

УДК 547.414.1; 547.414.5; 661.717.2

НИТРОВАНИЕ АЛКЕНОВ И ОКСИРАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКСИДА АЗОТА (IV) В СРЕДЕ ЖИДКОГО И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА[§]

© 2021 г. Р. Е. Иванов¹, М. Н. Жарков^{1,*}, С. Г. Злотин¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 28.09.2021 г.

Поступило 08.07.2021 г.

После доработки 03.09.2021 г.

Принято к публикации 30.09.2021 г.

Впервые реакции нитрования алкенов и оксиранов диоксидом азота проведены в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода. На примере октена-1, стирола и их производных показана эффективность разработанного метода для получения ценных 1,2-функционализированных продуктов, включая нитроспирты, динитроалканы и нитронитраты. Предложенный способ выгодно отличается от известных аналогов доступностью нитрующего агента, отсутствием побочных продуктов и отработанных органических растворителей, подлежащих утилизации, а также меньшей пожаро- и взрывоопасностью благодаря флегматизирующему влиянию диоксида углерода, используемого в качестве реакционной среды.

Ключевые слова: радикальное нитрование, нитросоединения, сверхкритический диоксид углерода, диоксид азота

DOI: 10.31857/S2686953521050095

ВВЕДЕНИЕ

C–N-Функционализация связи C=C в алкенах является мощным инструментом в синтетической химии. Так, реакцией олефинов с *трет*-бутилнитритом в присутствии окислителей [1, 2] получают 1,2-нитроспирты – ценные синтоны, которые могут быть легко превращены в соответствующие аминоспирты, нитроалкены, нитрокетоны и аминсахара [3–5]. Кроме того, нитрование алкенов открывает путь к получению динитроалканов, нитратов, оксимов и др. [6–8]. Однако масштабированию таких процессов зачастую препятствуют токсичность реагентов, их высокая стоимость, повышенная пожаро- и взрывоопасность реакций, а также образование значительного количества побочных продуктов, требующих последующей переработки и утилизации.

Перспективный путь решения указанных проблем может заключаться в проведении реакций нитрования органических соединений под действием оксида азота (IV) NO₂ в среде жидкого и

сверхкритического диоксида углерода (ж-CO₂ и ск-CO₂ соответственно) [9]. Оксид азота (IV) является полупродуктом крупнотоннажного процесса получения азотной кислоты. В свою очередь сжиженный диоксид углерода хорошо подходит в качестве среды для процессов нитрования [10], так как он не горюч и устойчив к действию сильных окислителей и химически активных радикалов, к числу которых относится радикал NO₂[•]. Характерные для CO₂ высокий коэффициент диффузии и низкая вязкость способствуют интенсификации массообмена. Высокая теплоемкость ($C_p = 4.17 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при 5.8 МПа и 20°C) [11], существенно превышающая теплоемкость органических растворителей, ускоряет теплообмен в реакционной массе, уменьшая риск возникновения локальных перегревов. Обладая крайне низкой токсичностью, диоксид углерода не загрязняет окружающую среду, в отличие от большинства традиционных растворителей. Сжиженный CO₂ может быть легко удален из реакционной массы при декомпрессии [10]. Кроме того, этот неполярный растворитель может способствовать гомолитической диссоциации N₂O₄ в сверхкритических условиях на радикалы NO₂[•], являющиеся активными нитрующими агентами [12].

В среде ж-CO₂ и ск-CO₂ проводят реакции радикальной полимеризации [13]. Однако, на-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”

¹ Институт органической химии им Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

*E-mail: mnzharkov@ioc.ac.ru

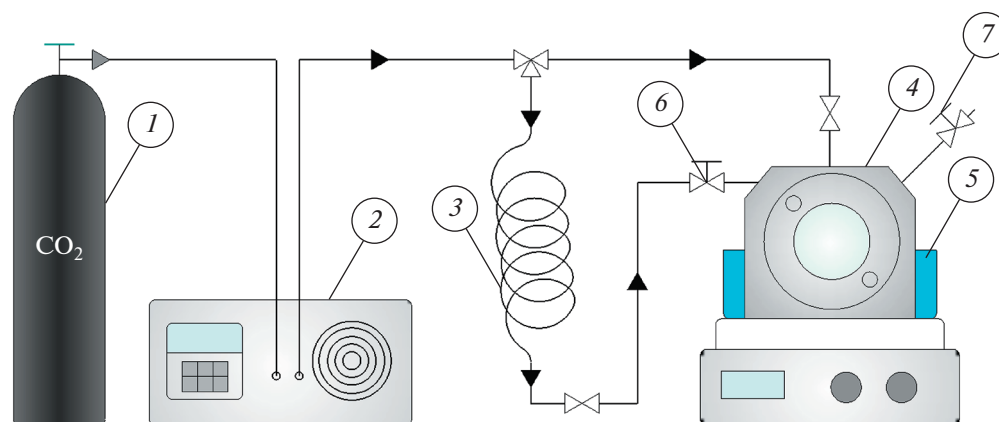


Рис. 1. Схема установки нитрования алкенов в среде ж- и ск-СО₂. 1 – баллон с СО₂; 2 – насос высокого давления; 3 – капилляр-петля; 4 – реактор-автоклав; 5 – термостат; 6 – впускной кран; 7 – выпускной кран.

сколько нам известно, его раньше не применяли в реакциях радикального нитрования.

Данная работа посвящена изучению процессов нитрования различных алкенов оксидом азота (IV) в среде ж-СО₂ и ск-СО₂ и разработке метода получения ценных нитросоединений, характеризующегося низкими значениями рабочей температуры, повышенной экологической и технологической безопасностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Открытый стальной автоклав (4) объемом 22 мл стеклянной пипеткой загружают 7 ммоль (0.22 мл) охлажденного до 4°C NO₂ и автоклав герметизируют (рис. 1). Затем с помощью насоса (2) автоклав заполняют на 1/2 объема жидким СО₂ (марка 4.5, Россия) из баллона (1) и выводят на температурный режим реакции термостатом (5). Субстрат (3 ммоль), который предварительно вносят шприцом в петлю (3), впрыскивается в автоклав (4) потоком жидкого СО₂ открытием впускного крана (6). После этого реакцию массу выдерживают необходимое время при перемешивании в заданных условиях. По окончании процесса автоклав (4) охлаждают для перевода СО₂ в двухфазное состояние (жидкость и газ). Плавно открывая выпускной кран (7), реактор декомпрессируют в течение 3–5 мин, а затем извлекают из него продукты реакции. Важно, что во время декомпрессии не происходит уноса продуктов реакции, так как выпускной кран (7) для сброса газообразного СО₂ расположен в верхней части аппарата, а растворенные в жидком СО₂ соединения остаются в нижней его части.

Реакционную массу очищают методом флэш-хроматографии на силикагеле. Соединения 2, 4, 6 и 9 идентифицированы сравнением ¹H ЯМР-спектров с литературными данными [6, 8, 14]. Кроме того, соединения 2 и 4 разделены и иден-

тифицированы с помощью высокоэффективного сверхкритического флюидного хроматографа с масс-детектором (ACQUITY UltraPerformance Convergence Chromatography (UPC²), США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модельным субстратом для изучения реакции нитрования непредельных углеводородов оксидом азота (IV) в среде сжиженного СО₂ послужил октен-1. При температуре >35°C алкен 1 реагирует с NO₂ с высокой степенью конверсии (>95%) сразу после смешения реагентов с образованием смеси 1,2-динитрооктана 2 и 1-нитро-2-гидроксиоктана 4 в соотношении 2 : 4 ≈ 1 : 1 (схема 1). Предшественником нитроспирта 4 является, по-видимому, 1-нитро-2-нитритооктан 3, образующийся наряду с нитросоединением 2 при нитровании алкена 1 [6, 12]. Необходимая для гидролиза 3 влага содержится в воздухе и органических растворителях, с которыми контактируют продукты при их выделении (непосредственно в СО₂ марки 4.5 содержится не более 0.0005% объемных долей водяных паров). Побочным продуктом гидролиза является неустойчивая азотистая кислота, которая разлагается на легко утилизируемые окислы азота и воду. Образование продуктов 2–4 свидетельствует о том, что в реакции нитрования участвуют амбидентные радикалы NO₂[•], присоединяющиеся к алкену с формированием связей C–N или C–O [6, 8]. Региоселективность реакции, по-видимому, объясняется большей термодинамической устойчивостью интернальных C-центрированных радикалов по сравнению с терминальными.

Повышение температуры и давления в реакторе (до 25 МПа и 80°C соответственно), а также увеличение продолжительности реакции и количества нитрующего агента практически не влияют на соотношение продуктов 2 и 4. Постепенное

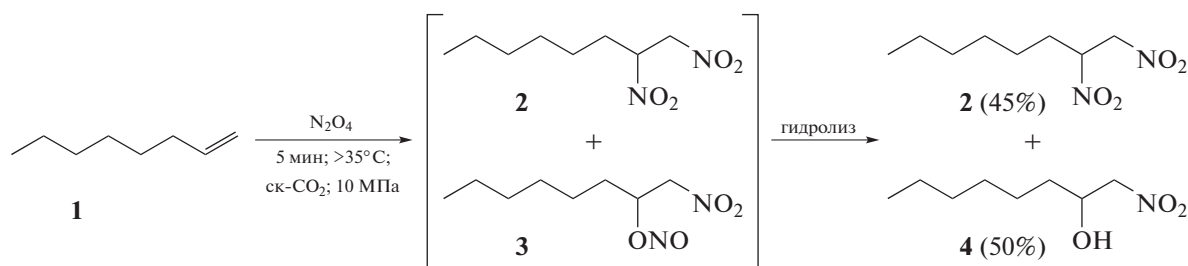


Схема 1. Высокотемпературное нитрование октена-1 под действием N_2O_4 в среде ск- CO_2 .

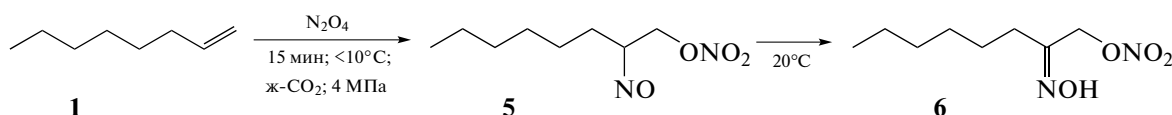


Схема 2. Низкотемпературное нитрование октена-1 под действием N_2O_4 в ж- CO_2 .

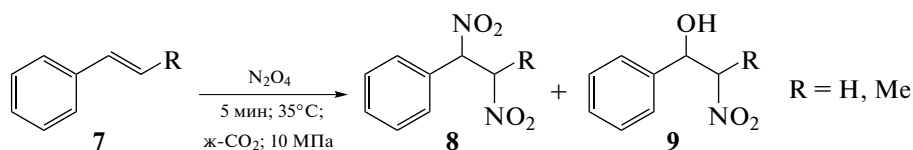


Схема 3. Нитрование стиролов под действием N_2O_4 в среде ск- CO_2 .

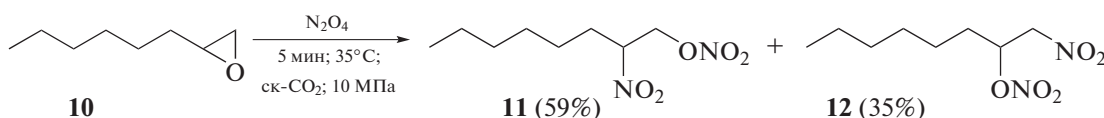


Схема 4. Нитрование оксида октена-1 под действием N_2O_4 в среде ск- CO_2 .

добавление в реакционную массу разбавленного раствора NO_2 в CO_2 , понижающее мгновенную концентрацию нитрующего агента [15], также не оказало эффекта.

Интересный результат получен при проведении реакции нитрования октена-1 при температуре $<10^\circ C$ (схема 2). В этом случае сначала образуется 1-нитрокси-2-нитрооктан **5**, который при нагревании до комнатной температуры перегруппировывается в оксим **6** с характерным изменением окраски системы с ярко-голубой на желтую. Вероятно, понижение температуры способствует рекомбинации двух радикалов NO_2^{\cdot} с образованием поляризованного ассоциата $[NO]^+ [NO_3]^-$. В результате регионаправленность реакции определяется, по-видимому, стерическими факторами, препятствующими сближению объемной нитратной группы со вторичным атомом углерода.

Таким образом, проводя реакцию нитрования алкенов оксидом азота (IV) в среде сжиженного CO_2 , можно изменять ее направление, варьируя температуру процесса.

Общая картина, наблюдаемая при нитровании октена-1, сохраняется и при переходе к другим

субстратам. Так, обработка стирола и *E*- β -метилстирола оксидом азота (IV) в среде ж- и ск- CO_2 при температуре $\geq 35^\circ C$ также приводит к образованию соответствующих α, β -динитропроизводных **8** и α -гидрокси- β -нитропроизводных **9** в соотношении 5 : 4 со степенью конверсии более 95% (схема 3). В данном случае регионаправленность процесса нитрования, по-видимому, диктуется стабилизацией радикалов бензильного типа фенольной группой.

Близкими аналогами алкенов в процессах радикального нитрования являются оксираны. В схожих условиях ($35-70^\circ C$, 8–25 МПа, 5 мин) оксид октена-1 **10** образует смесь изомерных нитронитратов **11** и **12** в соотношении $\sim 3 : 2$ со степенью конверсии более 90% (схема 4). Сопоставимые результаты были получены ранее при нитровании оксиранов в среде $CHCl_3$ [16]. Однако проведение реакции в среде диоксида углерода предпочтительнее, так как позволяет исключить использование токсичных хлорсодержащих растворителей, проводить процесс при $35^\circ C$ ($0^\circ C$ в [16]) в течение всего 5 мин (12–15 ч в [16]) со сравнимым или даже более высоким выходом нитропродуктов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на примере октена-1, стирола и их производных впервые продемонстрирована возможность проведения реакций нитрования алкенов и оксиранов оксидом азота (IV) в среде сжиженного и сверхкритического диоксида углерода. В предложенных условиях указанные субстраты с высокой конверсией превращаются в ценные C–N- и C–O-функционализированные продукты, в частности, нитроспирты, динитроалканы и нитронитраты. Предложенный подход экологичен, так как исключает использование органических растворителей, требующих утилизации. Кроме того, он значительно уменьшает пожаро- и взрывоопасность процессов благодаря применению в качестве реакционной среды устойчивого и негорючего диоксида углерода.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00230).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Taniguchi T., Yajima A., Ishibashi H.* // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. № 14–15. P. 2643–2647. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100315>
2. *Gao L.H., Meng X.X., Wang Y.N., Song S.Z., Ge G.P., Dong Y., Wei W.T., Liu Y.Y., Li Q.* // *Asian J. Org. Chem.* 2019. V. 8. № 3. P. 348–351. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201900019>
3. *Corey E.J., Zhang F.-Y.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 387. № 13. P. 14. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990712\)38:13/14<1931::AID-ANIE1931>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990712)38:13/14<1931::AID-ANIE1931>3.0.CO;2-4)
4. *Grembecka J., Kafarski P.* // *Mini-Reviews Med. Chem.*, 2005. V. 1. № 2. P. 133–144. <https://doi.org/10.2174/1389557013406990>
5. *Chentsova A., Ushakov D.B., Seeberger P.H., Gilmore K.* // *J. Org. Chem.* 2016. V. 81. № 19. P. 9415–9421. <https://doi.org/10.2174/1389557013406990>
6. *Golding P., Powell J.L., Ridd J.H.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* 1996. № 5. P. 813. <https://doi.org/10.1039/p29960000813>
7. *Shiri M., Zolfigol M. A., Kruger H. G., Tanbakouchian Z.* // *Tetrahedron.* 2010. V. 66. № 47. P. 9077–9106. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2004.25.9.1414>
8. *Suzuki H., Mori T.* // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. № 19. P. 6498–6502. <https://doi.org/10.1021/jo9705024>
9. *Zlotin S.G., Dalinger I.L., Makhova N.N., Tartakovskiy V.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 1. P. 1–54. <https://doi.org/10.1070/RCR4908>
10. *Kuchurov I.V., Zharkov M.N., Fershtat L.L., Makhova N.N., Zlotin S.G.* // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 3914–3946. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701053>
11. Thermophysical properties of fluid systems [Electronic resource]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (ссылка активна на 21.04.2021).
12. *Camy S., Letourneau J.J., Condoret J.S.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. V. 43. № 12. P. 1954–1960. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.07.007>
13. *Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., Desimone J.M.* // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. № 2. P. 543–564. <https://doi.org/10.1021/cr9700336>
14. *Piet J.C., Le Hetet G., Cailleux P., Benhaoua H., Carrié R.* // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1996. Vol. 105. № 1. P. 33–44. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202001027>
15. *Giamalva D.H., Kenion G.B., Church D.F., Pryor W.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 23. P. 7059–7063. <https://doi.org/10.1021/ja00257a025>
16. *Darzens G.* // *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 1949. V. 229. P. 1148–1150.

NITRATION OF ALKENES AND OXIRANES WITH NITROGEN OXIDE (IV) IN LIQUID AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA

R. E. Ivanov^a, M. N. Zharkov^{a, #}, and S. G. Zlotin^a

^a *N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: mnzharkov@ioc.ac.ru*

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 28.09.2021

For the first time the reactions of radical nitration of alkenes and oxiranes with nitrogen dioxide in the liquid and supercritical carbon dioxide (sc-CO₂) media were carried out. Using octene-1, styrene, and their derivatives as examples, the effectiveness of the developed method for obtaining valuable 1,2-functionalized products, including nitroalcohols, dinitroalkanes, and nitronitrates have been shown. Due to the application of sc-CO₂, the proposed method compares favorably with known analogs by the absence of by-products and waste organic solvents, as well as less fire and explosion hazards.

Keywords: radical nitration, nitro compounds, supercritical carbon dioxide, nitrogen dioxide