

УДК 542.958.3:541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ АНИЗОЛА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ РАЗБАВЛЕННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Ю.А. Лисицын, Н.В. Бусыгина

Аннотация

Оценено влияние органических растворителей, используемых при аминировании ароматических соединений в средах с высоким содержанием серной кислоты, на эффективность процесса непрямого катодного аминирования анизола в 1.5 М H₂SO₄. Установлено, что в разбавленной серной кислоте уксусная кислота и ацетонитрил не повышают, а понижают выход продуктов аминирования, то есть слабокислые водно-органические растворы непригодны для электросинтеза ароматических аминосоединений.

Введение

Электрохимическое аминирование ароматических соединений с помощью гидроксилamina и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) проводят в водных растворах H₂SO₄ [1, 2]. Более высокая эффективность замещения наблюдается либо в разбавленных (1–3 М), либо в концентрированных (> 7 М) сернокислых электролитах. Исследования [3–5], проведенные в средах с высоким содержанием H₂SO₄, показали, что при аминировании субстратов, имеющих низкую растворимость в водных средах, целесообразно использовать органические растворители, уксусную кислоту или ацетонитрил. Введение в сернокислый католит одного из двух растворителей позволяет получать ароматические аминосоединения с практически количественными выходами по току и гидроксилмину при полной конверсии источника аминорадикалов [2, 5].

С экономической точки зрения электросинтез органических соединений желательнее проводить в разбавленных растворах электролитов, имеющих, как правило, высокую удельную электропроводность и в значительной степени снимающих проблему загрязнения продуктов электролиза компонентами электролита. Поэтому с позиций оценки перспектив получения ароматических аминов в водно-органических растворах разбавленной серной кислоты в настоящей работе выполнена серия электролизом системы Ti(IV) – NH₂OH – C₆H₅OCH₃ в 1.5 М H₂SO₄ в области первого (менее выраженного) максимума на зависимости выхода продуктов аминирования ароматических субстратов от концентрации серной кислоты [1, 2].

1. Методика эксперимента

Аминирование анизола выполняли в трехэлектродной стеклянной электрохимической ячейке, снабженной рубашкой для термостатирования, обратным

холодильником и керамической диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства.

Катодит, водный раствор 1.5 М серной кислоты, содержащий 0.1 М Ti(IV), 0.2 М гидроксиламина и требуемую концентрацию либо уксусной кислоты, либо ацетонитрила, имел объем 25 мл. Объем ароматического субстрата, добавляемого к катодиту, составлял 5 мл. Высокодисперсную эмульсию анизол в электролите поддерживали с помощью магнитной мешалки. Перед электролизом кислород, растворенный в двухфазной системе, удаляли потоком аргона, предварительно пропущенным через склянку Дрекселя, содержащую компоненты рабочей эмульсии. В ходе электрохимического процесса инертный газ пропускали над эмульсией.

Титан(III) генерировали на ртутном катоде при плотности тока 2 mA/cm^2 и температуре 40°C , конструкция катодной части нашей электрохимической ячейки, описанная в работах [4, 6], обеспечивала постоянство площади ртутного электрода (12.3 cm^2) при интенсивном перемешивании эмульсии. Гальваностатический режим электролиза обеспечивали с помощью потенциостатов П-5848 или ПИ-50-1. Точный контроль и автоматическую регистрацию катодного потенциала, измеряемого относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, осуществляли, соответственно, посредством вольтамперметра Щ-4313 и самописцев КСП-4 или ЛКД4-003. Количество электричества, потребляемое в электрохимическом процессе, составляло 250 Кл. Анодом служила платиновая проволока, анолитом – водный раствор 1.5 М серной кислоты.

После завершения электролиза катодит нейтрализовали при охлаждении последовательной обработкой насыщенным водным раствором NaOH и гидрокарбонатом натрия. Продукты электролиза экстрагировали хлороформом.

Количественный анализ изомерных анизидинов проводили на хроматографе Chrom-4 с ионизационно-пламенным детектором. Температура стеклянной колонки [$2500 \times 3 \text{ mm}$, 5% XE-60 на Chromaton N-AW-DMCS ($0.160\text{--}0.200 \text{ mm}$)] составляла 150°C , скорость гелия, газа-носителя, – 15 мл/мин (качественный состав аминсоединений подтвержден при помощи детектора по теплопроводности и трех фаз: XE-60, SE-30 и OV-17).

Полярграфические исследования выполняли при 25°C в стеклянной полярграфической ячейке, снабженной рубашкой для термостатирования. Запись вольтамперограмм обескислороженных растворов осуществляли в трехэлектродном режиме при помощи полярграфов ПУ-1, РА-2 и двухкоординатного самописца ЛКД4-003. Скорость развертки потенциала (v) составляла 5 мВ/с.

При снятии классических полярграмм в качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали, соответственно, ртутный капаящий электрод (РКЭ, масса вытекания ртути 3.6 мг/с) и донную ртуть. Потенциал РКЭ измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Требуемый период капания РКЭ (0.51 с) обеспечивали посредством электромагнитного каплесбрасывателя.

Регистрацию потенциодинамических кривых в ячейке для электросинтеза осуществляли в трехэлектродном режиме с помощью потенциостата П-5848 и самописца КСП-4. Скорость изменения потенциала стационарного ртутного

электрода (СРЭ) соответствовала полярографической; детали эксперимента аналогичны таковым для процесса аминирования анизола.

В работе использовали 15%-ный раствор сернокислого титана(IV) в 4 М H₂SO₄ (чда); серную кислоту (хч); сернокислую соль гидроксиламина (ч), дважды перекристаллизованную из водного раствора; NaOH (чда); NaHCO₃ (хч); перегнанные с дефлегматором анизол (ч), хлороформ (чда) и уксусную кислоту (хч); изомерные анизидины (ч), очищенные перегонкой в вакууме над KOH; ацетонитрил, обработанный KMnO₄ и перегнанный над P₂O₅. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

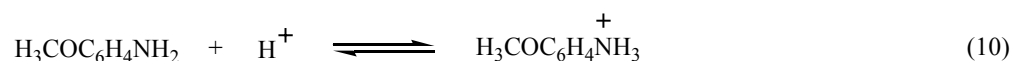
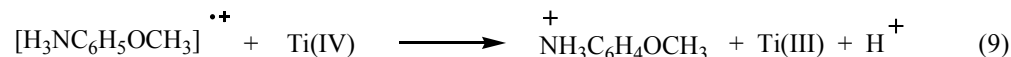
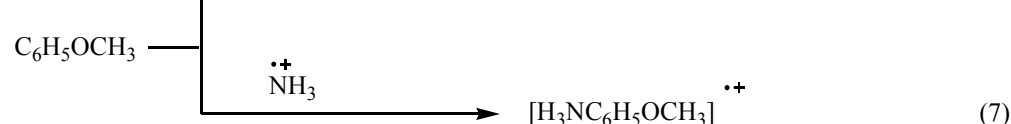
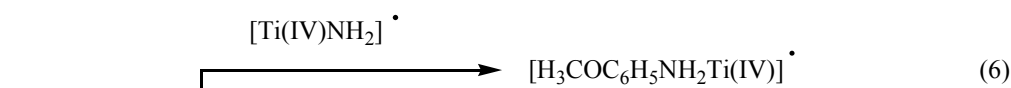
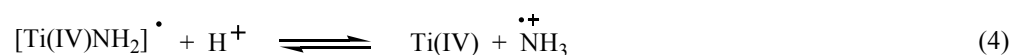
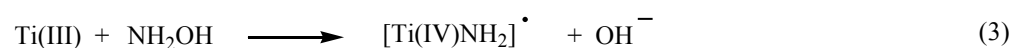
2. Результаты и их обсуждение

Выбор анизола в качестве объекта исследования обуславливался активностью его ароматического кольца по отношению к электрофильным реагентам и полнотой окисления метоксиаминоциклогексаденильных интермедиатов ионами Ti(IV) в слабокислых средах [6]. В этих условиях процесс аминирования анизола может быть описан следующей схемой:

Катод:



Катодит:



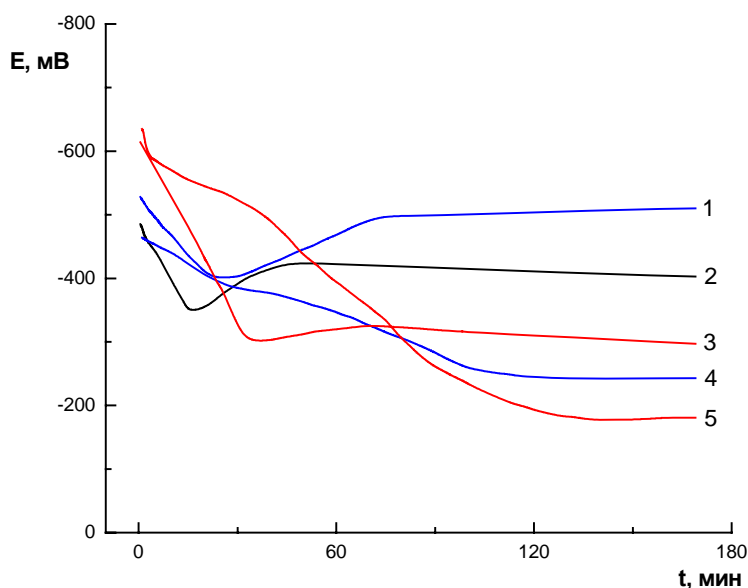


Рис. 1. Изменение потенциала ртутного катода в ходе электролиза системы Ti(IV) – NH₂OH – C₆H₅OCH₃ в 1.5 М H₂SO₄ в отсутствие (2) и в присутствии 1 (3), 3 (5) М CH₃COOH и 1.1 (1), 5.5 (4) М CH₃CN

Поскольку выход и изомерный состав продуктов аминирования зависят от мольного отношения воды и серной кислоты (МОВСК) в растворе [1, 2], для более корректного сравнения влияния органических растворителей на результаты электролиз в одной и той же величине МОВСК ацетонитрил и уксусную кислоту добавляли в равных объемных концентрациях. Молярные концентрации растворителей в попарно сравниваемых электролитах отличались при этом примерно на 10%. За основу был взят режим электролиза, использовавшийся при аминировании бензола в водно-органических растворах с высоким содержанием серной кислоты [5]. Ароматический субстрат брали в большом избытке по отношению к гидроксиламину, и критерием эффективности замещения служил общий выход анизидинов по току. Процессы аминирования протекали в области потенциалов, в которой реакция электрохимического выделения водорода на ртутном катоде не реализуется (рис. 1).

Продуктами функционализации анизол в электролите, не содержащем органический растворитель, являются изомерные анизидины. Их общий выход по току составляет не многим более 6%; анизол – субстрат, нерастворимый в воде, и основное количество радикального аминирующего реагента исчезает в реакции образования аммиака (см. уравнение (5)). Выход анизидинов в рассматриваемых условиях на 2% ниже выхода, сообщенного в работе [6], вследствие использования нами несколько большей катодной плотности тока и меньшей температуры.

Введение в католит на основе 1.5 М H₂SO₄ органических растворителей, в отличие от введения в сильноокислые растворы, не только не повышает, но, напротив, понижает выход анизидинов (рис. 2). Как и в средах с высокой концентрацией серной кислоты [3–5] эффективность замещения в уксуснокислых растворах ниже, чем в растворах, содержащих ацетонитрил.

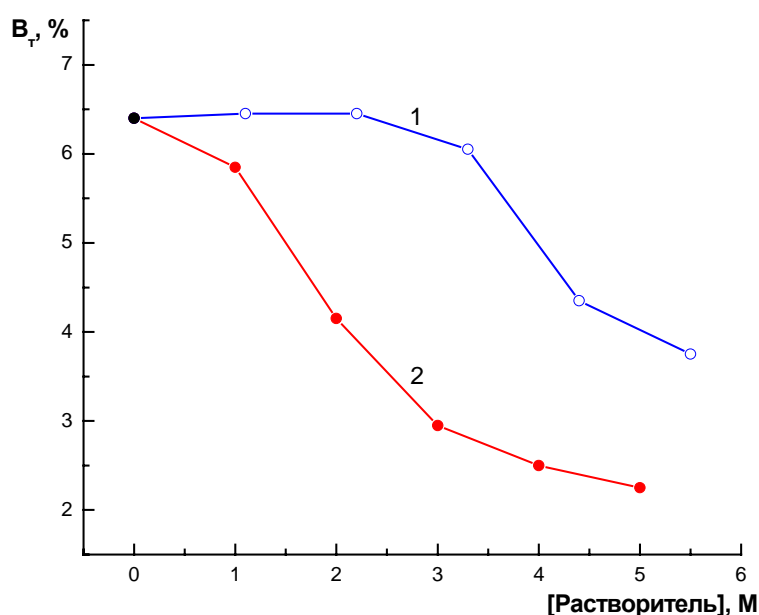


Рис. 2. Влияние концентрации CH_3CN (1) и CH_3COOH (2) на общий выход по току изомерных анизидинов в процессе электрохимического аминирования анизола в 1.5 М H_2SO_4

Увеличение концентрации серной кислоты в электролите приводит к смещению равновесия (2) вправо. Вследствие этого в разбавленных водных растворах H_2SO_4 возрастание ее содержания сопровождается падением общего выхода по току изомерных анизидинов [6], обусловленным повышением в ходе электролиза концентрации катодно генерируемого Ti(III) и вклада реакции (5) в исчезновение аминирующего реагента. Принимая во внимание, что рост концентрации органического растворителя в 1.5 М H_2SO_4 также сопровождается падением МОВСК (при наиболее высокой концентрации растворителя величина МОВСК водно-органического раствора примерно соответствует МОВСК 2.1 М H_2SO_4), можно полагать, что в изучаемых водно-органических растворах увеличение скорости конкурентной аминированию реакции образования аммиака (аммония) воздействует на электрохимический процесс в большей степени, чем повышение в электролите концентрации ароматического субстрата.

В водном растворе 1.5 М H_2SO_4 в соответствии с природой заместителя и в согласии с данными работы [6] атака аминокатион-радикала протекает преимущественно в *орто*- и *пара*-положения ароматического кольца анизола [(*орто* + *пара*)/*мета* = 12.3, *орто*/2 *пара* = 1.3, 2 *пара*/*мета* = 6.8]. За счет положительного эффекта поля [7, 8] атома кислорода метокси-группы *орто*-положение кольца активировано в большей степени, чем *пара*-положение.

Появление в электролите органического растворителя находит отражение в определенном изменении изомерного состава продуктов аминирования ароматического субстрата (рис. 3). Повышение содержания как уксусной кислоты, так и ацетонитрила сопровождается возрастанием доли *пара*-анизида. Рост выхода по току *пара*-изомера происходит главным образом за счет *орто*-изомера.

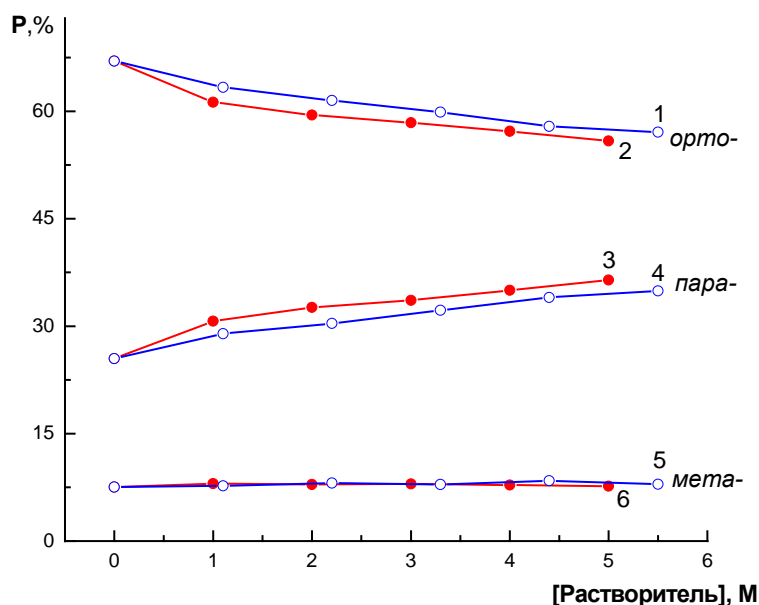


Рис. 3. Изомерное распределение анизидинов в 1.5 М H_2SO_4 в зависимости от концентрации CH_3COOH (2,3,6) и CH_3CN (1,4,5)

Зависимости, представленные на рис. 3, похожи на зависимости изомерного распределения анизидинов от концентрации серной кислоты в отсутствие растворителей [6]. Однако при одном и том же значении МОВСК изменения в долевом распределении *орто*- и *пара*-анизидинов более существенны в водно-органических растворах. Меньшее содержание *орто*-изомера в средах, содержащих органические растворители, по сравнению с водными растворами, имеющими ту же самую величину МОВСК, может быть результатом целого ряда причин, а именно, уменьшения полевого эффекта вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды, увеличения размеров катион-радикального интермедиата, обусловленного сольватацией, а также изменения структуры комплексов титана(IV), отвечающих за реароматизацию метоксиаминоциклогексанильных радикалов.

Об участии растворителей в процессах комплексообразования свидетельствуют, например, результаты вольтамперометрических исследований, выполненных на РКЭ (рис. 4, 5) и стационарном ртутном электроде (рис. 6, 7). В частности, при добавлении в сернокислый раствор ацетонитрила вторая волна восстановления $Ti(IV)$ при низких его концентрациях смещается в область более катодных потенциалов настолько, что перекрывается волной восстановления ионов гидроксония (рис. 4). А на внедрение молекул уксусной кислоты (и/или ацетат-ионов) в координационную сферу $Ti(IV)$ помимо полярографических данных указывает также появление белого осадка в процессе приготовления растворов. Осадок, образующийся при приливании органического растворителя к сернокислому раствору ионов металла, растворяется при добавлении воды. Сопоставление потенциалов восстановления $Ti(IV)$ на РКЭ (рис. 5) и стационарном ртутном электроде в ячейке для аминирования (рис. 6, 7) с потенциалами, при которых протекает синтез анизидинов (рис. 1) свидетельствует

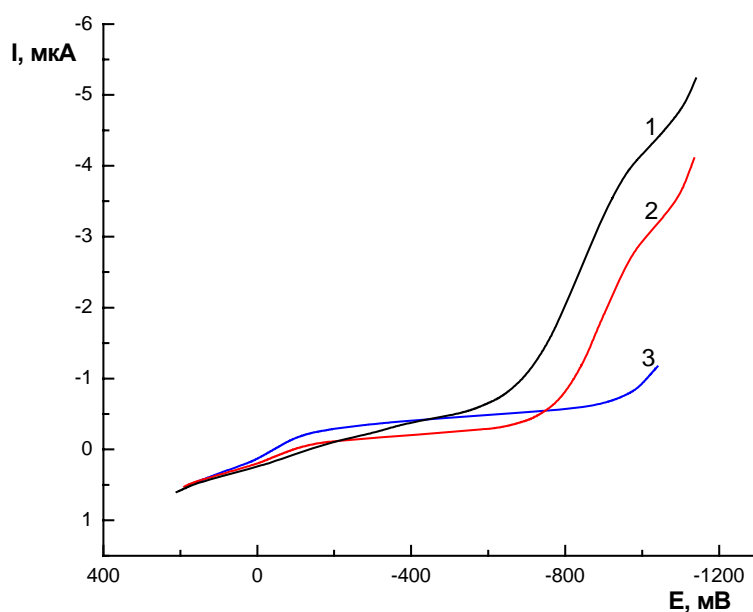


Рис. 4. Полярограммы восстановления 0.001 М Ti(IV) в 1 М H₂SO₄ в отсутствие (1) и присутствии 5 М CH₃COOH (2) или 5.5 М CH₃CN (3)

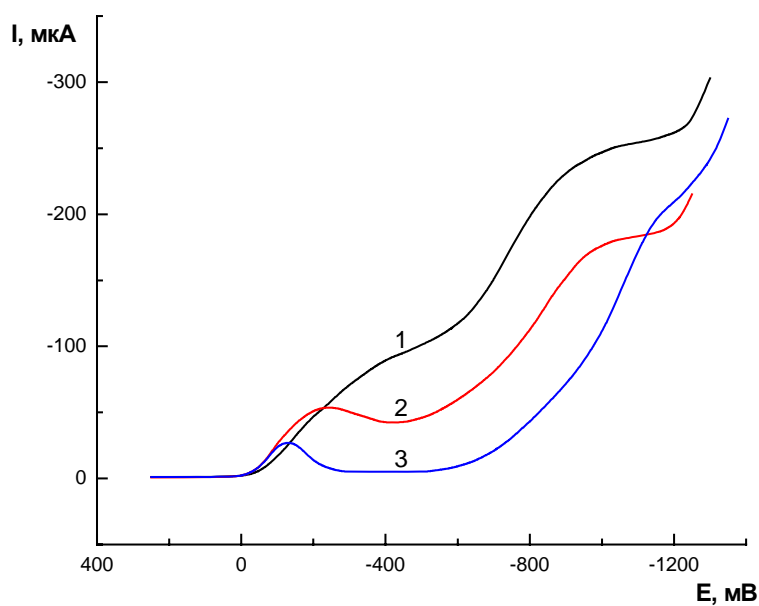


Рис. 5. Вольтамперограммы восстановления 0.1 М Ti(IV) на РКЭ в 1.5 М H₂SO₄, не содержащей (1) и содержащей 5 М CH₃COOH (2) или 5.5 М CH₃CN (3)

о том, что в процессе аминирования анизола принимают участие не все, а лишь электрохимически наиболее активные комплексы титана(IV), восстанавливающиеся при потенциалах первых полярографических волн.

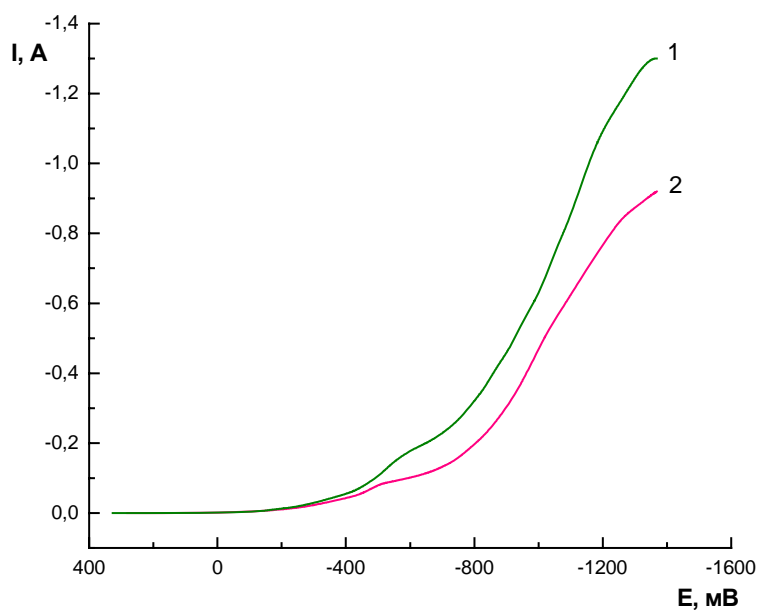


Рис. 6. Потенциодинамические кривые восстановления 0.1 М Ti(IV) на СРЭ в водном растворе 1.5 М H₂SO₄ в отсутствие (2) и присутствии 0.2 М NH₂OH (1), $\nu = 5$ мВ/с

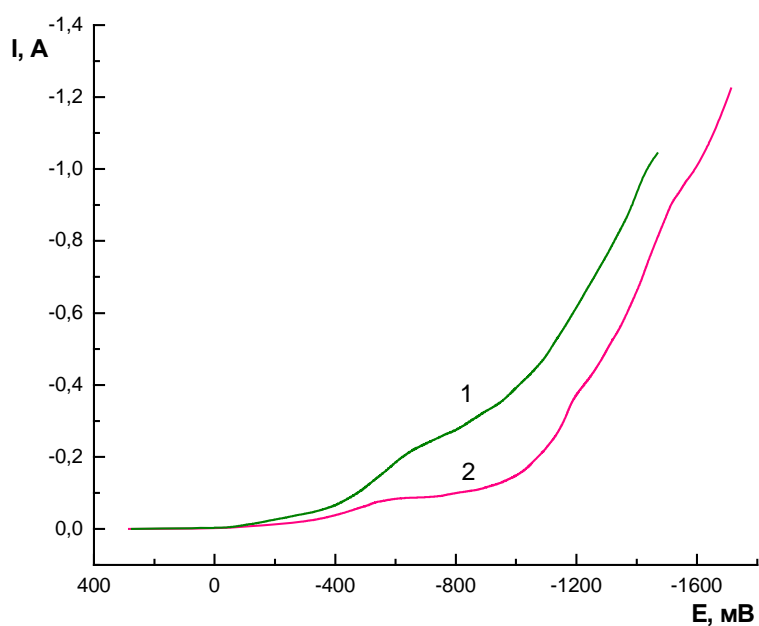


Рис. 7. Потенциодинамические кривые восстановления 0.1 М Ti(IV) на СРЭ в 1.5 М H₂SO₄, содержащей 5.5 М CH₃CN, при наличии (1) и в отсутствие (2) 0.2 М NH₂OH, $\nu = 5$ мВ/с

Растворители входят в координационную сферу не только Ti(IV), но и Ti(III). На это указывает наличие в водно-органических средах заметных каталитических токов, наблюдаемых в условиях конвективной диффузии. В водно-органическом растворе, содержащем ацетонитрил (рис. 7), каталитический ток

превышает аналогичный ток, регистрируемый в водном растворе (рис. 6), хотя, как известно [1], уменьшение величины МОВСК в водном растворе снижает кажущуюся константу скорости реакции между $Ti(III)$ и гидроксиламином. Например, при $15^{\circ}C$ константа скорости, оцененная полярографическим методом [9], уменьшается почти в 4 раза при увеличении концентрации серной кислоты с 1 до 2.3 М. Повышение скорости генерирования аминорадикалов в водно-органической среде указывает на то, что снижение выхода анизидинов в присутствии растворителей связано не только с уменьшением концентрации непротонированного гидроксилamina, но и, по-видимому, с повышением восстановительного потенциала $Ti(III)$.

Таким образом, изучение процесса электрохимического аминирования анизола в 1.5 М H_2SO_4 показало, что водно-органические среды, содержащие разбавленную серную кислоту, непригодны для синтеза ароматических моноаминосоединений. Аминирование следует проводить в растворах, имеющих концентрацию H_2SO_4 более 7 М.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32936).

Summary

Yu.A. Lisitsyn, N.V. Busygina. Electrochemical amination of anisole in water-organic solutions of dilute sulfuric acid.

The estimation of acetic acid and acetonitrile influence on the efficiency of indirect cathodic amination of aromatics in 1.5 M H_2SO_4 was carried out. It was found that the addition of the organic solvents inert towards radical intermediates decreased the yield of amination products. Thus, weakly acidic water-organic solutions are unsuitable for the electrosynthesis of aromatic amines.

Литература

1. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование непредельных и ароматических соединений // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 103–114.
2. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Каргин Ю.М. Электрохимическое катион-радикальное аминирование ароматических соединений // РХЖ (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 5. – С. 121–128.
3. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование бензола в водных растворах серной кислоты и органического растворителя // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 12. – С. 1427–1433.
4. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование в системе $Ti(IV) - NH_2OH - C_6H_6$. Эффективность процесса в сернокислом растворе, содержащем органический растворитель // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 8. – С. 993–996.
5. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование. Эффективность радикального замещения // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 9. – С. 1129–1133.
6. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. Электрохимическое аминирование. II. Влияние кислотности электролита // Журн. общ. химии. – 1993. – Т. 63, Вып. 6. – С. 1312–1317.
7. Ингольд И. Теоретические основы органической химии. – М.: Мир, 1973. – 1055 с.

8. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 5. Физическая органическая химия. – М.: ВИНТИ, 1985. – 380 с.
9. Мельников Б.В., Лисицын Ю.А., Мингазова Г.И., Каргин Ю.М. Полярографическое поведение $Ti(IV)$, $Ti(IV) - NH_2OH$ в растворах серной кислоты // Журн. общ. химии. – 1991. – Т. 61, Вып. 3. – С. 528–535.

Поступила в редакцию
25.01.07

Лисицын Юрий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: *Yuri.Lisitsyn@ksu.ru*

Бусыгина Наталья Владимировна – аспирант кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.