

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ. СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ *пара*- И *орто*-АНИЗИДИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Ю. А. Лисицын^а, *, А. В. Сухов^а

^аХимический институт им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета
Казань, ул. Кремлевская, 18, 420008 Россия

*e-mail: Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2017 г.

После доработки 30.05.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

В водных растворах 4–14 М серной кислоты изучены процессы электрохимического аминирования *пара*- и *орто*-анизидинов с помощью гидроксилamina и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III). Функционализация *пара*-анизида приводит к образованию 4-метокси-1,3- и 4-метокси-1,2-фенилендиамин с выходами по току соответственно до 64.3 и 0.56%. При аминировании *орто*-анизида 4-метокси-1,3-фенилендиамин является единственным продуктом замещения, его выход по току достигает 61%. В условиях, благоприятных для синтеза 4-метокси-1,3-фенилендиамина из анизидинов, наблюдается полная конверсия гидроксилamina, и выходы диаминосоединения по току соответствуют выходам по источнику аминорадикалов.

Ключевые слова: катод, медиаторная система Ti(IV)/Ti(III), гидроксилamin, аминокатион-радикал, *пара*-анизидин, *орто*-анизидин, катион-радикальное ароматическое замещение, 4-метокси-1,3-фенилендиамин

DOI: 10.1134/S0424857018130339

ВВЕДЕНИЕ

В водных растворах H₂SO₄ электрохимическое аминирование анизола с помощью гидроксилamina и медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) дает в качестве основного конечного продукта 4-метокси-1,3-фенилендиамин, образующийся преимущественно из связанных в ионные пары с гидросульфат-ионами катионов *пара*- и *орто*-анизидинов [1]. С учетом данных, полученных в работе [1], с целью оценки перспектив селективного синтеза 4-метокси-1,3-фенилендиамина непосредственно из вышеупомянутых анизидинов в настоящей работе изучены процессы их функционализации в водных растворах 4–14 М H₂SO₄

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аминирование изомерных анизидинов выполняли в стеклянной электрохимической ячейке, снабженной обратным холодильником и рубашкой для термостатирования. Конструкция нашей ячейки [2] с разделенными керамической диафрагмой катодным и анодным пространствами давала возможность использовать и платиновый (8.2 см²), и ртутный (11.0 см²) катоды при по-

стоянстве площади последнего в условиях эксперимента.

Катодит объемом 25 мл содержал водный раствор H₂SO₄ требуемой концентрации, 0.1 М Ti(IV), 0.2 М NH₂OH и 0.2 М *пара*- или *орто*-анизида. Перед электролизом катодит, перемешиваемый при помощи магнитной мешалки IKA RET basic safety control (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Германия), в течение 30 мин деаэрировали потоком аргона, пропущенным предварительно через склянку Дрекселя с водным раствором серной кислоты исследуемой концентрации. В процессе электролиза аргон пропускали над катодитом.

В большинстве случаев функционализацию изомерных анизидинов осуществляли при скорости вращения магнита мешалки (ν) 1200 об/мин. Плотность тока, задаваемая посредством потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N (Metrohm, Нидерланды) или IPC-Pro MF (Вольта, Россия), составляла –2 мА/см². Для получения воспроизводимых значений потенциалов платиновый электрод перед электролизом промывали ацетоном и водой и подвергали катодно-анодной поляризации в водном растворе H₂SO₄ исследуемой концентрации при силе тока ± 0.5 А [1, 2]. Изменение катодного потенциала в течение

электролиза контролировали относительно хлоридсеребряного электрода. Анодом служил электрод из платинированной платины, анолитом — водный раствор H_2SO_4 , имеющий концентрацию кислоты католита.

По окончании электролиза катодит разбавляли водой до концентрации H_2SO_4 1–1.5 М, подщелачивали, охлаждая, до слабокислой реакции насыщенным водным раствором $NaOH$ и нейтрализовали $NaHCO_3$. Аминосоединения экстрагировали хлороформом [3].

Для анализа аминов использовали хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия) с ионизационно-пламенным детектором. Температура капиллярных колонок CP-Sil 8 CB и ВРХ35 (60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) составляла 160°C, давление гелия, газа-носителя, — 200 кПа.

В работе использовали 15%-ный раствор сернокислого титана(IV) в водной 4 М H_2SO_4 (ч. д. а.); сернокислую соль гидроксиламина (Acros, 99%), перекристаллизованную из воды; H_2SO_4 (х. ч.); $NaOH$ (ч. д. а.); $NaHCO_3$ (х. ч.); перегнанный хлороформ (х. ч.); орто-анизидин (Lancaster, 98%), очищенный перегонкой в вакууме над KOH (Acros, for analysis, 85%); сублимированные пара-анизидин (Lancaster, 99%), а также 4-метокси-1,3-фенилендиамин и 4-метокси-1,2-фенилендиамин, полученные нейтрализацией соответственно сернокислой (Aldrich, 98%) и солянокислой (Lancaster, 98%) солей; ртуть (P0), очищенную обработкой кислородом воздуха в 10%-ном водном растворе перегнанной HNO_3 (х. ч.); бидистиллированную воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку при аминировании анизола больший вклад в образование 4-метокси-1,3-фенилендиамина вносит пара-анизидин [1], первой была изучена система $Ti(IV)-NH_2OH-n-CH_3OC_6H_4NH_2$. За основу эксперимента были взяты условия, использованные в работе [1], концентрации гидроксиламина и анизида были эквимольными. В наиболее кислых растворах, в которых возможно окисление ртути титаном(IV) [2], использовали платиновый катод. Для предотвращения реакции электрохимического восстановления ионов гидроксония на поверхности платинового электрода [1] и, следовательно, более корректной оценки влияния концентрации серной кислоты на эффективность процесса аминирования ароматического субстрата [на выход по току (ВТ) продуктов замещения] электролиза с использованием двух катодов проводили, как правило, при повышенной температуре (40°C). Количество электричества, пропускаемое через электролит, составляло 482.4 Кл и соответствовало полной теоретической

конверсии источника аминорадикалов из расчета потребления одного электрона на его молекулу.

В водном растворе 4 М H_2SO_4 функционализация пара-анизида дает только один продукт, 4-метокси-1,3-фенилендиамин. То есть атаке аминокатион-радикалов подвергаются ионные пары $n-CH_3OC_6H_4NH_3^+$, HSO_4^- , в которых реакционная способность ароматического кольца и региоселективность замещения определяются главным образом метоксигруппой (влияние аммониевой группы в значительной степени нивелировано гидросульфат-ионом, за исключением эффекта поля). В соответствии с данными [1] повышение концентрации кислоты в католите приводит к возрастанию ВТ 4-метокси-1,3-фенилендиамина (рис. 1а) и появлению незначительных количеств 4-метокси-1,2-фенилендиамина (рис. 1б), образующегося из ассоциатов, включающих молекулу пара-анизида и гидросульфат-ион. Выходы по току 4-метокси-1,3-фенилендиамина, наблюдаемые в растворах 4–6 М кислоты, существенно ниже выходов, которые можно было бы ожидать на основании результатов работы [1]; в 6 М H_2SO_4 , например, ВТ диамина, составляющий 9.0%, многим больше выхода, полученного при аминировании анизола [1]. Невысокая эффективность функционализации пара-анизида в этих условиях связана с интенсивным протеканием на ртутном катоде параллельного восстановлению $Ti(IV)$ процесса каталитического выделения водорода [4], обусловленного наличием ионов пара-анизидиния, а затем, по-видимому, и появлением дикатионов изомерных метоксифенилендиаминов, разряжающихся легче ионов гидроксония. Рост кислотности католита сопровождается изменением состава комплексов $Ti(IV)$ [5] и смещением потенциалов их восстановления в область более положительных значений [5, 6], вследствие чего скорость процесса каталитического выделения H_2 падает. Если в 4 М H_2SO_4 появление водорода визуальнo фиксируется примерно через 30 мин после начала электролиза (рис. 2, $Q \approx 40$ Кл), к концу электролиза поверхность католита покрыта слоем обильной пены, то в 6 М растворе — более чем через час. Газовыделение и пенообразование в последнем случае менее интенсивные. В 8 М H_2SO_4 выделение H_2 визуальнo уже не наблюдается, однако вид кулонопотенциограммы (рис. 2, кривая 3) еще не позволяет полностью исключить протекание в данных условиях электрокаталитического процесса.

При 40°C наиболее высокие выходы по току как 4-метокси-1,3-фенилендиамина (64.3–63.9%), так и 4-метокси-1,2-фенилендиамина (до 0.50%) регистрируются в растворах 10–12 М H_2SO_4 (рис. 1). Уменьшение общей эффективности электрохимического процесса в более кислых средах обусловлено, по-видимому, протонированием ассо-

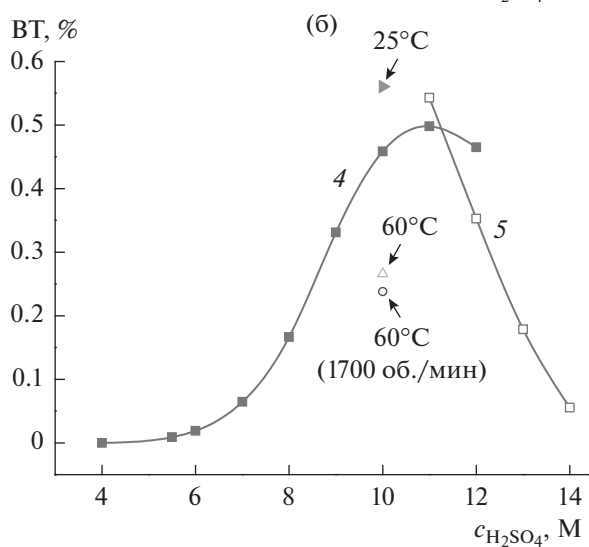
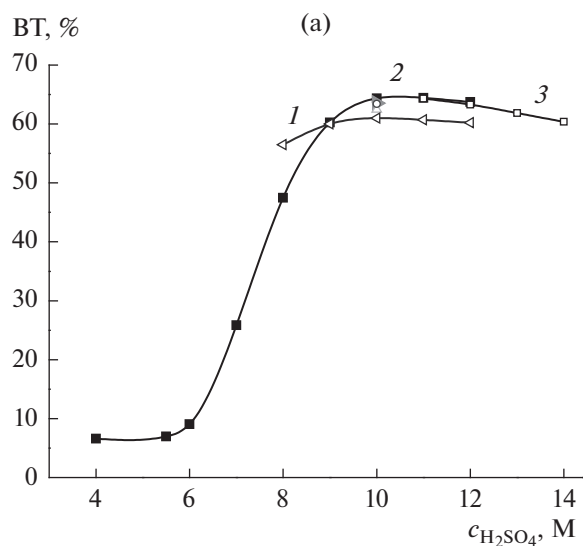


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты на выходы по току 4-метокси-1,3-фенилендиамин (а) и 4-метокси-1,2-фенилендиамин (б) при непрямом катодном аминировании *орто*- (1) и *пара*-анизидинов (2–5) на ртутном (1, 2, 4) и платиновом (3, 5) катодах при 40°C ($c_{\text{Ti(IV)}} = 0.1 \text{ M}$, $c_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0.2 \text{ M}$, $c_{\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2} = 0.2 \text{ M}$, $i = -2 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 482.4 \text{ Кл}$, $S_{\text{Hg}} = 11.0 \text{ cm}^2$, $S_{\text{Pt}} = 8.2 \text{ cm}^2$, $v = 1200 \text{ об./мин}$).

циатов $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^-$, протонированием ионных пар и ионов анизидиния по атому кислорода, а затем и проявлением процесса сульфирования ароматического субстрата. На сульфирование *пара*-анизидина указывает тот факт, что с повышением концентрации серной кислоты снижается общий выход изомерных метоксифенилендиаминов по субстрату при увеличении его конверсии. В растворе 10 M H_2SO_4 общий выход диаминсоединений и конверсия *пара*-ани-

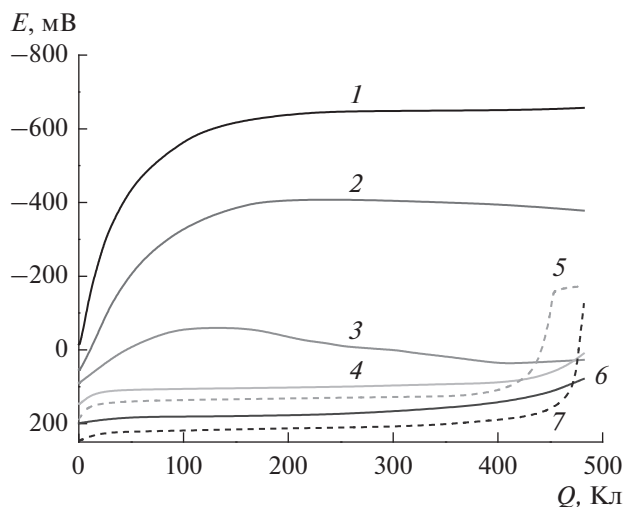


Рис. 2. Изменение потенциала ртутного (1–4, 6) и платинового (5, 7) катодов при электролизе системы $\text{Ti(IV)-NH}_2\text{OH-}n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ в водных растворах при концентрации: 4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4), 11 (5), 12 (6) и 14 M H_2SO_4 (7) при 40°C.

зидина составляют соответственно 98.7 и 65.7%, тогда как в 14 M H_2SO_4 – 85.4 и 70.8%.

Как и в случае аминирования анизола [1], изменение температуры эксперимента при использовании ртутного катода слабо отражается на ВТ 4-метокси-1,3-фенилендиамин (рис. 1а). Выход же 4-метокси-1,2-фенилендиамин с повышением температуры и скорости перемешивания католита падает (рис. 1б), что хорошо согласуется с образованием данного продукта из частиц

$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4^-$, водородная связь в которых слабее электростатического взаимодействия в ионных парах. Отметим, что при v , равной 1700 об./мин, общий выход изомерных метоксифенилендиаминов по *пара*-анизидину является практически количественным (99.6%).

Принимая во внимание результаты аминирования *пара*-анизидина и анизола [1], электролизы системы $\text{Ti(IV)-NH}_2\text{OH-}o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ограничили растворами 8–12 M кислоты. Функционализация *орто*-анизидина приводит к образованию единственного продукта замещения, 4-метокси-1,3-фенилендиамин, что свидетельствует о нахождении субстрата в данных средах только в виде катионов, связанных и несвязанных в ионные пары. Несколько неожиданный факт отсутствия даже незначительных количеств 2-метокси-1,3-фенилендиамин может быть следствием стерических ограничений в катионе, обусловленных строением метоксигруппы и взаимодействием ее атома кислорода с положительно заряженными компонентами католита.

В условиях отсутствия процесса электрокаталитического выделения водорода выходы по току

4-метокси-1,3-фенилендиамин, регистрируемые при аминировании *орто*-анизида, несколько меньше выходов, полученных при функционализации *пара*-анизида. В растворах 10–12 М серной кислоты выходы составляют 61.0–60.2% (рис. 1а). Эксперименты, выполненные в 10 М H₂SO₄, показали, что изменение температуры от 20 до 60°C практически не влияет на ВТ диамин, наблюдается лишь некоторое снижение его выхода по *орто*-анизиду, со 100 до 98.8%, связанное, по-видимому, с сульфированием ароматического субстрата.

По окончании процесса аминирования *пара*-анизида в 9–14 М H₂SO₄ катоды имели черно-коричневый цвет, переходящий в фиолетовый при разбавлении водой. В ходе электролизис системы Ti(IV)–NH₂OH–*o*-CH₃OC₆H₄NH₂ в растворах 8–12 М кислоты электролиты приобретали устойчивый фиолетовый цвет. Исчезновение окраски проб катодов, характерной для водных растворов Ti(III) [7], при добавлении к ним сернокислого гидроксиламина свидетельствует о полной конверсии источника аминорадикалов в процессах аминирования *пара*- и *орто*-анизида. Следовательно, значения ВТ изомерных метоксифенилендиаминов в данных экспериментах соответствуют выходам по NH₂OH.

Аминирование анизида протекает по цепному механизму [Ti(III) генерируется не только на катоде, но и в объеме катода при окислении соответствующих метоксидиаминоциклогексанильных радикалов титаном(IV)], и для восстановления гидроксиламина требуется количество электричества меньше 482.4 Кл. Поэтому в средах с концентрацией кислоты более 8 М после полной выработки гидроксиламина и восстановления большей части Ti(IV) до Ti(III) на катоде начинает протекать процесс электрохимического восстановления ионов гидроксония, вследствие чего потенциал электрода смещается в сторону более отрицательных значений (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электрохимическое аминирование *пара*- и *орто*-анизида в водных растворах серной кислоты дает с неплохими выходами по току 4-метокси-1,3-фенилендиамин в качестве соответственно основного и единственного продукта. Наибольшая эффективность замещения, превышающая для обоих субстратов 60%, наблюдается в 10 М H₂SO₄. При функционализации *пара*-анизида в данном катоде повышение температуры эксперимента с 25 до 60°C при-

водит к возрастанию массовой доли 4-метокси-1,3-фенилендиамин с 99.1% до 99.6%. Аминирование *орто*-анизида не требует использования повышенных температур и может проводиться при 20°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын, Ю.А., Сухов, А.В. Электрохимическое аминирование. Селективное введение двух аминогрупп в ароматическое кольцо. *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87. С. 20. [Lisitsyn, Yu.A. and Sukhov, A.V., *Electrochemical Amination. Selective Introduction of Two Amino Groups into an Aromatic Ring*, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, p. 16.]
2. Лисицын, Ю.А., Каргин, Ю.М. Электрохимическое аминирование. II. Влияние кислотности электролита. *Журн. общ. химии*. 1993. Т. 63. С. 1312. [Lisitsyn, Yu.A. and Kargin, Yu.M., *Electrochemical amination. II. Effect of electrolyte acidity*, *Russ. J. Gen. Chem.*, 1993, vol. 63, p. 917.]
3. Коренман, И.М. *Константы распределения органических веществ между двумя жидкими фазами*. Вып. 1. Горький: Изд-во Горьк. гос. ун-та, 1975. С. 21–28. [Korenman, I.M., *The distribution constants of organic compounds between two liquid phases (in Russian)*, no. 1, Gor'ki: Gor'ki state univ., 1975. P. 21–28.]
4. Дамаскин, Б.Б., Некрасов, Л.Н., Петрий, О.А., Подловченко, Б.И., Стенина, Е.В., Федорович, Н.В. *Электрохимические процессы в растворах органических соединений*, М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. С. 258. [Damaskin, B.B., Nekrasov, L.N., Petriy, O.A., Podlovchenko, B.I., Stenina, E.V., and Fedorovich, N.V., *Electrode processes in solutions of organic compounds (in Russian)*, Moscow: Publishing house of the Moscow univ., 1985, p. 258.]
5. Лисицын, Ю.А., Бусыгина, Н.В., Зявкина, Ю.И., Штырлин, В.Г. Электрохимическое аминирование. Медиаторная система Ti(IV)/Ti(III) в водных растворах серной кислоты. *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 544. [Lisitsyn, Yu.A., Busygina, N.V., Zyavkina, Yu.I., and Shtyrlin, V.G., *Electrochemical amination. Ti(IV)/Ti(III) mediator system in aqueous solutions of sulfuric acid*, *Russ. J. Electrochem*, 2010, vol. 46, p. 512.]
6. Fatouros, N., Krulic, D., Larabi, N. Electrochemical kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) couple in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 568, p. 55.
7. Реми, Г. *Курс неорганической химии*. Т. 2. М.: Мир, 1974. С. 69–70. [Remy, H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band II, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-C., 1961. 1023 p.]