

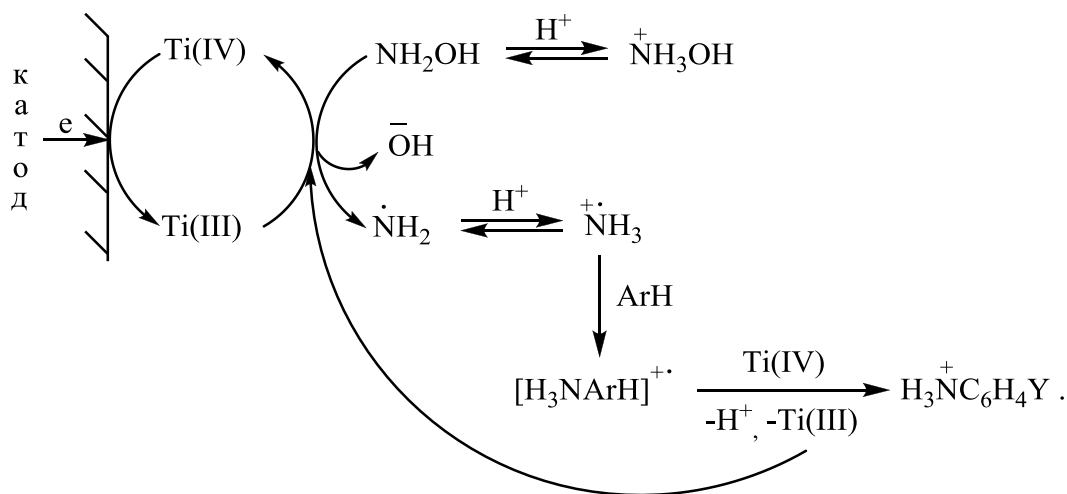
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю. А. Лисицын

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Электрохимический вариант аминирования ароматических субстратов с помощью системы Ti(IV)/Ti(III) – NH₂OH реализуется в водных и водно-органических растворах H₂SO₄ и в зависимости от её концентрации предоставляет возможность синтеза моно- и/или диаминосоединений. В сернокислых средах Ti(IV) обеспечивает эффективную реароматизацию моно- и диаминоциклогексанильных радикалов до соответствующих аминов, но не окисляет при этом гидроксилламин.

В водных растворах разбавленной H₂SO₄ основными продуктами замещения являются моноамины. Процесс их образования описывается в первом приближении следующей схемой:



Снижение скорости конкурентной аминированию реакции восстановления аминильных радикалов до аммиака (аммония) титаном(III) обеспечивается за счёт замены воды в католите органическим растворителем (CH₃CN или CH₃COOH), инертным по отношению к аминорадикальным интермедиатам. Так, например, при аминировании анизола в водно-органических растворах 4 М H₂SO₄ общий выход *орто*- и *пара*-анизидинов по гидроксилламину (ВГ) при его полной конверсии достигает 84.2%, а массовая доля (МД) – 97.4%. Функционализация хлорбензола в 6 М растворе даёт *орто*- и *пара*-хлоранилины с ВГ и МД соответственно 51.1 и 97.1%. Аминирование бензола в 8 М H₂SO₄ приводит к образованию анилина с ВГ и МД 80.4 и 97.7%.

В водных растворах с содержанием H₂SO₄ более 5-7 М наблюдается резкое возрастание общего выхода диаминосоединений. Их изомерный состав, зависящий от концентрации кислоты и природы заместителя в ароматическом кольце, определяется соотношением концентраций молекулярных ассоциатов ArNH₂·HSO₄⁻, образующихся при взаимодействии ArNH₃⁺ с сульфат-ионами, ионных пар ArNH₃⁺, HSO₄⁻ и катионов ArNH₃⁺. В 10 М H₂SO₄ из *пара*- и *орто*-анизидинов получен 4-метокси-1,3-фенилендиамин в качестве соответственно основного (ВГ = 64.3%, МД = 99.6%) и единственного (ВГ = 61.0%) продукта. В 17 М кислоте из *пара*-хлоранилина с ВГ и МД 91.0 и 99.7% синтезирован 4-хлор-1,3-фенилендиамин.

Отметим, что использование редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) для эффективного синтеза аминов в процессах химического аминирования является проблематичным вследствие разбавления реакционной среды водой, вносимой с коммерческим сернокислым раствором Ti(III) в ходе эксперимента. В электрохимическом же варианте функционализации используется невысокая концентрация ионов титана (0.1 М), и вода при проведении электролиза появляется только в результате восстановления NH₂OH.

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