросоединения, технология производства которых отлажена, но экологически небезопасна [2, 4]. Поэтому поиск новых подходов к синтезу ароматических аминов продолжается и в настоящее время.

Перспективны для исследований процессы прямого аминирования, позволяющие вводить аминогруппы в одну технологическую стадию непосредственно в ароматические кольца субстратов [2, 4]. В предлагаемом небольшом обзоре приведена информация об одном из них — процессе катион-радикального аминирования, дана предварительная оценка потенциальных перспектив вовлечения его электрохимического варианта в решение задачи синтеза первичных ароматических аminosоединений.

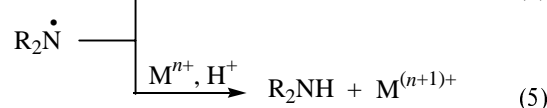
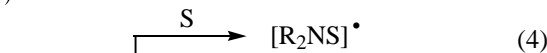
Общие проблемы электрофильного радикального аминирования

Интерес к процессам радикального аминирования обусловлен принципиальной возможностью одностороннего синтеза первичных, вторичных и третичных

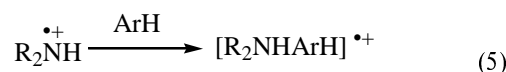
аминов в относительно мягких условиях. Аминильные радикалы генерируются в системах $M^{n+}-R_2NX$, где M^{n+} — ион переходного металла (одноэлектронный восстановитель); $R = H, Alk$; $X = Hal, OH, OSO_3H$ [1, 2, 5–8]. Они могут легко протонироваться в кислых средах [9–12] и, приобретая ярко выраженные электрофильные свойства, высокоселективно атакуют непредельные и ароматические соединения, S [1, 2, 5–8]:

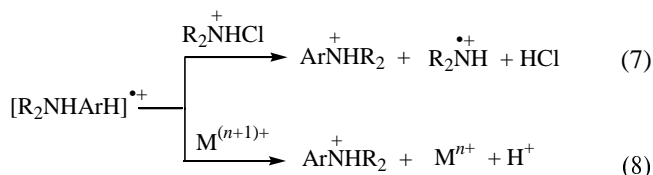


Использование сред с высокой протогенной активностью и невысоких концентраций восстановителя M^{n+} позволяет практически полностью подавить менее селективную свободно-радикальную реакцию (4) и понизить скорость конкурентной аминированию реакции (5):



Соблюдение этих условий при химическом аминировании ароматических соединений с помощью N-хлордиалкиламинов, имеющих небольшие алкильные заместители, зачастую является достаточным для протекания цепного процесса [уравнения (1'), (6)–(8)] и образования третичных ароматических аминов с количественными и высокими выходами соответственно по субстрату и источнику аминорадикалов [5–8]:

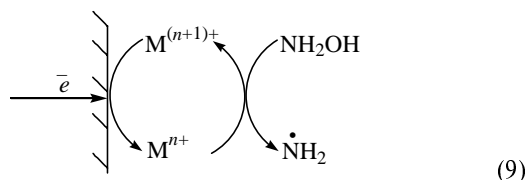




Высокая региоселективность, наблюдаемая в процессе аминирования, обусловлена тем, что интермедиаты $[R_2NHAgrH]^{\bullet+}$ больше похожи на комплексы с переносом заряда, чем на аминокциклогексанильные радикалы [5].

Замена N-хлордиалкиламинов на соответствующие N-хлормоноалкиламины приводит к заметному снижению эффективности радикального процесса [5, 6]. Синтез первичных аминов — задача еще более деликатная [5, 13, 14]. Из-за низкой стабильности в кислых водных и водно-органических средах хлорамин мало пригоден для получения незамещенного аминокатион-радикала. При использовании же в этих условиях систем на основе гидросиламина или гидросиламин-О-сульфо кислоты реакция типа (7) не реализуется (или протекает с очень низкой скоростью), и характер последующих превращений катион-радикального интермедиата $[H_3NAgH]^{\bullet+}$ определяется главным образом редокс-свойствами пары $M^{(n+1)+}/M^{n+}$ [5, 13]. Вследствие высокой скорости реакции образования аммиака (аммония), конкурентной целевому процессу, выходы продуктов химического аминирования по гидросиламину или его сульфопроизводному не превышают, как правило, 20–40% даже в средах с высокой концентрацией ароматического субстрата [5, 13] (в недавно опубликованной работе [15] сообщалось о синтезе анилина с выходом по гидросиламину 68%, однако этот результат был получен в ущерб выходу по бензолу). Большое влияние реакции (5) ведет при этом к потреблению значительных количеств одноэлектронного восстановителя.

Решение проблемы синтеза первичных аминов просматривается в использовании электрохимического варианта катион-радикального аминирования [16]. Специфика его заключается в том, что требуемая концентрация ионов M^{n+} поддерживается за счет их катодной регенерации [уравнение (9)]. Электрохимическое восстановление $M^{(n+1)+}$ позволяет ограничиваться небольшим количеством соли металла и воздействовать на процесс замещения через скорость электродной реакции:



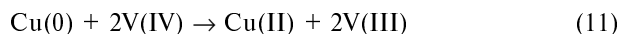
Электрохимическое аминирование ароматических субстратов

Системы $M^{(n+1)+}-NH_2OH$ и $M^{(n+1)+}-NH_2OH-S$ привлекли внимание специалистов в области электрохимии в начале пятидесятых годов прошлого века после появления сообщения о том, что одноэлектронное восстановление гидросиламина приводит к обра-

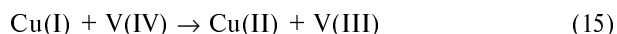
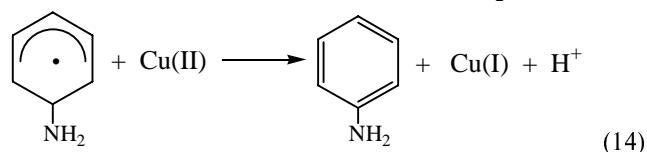
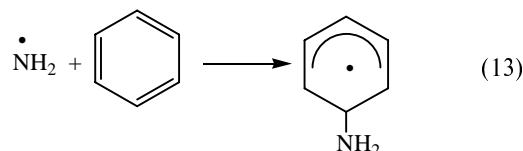
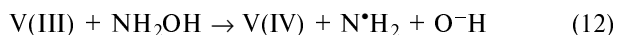
зованию радикального интермедиата [17]. В течение последующих более двух десятков лет активно изучалось влияние экспериментальных условий на стадии генерирования аминильных радикалов и гибели радикалов $\dot{N}H_2$ и $\dot{N}H_3$ в реакциях с различными органическими соединениями. Результаты работ этого периода отражены в обзоре [16].

Первая попытка препаративного синтеза ароматических аминосоединений была предпринята в 1977 г. [18]. Томат и Риго, использовавшие систему $Cu(II)-V(IV)-NH_2OH$ в 0,5 M растворах H_2SO_4 , сообщили о получении анилина из бензола, а также изомерных толуидинов из толуола с выходами по току соответственно 70% и более 45%. Схема электрохимического процесса, предложенная авторами [18], описывается уравнениями (10)–(15).

Катод (Hg):



Катодит:



Однако вышеупомянутые результаты сразу же после опубликования подверглись обоснованной критике в квалификационной работе [19]. Ее автор отметил, что оценка выхода ароматических аминов по току для процесса с использованием системы $Cu(II)-V(IV)-NH_2OH$ некорректна из-за окисления гидросиламина ионами $Cu(II)$ и генерирования таким образом $Cu(I)$ в отсутствие электрического тока, выход же анилина по гидросиламину в условиях эксперимента не превышает 2%. На основании данных по аминированию анизола (табл. 1) в работе [19] было высказано мнение, что использование гидросиламина и гидросиламин-О-сульфо кислоты в электрохимическом синтезе ароматических аминосоединений нецелесообразно вследствие невозможности решения проблемы медиаторной системы, окисленная форма которой, с одной стороны, обеспечивала бы эффективную реароматизацию аминокциклогексанильных интермедиатов $[HAgNH_2]^{\bullet}$ и $[HAgNH_3]^{\bullet+}$, а с другой — не окисляла бы источник аминокрадикалов. Данная точка зрения не в последнюю очередь способствовала снижению интереса к системам $M^{(n+1)+}-NH_2OH-AgrH$ и $M^{(n+1)+}-H_2N-O-SO_3H-AgrH$ и прекращению почти на 15 лет исследований синтетического характера.

Одно из решений проблемы медиаторной системы было найдено в работах [20–25], авторы которых, использовавшие редокс-пару $Ti(IV)/Ti(III)$,

Таблица 1

Результаты непрямого электрохимического аминирования анизола [19]

Медиатор	Растворитель	Реагент, источник аминорадикалов	Предэлектролиз, мФ	Электролиз, мФ	В _р [*] , % (орто/пара)
Fe(II) + Fe(III)	CH ₃ OH	H ₂ N—O—SO ₃ H**	—	2,3	0,3 (40/60)
Fe(II) + Cu(II)	CH ₃ OH	H ₂ N—O—SO ₃ H**	—	4,7	0,75 (85/15)
Fe(II)	CH ₃ OH	H ₂ N—O—SO ₃ H***	—	2,1	16,8 (30/70)
V(IV)	CH ₃ COOH:H ₂ O:H ₂ SO ₄ (83:15:2)	(NH ₂ OH) ₂ SO ₄ **	1	2,9	1,1 (57/43)
V(IV)	CH ₃ COOH:H ₂ O:H ₂ SO ₄ (83:15:2)	H ₂ N—O—SO ₃ H****	5	7,3	8,5 (40/60)

* Выход изомерных анизидинов по реагенту. ** Реагент подается по каплям. *** Реагент загружается полностью. **** Загрузка после предэлектролиза

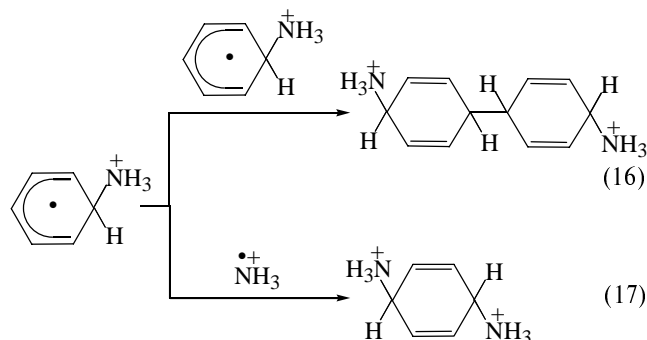
Таблица 2

Аминирование бензола с помощью системы M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺—NH₂OH^{*} [24]

№	M ⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ **	Масса анилина×10 ⁴ , г
Химический процесс ***		
1	Fe(III)	25
2	Cu(II)	12
3	V(IV)	2
4	Cu(II) + V(IV)	183
5	Cr(III)	—
6	Ti(IV)	—
7	Ti(IV)	—
Электрохимическое аминирование ****		
8	Cu(II) + V(IV)	601
9	Cr(III)	2
10	Cr(III)	< 1
11	Ti(IV)	24

* [(NH₂OH)₂·H₂SO₄] = 1 M; [H₂SO₄] = 0,5 M; [M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺] = 0,1 M; T = 50 °C, t = 280 мин. ** [V(IV)] = 0,02 M, Cr₂(SO₄)₃ находится в виде суспензии. *** Химическое аминирование инициируется ионами Mⁿ⁺, образующимися в результате восстановления M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ молекулярным гидросиламином. В эксперименте № 7 [H₂SO₄] = 13 M. **** i = -0,63 мА/см², Q = 130 Кл, катод — Hg. В эксперименте № 10 [H₂SO₄] = 8 M.

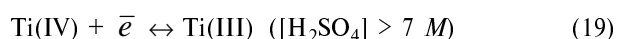
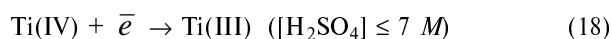
распространили электрохимические исследования на среды с высоким содержанием кислоты. Ионы Ti(IV) не окисляют гидросиламин в сернокислых растворах (табл. 2) и в случае аминирования ароматических соединений, активированных по отношению к электрофильным реагентам, подавляют конкурентные окислению бирадикальные реакции аминоциклогексанильных радикалов [21].



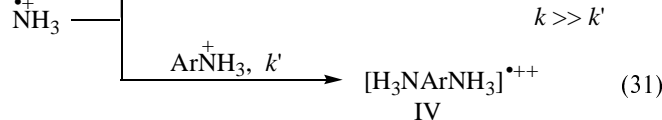
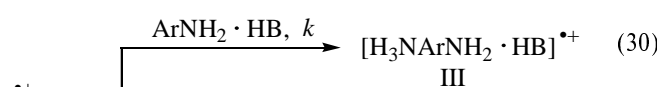
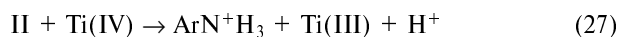
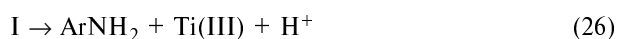
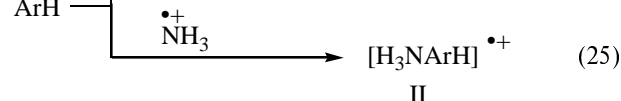
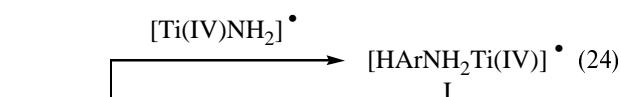
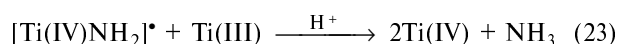
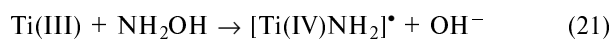
Для устранения реакций типа (16) и (17) функционализацию неактивированных субстратов необходимо проводить в растворах, имеющих высокую концентрацию серной кислоты [16]. В процессе аминирования бензола, например, полное подавление реакций (16) и (17) достигается в 11 M H₂SO₄ [25].

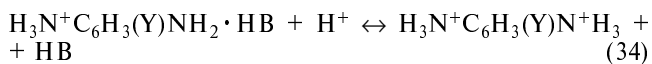
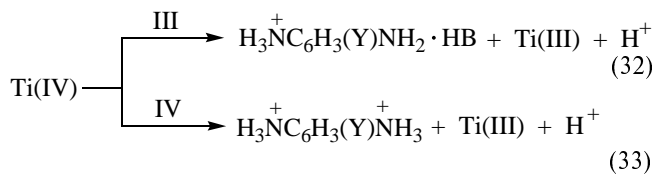
Схема целевого электрохимического процесса в электролитах с концентрацией серной кислоты более 1 M может быть представлена совокупностью уравнений (18)—(34) [13, 16, 26—29].

Катод:



Катодит:





$\text{B} = \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$; Y — заместитель в ароматическом кольце.

Ключевую роль в процессе играют ионы металла. Титан(IV) участвует в реакции гетерогенного электронного переноса [уравнения (18), (19)] и обеспечивает окисление аминциклогексадиенильных радикалов до соответствующих ароматических аминов [уравнения (26), (27) и (32), (33)]. Титан(III), в свою очередь, отвечает за генерирование аминорадикальных интермедиатов в реакции с непротонированной формой гидроксилamina [уравнение (21)], а также за их гибель в нецелевой реакции образования аммиака [уравнение (23)]. Участие обеих форм медиаторной системы в процессе электрохимического аминирования обуславливает зависимость эффективности замещения от ее окислительно-восстановительных свойств [27], определяемых составом комплексов титана(IV) [30, 31], а также соотношения концентраций Ti(IV) и Ti(III) в электролите.

В сернокислых средах существуют две области концентраций кислоты, электрохимический процесс в которых протекает более эффективно (рис. 1). Продуктами замещения в первой области (участок *ABC*) являются моноаминосоединения [20, 21, 24]. Протонированная аминогруппа соответствующего моноamina практически полностью дезактивирует его ароматическое кольцо по отношению к последующей атаке электрофильного аминирующего реагента. Так, при аминировании анилина в 0,5–5 *M* растворах H_2SO_4 общий выход изомерных фенилендиаминов по току, медленно возрастающий с повышением концентрации кислоты, не достигает 1% [28, 32]. Относительно невысокие выходы ароматических моноаминосоединений в слабо и умеренно кислых средах обусловлены большим вкладом реакции (23) в гибель аминирующего реагента. Высокая скорость реакции (23) в этих условиях — следствие, в первую очередь, низкого редокс-потенциала пары Ti(IV)/Ti(III) .

Наибольшая эффективность электрохимического процесса в первой области наблюдается в 1,5–2 *M* растворах H_2SO_4 (см. рис. 1). Падение выхода аминосоединений в менее и более кислых средах связано соответственно с гидролизом Ti(IV) , сопровождающимся образованием отдельной фазы (спад *BA*), и с уменьшением концентрации непротонированной формы гидроксилamina (спад *BC*). Снижение содержания в растворе молекулярного гидроксилamina приводит к повышению концентрации катодогенерируемого Ti(III) и возрастанию процента аминорадикалов, восстанавливающихся до аммиака.

Аминирование ароматических субстратов во второй области (см. рис. 1), в средах с концентрацией H_2SO_4 более 7 *M*, протекает с большей скоростью, и конеч-

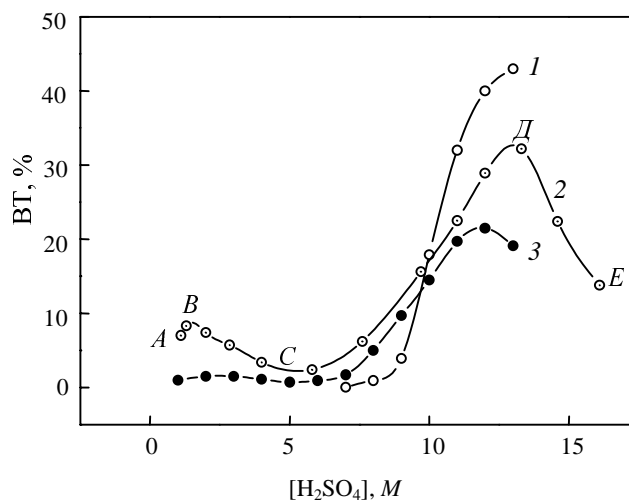


Рис. 1. Зависимость выхода по току дизамещенных (1) и монозамещенных (2, 3) продуктов непрямого электрохимического аминирования бензола (1, 3) [24] и анизола (2) [21] на ртутном катоде от концентрации серной кислоты

ными продуктами замещения являются диаминосоединения (рис. 1 и 2) [23, 24, 33–36]. Предполагается [24, 28, 37, 38], что одна из причин образования диаминов в растворах с высоким содержанием серной кислоты — активация некоторой доли ароматических моноаминосоединений вследствие ассоциации их протонированных форм с основными компонентами электролита, такими как сульфат- и гидросульфат-ионы [см. уравнение (29)] и, возможно, молекулы воды.

При аминировании анилина в области 9–11 *M* H_2SO_4 аминирующий реагент, аминокатион-радикал, реагирует только с ассоциатами $\text{PhNH}_2 \cdot \text{HB}$ [см. уравнение (30)], и продуктами замещения являются *орто*- и *пара*-фенилендиамины (рис. 2б). Участие в процессах ассоциации объемистых анионов серной кислоты предпочитает преимущественное направление атаки аминокатион-радикала в *пара*-положение ароматического кольца субстрата. Появление *мета*-фенилендиамин в 12 *M* H_2SO_4 и возрастание его доли в продуктах аминирования в более кислых средах объясняется [28] снижением концентрации частиц $\text{PhNH}_2 \cdot \text{HB}$ вследствие их протонирования, обусловленного повышением протонной активности раствора. Протонирование атома азота должно давать *мета*-ориентирующий заместитель, а молекулы серной кислоты — сульфорирующий реагент H_3SO_4^+ [39].

Снижение выхода по току *орто*-фенилендиамин при концентрациях серной кислоты, при которых выход *пара*-изомера еще возрастает (см. рис. 2а), может быть следствием появления в растворе ассоциатов, состоящих из молекул анилина и пироксерной кислоты, которая, как известно [39], становится основным сульфорирующим реагентом в растворах с концентрацией H_2SO_4 более 16 *M*. Согласно данным, представленным на рис. 2 и в работе [32], равновесие (28), с позиций которого обычно интерпретируются результаты процессов замещения в анилинах, играет роль лишь в слабокислых средах, в растворах с концентрацией серной кислоты менее 0,5 *M*.

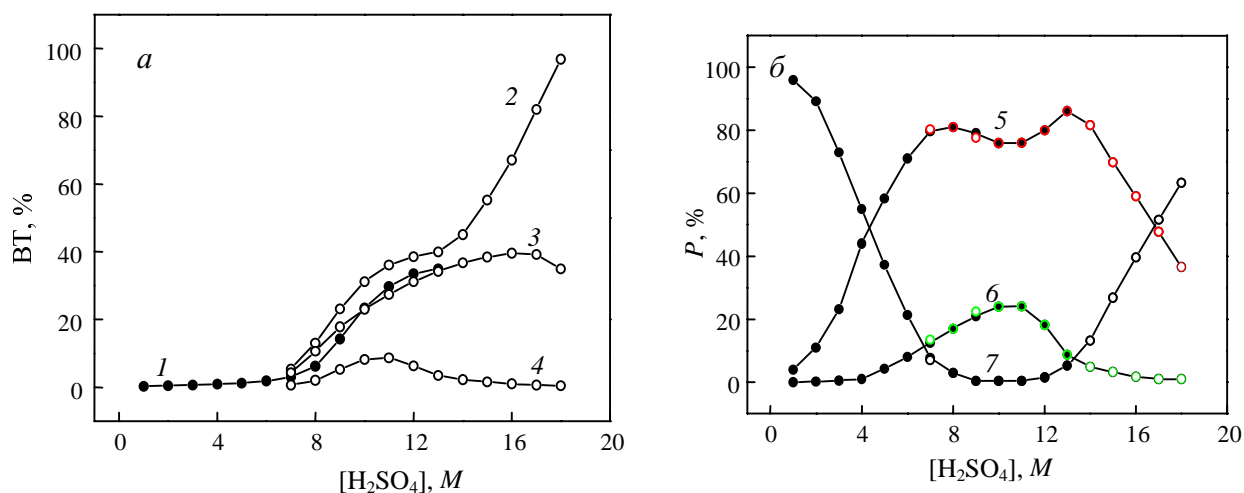


Рис. 2. Зависимости выходов по току фенилендиаминов (а) и изомерного распределения диаминсоединений (б) от концентрации H_2SO_4 при аминировании анилина с использованием ртутного (●) и платинового (○) катодов [28]:

1, 2 — общие выходы изомерных фенилендиаминов; 3, 4 — соответственно выходы *para*- и *ortho*-фенилендиаминов; 5–7 — соответственно *para*-, *ortho*-, *meta*-фенилендиамины

В соответствии с приведенной схемой электрохимического процесса условиями повышения его эффективности являются подавление реакции образования аммиака [см. уравнение (23)], в которой участвует протонированный аминорадикал, и высокая скорость окисления интермедиатов I–IV до аминсоединений. Для выполнения этих условий электролиз системы $Ti(IV)-NH_2OH-ArH$ необходимо проводить в растворах с концентрацией серной кислоты более 7 M (верхний предел используемой концентрации H_2SO_4 индивидуален для каждого ароматического соединения и связан с реакцией сульфирования). В этом случае аминирующий реагент будет представлен главным образом наиболее электрофильной катион-радикальной формой N^+H_3 , и будет выше редокс-потенциал медиаторной системы, обусловленный возрастом доли сульфатных комплексов $Ti(IV)$ [30, 31].

В частности, при электролизе системы $Ti(IV)-NH_2OH-C_6H_5NH_2$ наиболее высокие общие выходы по току изомерных фенилендиаминов регистрируются в концентрированных растворах серной кислоты (см. рис. 2а), в которых $Ti(IV)$ представлен дикатионом сульфата титана(IV), $TiOH_2SO_4^{2+}$ [31]. В 18 M H_2SO_4 выходы диаминсоединений по току и анилину составляют соответственно 97 и 90% [28]. Аналогичное влияние концентрации кислоты прослеживается и в случае аминирования 4-хлоранилина [40]. Помимо сред с высоким содержанием серной кислоты в электрохимическом процессе следует использовать относительно высокие концентрации ароматического субстрата и невысокие катодные плотности тока, тем более, что $Ti(III)$ регенерируется не только в реакции гетерогенного переноса электрона [см. уравнение (19)], но и в реакциях окисления моно- и диаминциклогексанильных радикалов [см. уравнения (26), (27) и (32), (33)].

Аминирование ароматических соединений, слабо растворимых в воде, целесообразно проводить в сернокислых растворах, содержащих уксусную кислоту

или ацетонитрил [41–46]. Использование органических растворителей, инертных по отношению к радикальным интермедиатам [47], позволяет подавить реакцию образования аммиака и получать ароматические моно- и диаминсоединения с общими выходами по току и гидросиламину близкими к количественным (табл. 3). Наибольшая эффективность замещения наблюдается в начальный период электролиза (рис. 3а), когда концентрация ионов $Ti(III)$ в растворе минимальна [48, 49], и, следовательно, минимальна скорость реакции (23). Вследствие цепного механизма электрохимического процесса общие выходы аминсоединений по току в этих условиях могут превышать 1300% (рис. 4). То есть перенос одного электрона с электрода на ион $Ti(IV)$ сопровождается замещением на аминогруппы 13 и более атомов водорода в ароматических кольцах субстрата (отметим, что в электрохимическом синтезе аминов из нитросоединений на восстановление только одной нитрогруппы требуются 6 электронов [3, 50]). Аминирование в основном завершается

Таблица 3

Эффективность электрохимического аминирования бензола в 11 M H_2SO_4 в условиях, близких к оптимальным, $[Ti(IV)] = 0,1 M, [NH_2OH] = 0,2 M, i = -2 MA/cm^2$ * [47]

№	Растворитель	Q, Кл	$m^a \times 10^2, г$	$m^b \times 10^2, г$	Вт, %
1	CH ₃ COOH	482,4	39,71	2,80	95,6
2**	То же	482,4	38,65	2,70	93,0
3	CH ₃ CN	400,0	42,82	1,91	
4	То же	482,4	43,03	1,93	99,6

* m^a, m^b — масса анилина и общая масса изомерных фенилендиаминов. В электролизе с потреблением количества электричества, теоретически необходимого в одноэлектронном процессе, 482,4 Кл конверсия гидросиламина составляет 100%, и общий выход аминсоединений по току соответствует их выходу по гидросиламину. ** $i = -9 MA/cm^2$

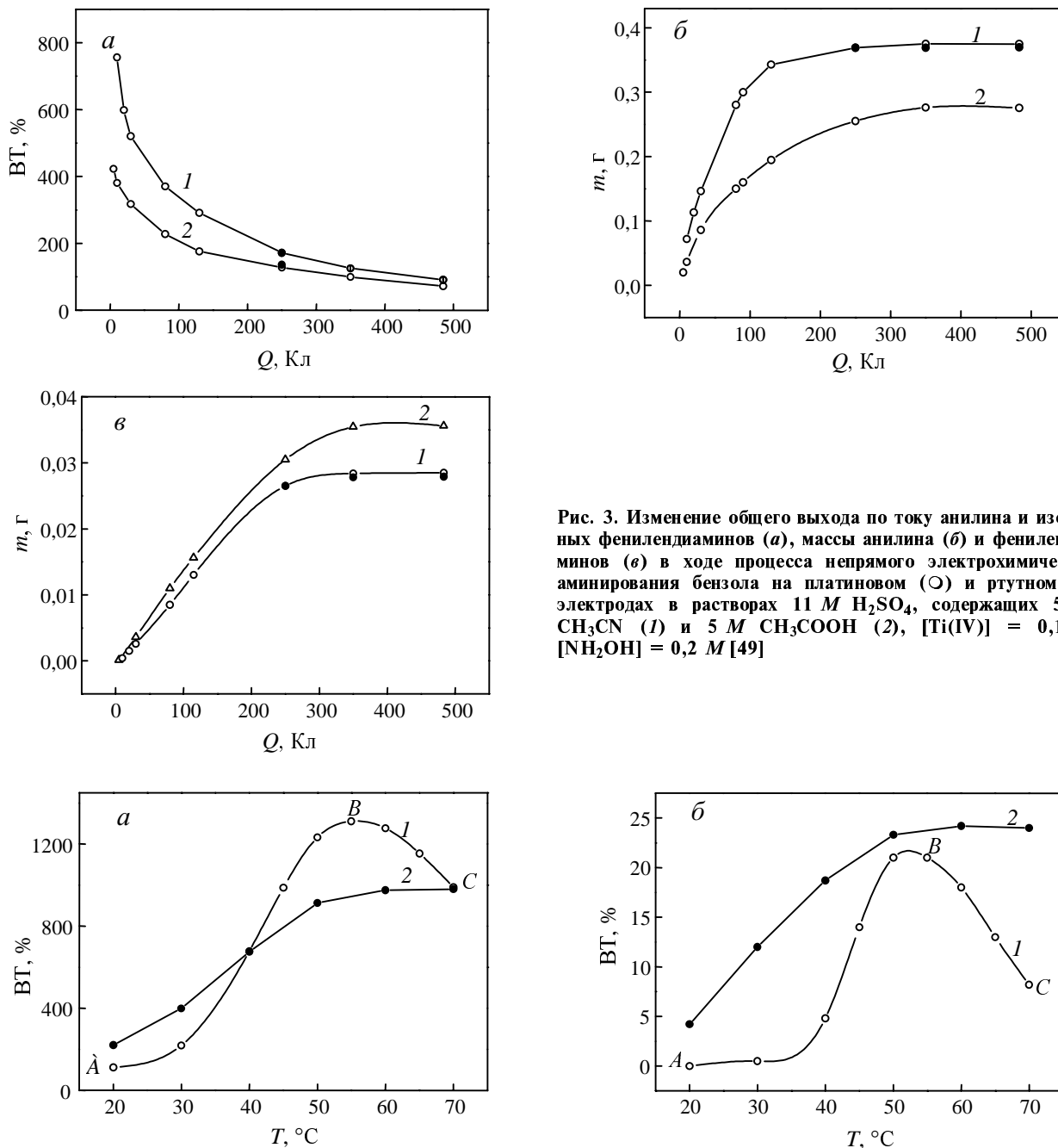


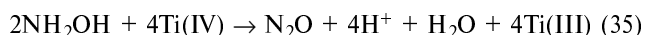
Рис. 3. Изменение общего выхода по току анилина и изомерных фенилендиаминов (а), массы анилина (б) и фенилендиаминов (в) в ходе процесса непрямого электрохимического аминирования бензола на платиновом (○) и ртутном (●) электродах в растворах 11 М H₂SO₄, содержащих 5,5 М CH₃CN (1) и 5 М CH₃COOH (2), [Ti(IV)] = 0,1 М, [NH₂OH] = 0,2 М [49]

Рис. 4. Зависимости выходов по току анилина (а) и изомерных фенилендиаминов (б) от температуры при аминировании бензола в растворах 11 М H₂SO₄, содержащих 5,5 М CH₃CN (1) и 5 М CH₃COOH (2); *i* = -2 мА/см², Q = 10 Кл [47]

при потреблении в электролизе 50–90% количества электричества, теоретически необходимого в одно-электронном процессе (см. эксперименты № 3 и № 4 в табл. 3, рис. 3б, 3в и [47]).

Ацетонитрил в отличие от уксусной кислоты имеет ограничения по использованию в синтезе аминоксоединений. Эти ограничения касаются концентрации сернокислого раствора и температуры электролиза. В электролитах, имеющих концентрацию H₂SO₄ 12 М и более [47], и при температурах эксперимента выше 50–55 °С (рис. 4, спады BC) возможно окисление

молекулярного гидроксилана титаном(IV), например по реакции (35):



Роль органических растворителей в процессе катион-радикального аминирования не ограничена повышением растворимости ароматического субстрата в католите. Органический растворитель, подобно серной кислоте, оказывает влияние на механизм электрохимического процесса (табл. 4, рис. 5), является факто-

Таблица 4

Выход по току (в %) продуктов аминирования бензола в электролите, имеющем молярное отношение $H_2O : H_2SO_4 = 2,7^*$ [46], в зависимости от концентрации растворителя

Растворитель	C, M	PhNH ₂	(H ₂ N) ₂ C ₆ H ₄			Σ**	пара-/орто-
			орто-	мета-	пара-		
CH ₃ COOH	0,0	20,6	8,2	0,0	41,0	69,8	5,0
	2,0	65,5	6,0	0,7	24,1	96,3	4,0
	4,0	59,0	4,1	1,6	12,9	77,6	3,1
	6,0	46,3	1,7	4,5	5,0	57,5	2,9
	7,0	39,6	0,5	7,8	1,4	49,3	2,8
	9,0***	13,9	0,0	0,0	0,0	13,9	
CH ₃ CN	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	2,6

* Концентрация ионов Ti(IV) в электролите в отсутствие органического растворителя составляет 0,3 M (в растворе, не содержащем растворитель, изомерное распределение фенилендиаминов почти не зависит от изменения концентрации Ti(IV)). ** Общий выход продуктов аминирования бензола по току. *** Электролиз протекает при потенциалах электрохимического выделения водорода

ром, воздействующим на степень и региоселективность катион-радикального замещения [46, 47, 51]. В частности, уксусная кислота и ацетонитрил понижают относительную скорость введения второй аминогруппы в кольцо ароматического субстрата [46]. Уже при довольно невысоких концентрациях органического растворителя, даже в электролизе с полной конверсией гидросиламина, доминирующим продуктом аминирования является моноаминосоединение (рис. 5, табл 5). Падение выхода диаминов объясняется [46, 51] с позиций снижения концентрации частиц В⁻ в растворах, содержащих CH₃COOH или CH₃CN, а также хорошо известной способности данных растворителей участвовать в процессах сольватации катионов и анионов [50].

Таблица 5

Влияние количества электричества на соотношение выходов по току анилина и изомерных фенилендиаминов при аминировании бензола в 11 M H₂SO₄ * [47]

№	Растворитель	Q, Кл	BT _a / BT _Ф
1	CH ₃ COOH **	10,0	40
2	То же	482,4	8
3	CH ₃ CN ***	10,0	59
4	То же	482,4	13

* В электролизе с потреблением 482,4 Кл конверсия гидросиламина составляет 100%. ** 60 °С. *** 50 °С

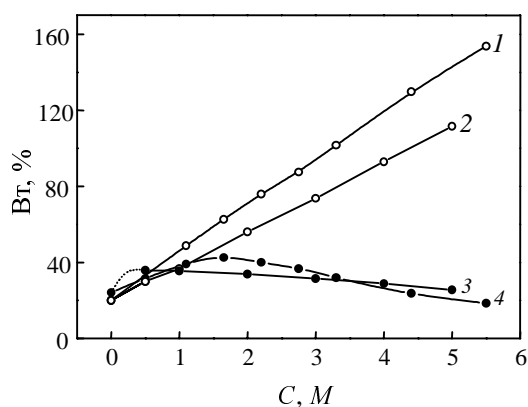


Рис. 5. Зависимость выхода по току анилина (1, 2) и изомерных фенилендиаминов (3, 4) от концентрации CH₃CN (1, 4) и CH₃COOH (2, 3) при электролизе системы Ti(IV)-NH₂OH-C₆H₆ в 11 M H₂SO₄ [46]

Заключение

В заключение следует особо отметить высокую региоселективность катион-радикального аминирования, его явное сходство с ионными процессами. Так, в

случае замещения в анилине в концентрированных растворах H_2SO_4 наблюдается аналогия в зависимостях изомерного распределения продуктов ион-радикального аминирования (см. рис. 2б) и ионного нитрования [52] от концентрации кислоты. Более того, в 18 M H_2SO_4 изомерный состав фенилендиаминов (см. рис. 2б) практически идентичен изомерному составу продуктов нитрования в аналогичных условиях. А фактически единственным продуктом аминирования 4-хлоранилина в концентрированных растворах серной кислоты является 4-хлор-1,3-фенилендиамин [40].

ЛИТЕРАТУРА

- Общая органическая химия. Т. 3. Под ред. Н.К. Кочеткова, Л.В. Бакинского. М.: Химия, 1982, 736 с.
- Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992, 640 с.
- Гультяй В.П., Лейбзон В.Н. Электрохимия, 1996, т. 32, № 1, с. 65–74.
- Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных и взрывчатых веществ. Л.: Химия, 1981, 312 с.
- Minisci F. Synthesis, 1973, № 1, p. 1–24.
- Minisci F. Top. Curr. Chem., 1976, v. 62, p. 1–48.
- Миниши Ф., Порта О. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1979, т. 24, № 2, с. 134–148.
- Minisci F. Subst. Eff. Radical Chem.: Proc. NATO, Adv. Res. Workshop, Louvain-la Neuve, 1986, p. 391–433.
- Tarrago X. Ann. Chim., 1960, № 1, p. 5–11.
- Simic M., Hayon E. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, № 23, p. 5982–5986.
- Fessenden R.W., Neta P. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 2857–2861.
- Yip R.W., Vidoczy T., Snyder R.W., Chow Y.L. Ibid., 1978, v. 82, p. 1194–1200.
- Citterio A., Gentile A., Minisci F. e. a. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 4479–4482.
- Беленькая Р.С., Веревкин С.П., Зимичев А.П., Рожнов А.М. Ж. орган. химии, 1993, т. 29, № 3, с. 570–573.
- Kuznetsova N.I., Kuznetsova L.I., Detusheva L.G. e. a. J. Mol. Catal. A: Chem., 2000, v. 161, № 1–2, p. 1–9.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимия, 2000, т. 36, № 2, с. 103–114.
- Davis P., Evans M.G., Higginson W.C.E. J. Chem. Soc., 1951, № 10, p. 2563–2567.
- Tomat R., Rigo A. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 75, p. 629–635.
- Steckhan E. Anwendung indirekter Elektrolysen für organische Synthesen und Spektroelektrochemische Untersuchung anodischer Olefinoxidationen: Habilitationsschrift. Munster, 1977, 170 s.
- Мельников Б.В., Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1992, т. 62, № 12, с. 2745–2749.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Там же, 1993, т. 63, № 6, с. 1312–1317.
- Lisitsyn Yu.A., Kargin Yu.M. 7th IUPAC Symp. on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis. Kobe, Japan, 1993, p. 119.
- Lisitsyn Yu.A., Kargin Yu.M. 2nd Int. Symp. on Electroorganic Synthesis. Kurashiki, Japan, 1994, p. 223–224.
- Лисицын Ю.А., Конончук А.М., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1996, т. 66, № 12, с. 2034–2038.
- Лисицын Ю.А., Конончук А.М., Каргин Ю.М. Там же, 1997, т. 67, № 4, с. 646–648.
- Tomat R., Rigo A. J. Electroanal. Chem., 1972, v. 35, p. 21–26.
- Мельников Б.В., Лисицын Ю.А., Мингазова Г.И., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1991, т. 61, № 3, с. 528–535.
- Лисицын Ю.А., Макарова О.Н., Каргин Ю.М. Там же, 1999, т. 69, № 2, с. 286–290.
- Макарова О.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1999, 114 с.
- Годнева М.М., Мотов Д.А. Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы. Л.: Наука, 1980, 175 с.
- Зявкина Ю.И., Штырлин В.Г., Бусыгина Н.В., Лисицын Ю.А., Захаров А.В. Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах. IX Междун. конф., Плес, Россия, 2004, с. 161.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1993, т. 63, № 11, с. 2542–2546.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Там же, 1995, т. 65, № 12, с. 2020–2024.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Там же, 1994, т. 64, № 10, с. 1758.
- Lisitsyn Yu.A., Kargin Yu.M. 191st Meeting of The Electrochemical Society, 1997, Montreal, Canada, p. 119.
- Lisitsyn Yu.A., Kargin Yu.M. 9th IUPAC Symp. on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis. Göttingen, Germany, 1997, p. 248.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1994, т. 64, № 10, с. 1757.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Там же, 1996, т. 66, № 1, с. 168.
- Cerfontain H., Lambrechts H.J.A., Schaasberg-Nienhuis Z.R.H. e. a. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1985, № 5, p. 659–667.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимия органических соединений. Всерос. науч.-практ. конф., Астрахань, 2002, с. 62.
- Лисицын Ю.А., Макарова О.Н., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 1999, т. 69, № 5, с. 864.
- Лисицын Ю.А., Беляева Л.В., Каргин Ю.М. В сб.: Электрохимические, оптические и кинетические методы в химии. Под ред. А.В. Захарова, Г.К. Будникова. Казань: изд. КГУ, 2000, с. 199–205.
- Lisitsyn Yu.A., Vochkarjova S.A., Kargin Yu.M. Reaction Mechanisms and Organic Intermediates. Int. Conf., Saint-Petersburg, Russia, 2001, p. 152.
- Лисицын Ю.А., Макарова О.Н., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 2001, т. 71, № 8, с. 1249–1253.
- Беляева Л.В. Дис. ... канд. хим. наук, Казань, 2001, 113 с.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимия, 2003, т. 39, № 12, с. 1427–1433.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Там же, 2004, т. 40, № 9, с. 1129–1133.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 2003, т. 73, № 5, с. 875–876.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимия, 2004, т. 40, № 8, с. 993–996.
- Органическая электрохимия. Кн.1. Под ред. М. Бейзера, Х. Лунда. М.: Химия, 1988, 470 с.
- Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Ж. общ. химии, 2003, т. 73, № 5, с. 873–874.
- Harshorn S.R., Ridd J.H. J. Chem. Soc. (B), 1968, № 9, p. 1063–1067.