

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ
КАТИОН-РАДИКАЛЬНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ.

Лисицын Ю. А.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия
e-mail: Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

Электрохимическое аминирование ароматических субстратов с помощью системы Ti(IV)/Ti(III) - гидроксилламин, проводимое в сернокислых средах, позволяет получать моно- и/или диаминосоединения с количественными выходами по субстратам и выходами по источнику аминорадикалов от 50 до 100% (см. таблицу). При функционализации соединений, плохо растворимых в воде, электролизы выполняются в присутствии ацетонитрила или уксусной кислоты, органических растворителей, инертных по отношению к аминорадикальным интермедиатам. Степень и эффективность замещения определяются главным образом мольным отношением $H_2O : H_2SO_4$; региоселективность аминирования моноаминов при этом зависит от соотношения концентраций в растворе ионов $ArNH_3^+$, ассоциатов $ArNH_2 \cdot HSO_4^-$ и ионных пар $ArNH_3^+, HSO_4^-$. Анилины, содержащие в четвёртом положении *орто-пара*-ориентирующие заместители, могут быть высокоселективно превращены в соответствующие 1,3-фенилендиамины.

Таблица.

Результаты аминирования некоторых ароматических субстратов.

Субстрат	$c_{H_2SO_4}$, М	T , °С	Продукты ¹	ВТ ² , %	Массовая доля, %
бензол	11	40 ³	анилин	92.4	91.7
бензол	8	60 ³	анилин	80.4	97.7
анизол	4	15 ³	анизидины (<i>пара</i> : <i>ото</i> \approx 2)	84.2	97.4
хлорбензол	6	60 ⁴	хлоранилины (<i>пара</i> : <i>орто</i> \approx 7.4)	51.1	97.1
анилин	16	60	1,2-ФДА 1,4-ФДА 1,3-ФДА	0.32 30.9 67.3	0.3 31.4 68.3
N,N-диметиланилин	16	40	(CH ₃) ₂ N-1,4-ФДА (CH ₃) ₂ N-1,3-ФДА	38.0 56.2	40.3 59.7
<i>пара</i> -анизидин	10	40 60	4-МеО-1,3-ФДА 4-МеО-1,2-ФДА 4-МеО-1,3-ФДА 4-МеО-1,2-ФДА	64.3 0.46 63.4 0.24	99.3 0.7 99.6 0.4
<i>орто</i> -анизидин	10	20	4-МеО-1,3-ФДА	61.0	100
<i>пара</i> -хлоранилин	16	60	4-Cl-1,3-ФДА	90.4	99.7
<i>орто</i> - хлоранилин	16	60	4-Cl-1,3-ФДА	67.1	79.1
<i>мета</i> - хлоранилин	16.6	60	2-Cl-1,4-ФДА	60.2	78.3

¹ ФДА – фенилендиамин. ² Выход по току соответствует выходу по NH₂OH при его полной конверсии. ³ Электролиз в присутствии CH₃CN. ⁴ Электролиз в присутствии CH₃COOH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-01061).