

ПРЕВРАЩЕНИЕ СПИРТОВ В НИТРИЛЫ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ¹

© 2020 г. В. П. Кашпарова^{а, *}, Е. Н. Шубина^{б, **}, И. Б. Ильчибаева^а, И. И. Кашпаров^{а, б},
И. Ю. Жукова^{б, **}, Е. Ш. Каган^а

^аЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

^бДонской государственный технический университет
пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, 344000 Россия

*e-mail: kashparova2013@mail.ru

**e-mail: iyuzh@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2019 г.

После доработки 22.03.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Изучено превращение спиртов в нитрилы в условиях непрямого электрохимического окисления каталитической системой 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил-йодид калия-пиридин в двухфазной водно-органической среде: хлористый метилен-водный раствор гидрокарбоната натрия (рН 8.6) в присутствии гидроксиламина в качестве источника азота. Целевые продукты получены с выходом до 70% по веществу.

Ключевые слова: спирты, электрохимическое окисление, нитрилы, нитроксильный радикал, пиридин

DOI: 10.31857/S0424857020050059

ВВЕДЕНИЕ

Нитрилы используются для получения красителей, гербицидов, материалов для электроники, а также являются важным промежуточным звеном в органическом синтезе многих фармацевтических препаратов [1, 2]. Основным способом получения нитрилов служит реакция обмена галогена на нитрильную группу [3, 4]. Широко используется метод дегидратации амидов кислот или альдоксимов при помощи различных реагентов и/или высокой температуры [5, 6].

В настоящее время интенсивно разрабатываются каталитические методы синтеза нитрилов с применением различных источников азота, таких как мочевины, меламин, галогениды аммония и др. [7, 8]. В большинстве представленных методов в качестве катализаторов применяются переходные металлы, и синтезы осуществляются в органических растворителях. Использование подобных соединений ведет к увеличению экологической нагрузки на окружающую среду. В связи с этим в органическом синтезе активно проводятся исследования по окислению спиртов и альдегидов с помощью реагентов и катализаторов, не содержащих

тяжелые металлы. В качестве эффективных окислителей широко используют оксоаммониевые соли (ОС) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина [9]. Так в присутствии избытка (2.5 экв) ОС – 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксоаммоний тетрафторбората и гексаметилдисилазана были получены нитрилы из альдегидов [10].

Известно, что прекурсоры ОС нитроксильные радикалы ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (ТЕМРО) могут быть использованы в каталитических количествах для окисления спиртов и альдегидов [11, 12]. Для одноэлектронного окисления ТЕМРО до ОС в качестве первичного окислителя применяют различные соединения, кислород [13] или электрический ток [14, 15]. Преимущество электрохимического способа заключается в экономии реагентов и отсутствии загрязнений [16]. Вариант непрямого электроокисления альдегидов в нитрилы с использованием иодида калия в качестве катализатора описан в ранней работе [17], однако превращение проводилось с использованием токсичных реагентов, таких как безводный метанол, метилат натрия и аммиак. Сведения об однокаталитических электрохимических методах получения нитрилов из спиртов в водных и водно-органических системах, как более безопасных с точки зрения “зеленой химии”, практически отсутствуют. Поэтому в настоящее время су-

¹ Публикуется по материалам XIX Всероссийского совещания с международным участием “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2018, Новочеркасск, 2018.

ществует потребность разработки эффективного и экологичного способа синтеза нитрилов с помощью коммерчески доступных и безопасных окислителей и/или катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (4-АсNH-ТЕМПО) и другие реактивы (Aldrich; $\geq 95\%$), использовались без дополнительной очистки. Газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) осуществляли на хроматографе Agilent 7890А, снабженном масс-селективным детектором Agilent 5975С (ЭУ, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP-5MS по методике [18]. Вольтамперометрические измерения проводили на потенциостате ПИ-50 Pro (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2, объемом 15 мл, в которую помещали электроды: рабочий электрод – платиновый точечный электрод ЭПВ-1 с видимой площадью поверхности 0.01 см^2 , вспомогательный электрод – платиновый электрод марки “Экстра” с площадью рабочей поверхности 1 см^2 ; электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1.

Общая методика окисления спиртов до нитрилов. Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере емкостью 150 мл, снабженном водяной рубашкой, термометром и механической мешалкой. Анод и катод – платиновые пластинки площадью 12 и 6 см^2 соответственно.

В электролизер помещали 0.04 моль спирта, 0.004 моль (0.85 г) 4-АсNH-ТЕМПО, 0.004 моль (0.32 мл) пиридина, растворенных в 40 мл CH_2Cl_2 . Затем добавляли 0.06 моль (5.0 г) NaHCO_3 , 0.04 моль (6.64 г) KI и 0.04 моль (2.8 г) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, растворенных в 80 мл дистиллированной воды (рН водной фазы 8.6). Синтез проводили при плотности тока 0.05 А/см^2 (сила тока 0.6 А) и заканчивали после пропускания 6 F количества электричества. После окончания синтеза электролит обрабатывали насыщенным раствором

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 мл) для удаления избытка йода. Далее водный и органический слои разделяли. Органический слой дополнительно экстрагировали CH_2Cl_2 ($2 \times 20 \text{ мл}$), органические вытяжки объединяли, сушили безводным Na_2SO_4 и анализировали методом ГХ-МС. Для обнаружения кислоты водный слой обрабатывали разбавленной HCl до рН 3 и экстрагировали эфиром ($2 \times 20 \text{ мл}$). Эфирные вытяжки объединяли и анализировали как указано выше.

Масс-спектры полученных нитрилов (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): нонанитрил: 139.1 [M^+] (100), 140.1 [$\text{M}+\text{H}^+$] (9.7), $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$; октанитрил: 125.1 [M^+] (100), 126.1 [$\text{M} + \text{H}^+$] (8.7), $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$; гептанитрил: 111.1 [M^+] (100), 112.1 [$\text{M}+\text{H}^+$] (7.6), $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$; гексанитрил: 97.1 [M^+] (100), 98.1 [$\text{M} + \text{H}^+$] (6.5), $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$; 2-фенилацетонитрил 117.1 [M^+] (100), 118.1 [$\text{M} + \text{H}^+$] (8.7), $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что химическое окисление спиртов каталитической системой 4-АсТЕМПО–йод–пиридин в двухфазной системе органический растворитель – водный раствор NaHCO_3 приводит к образованию соответствующих симметричных сложных эфиров [18]. В тех же условиях, но при генерации йода электрохимическим окислением I^- с высоким выходом образуются альдегиды и/или ангидриды кислот в зависимости от количества пропущенного электричества [19, 20].

Мы сообщаем о новом электрохимическом способе получения нитрилов из спиртов (1) с использованием предложенной нами ранее [19, 20] каталитической системы 4-АсТЕМПО (2)–йодид калия–пиридин с добавкой $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ в качестве источника азота. Предлагаемый метод не требует применения токсичных реагентов и выполняется в мягких условиях (схема).

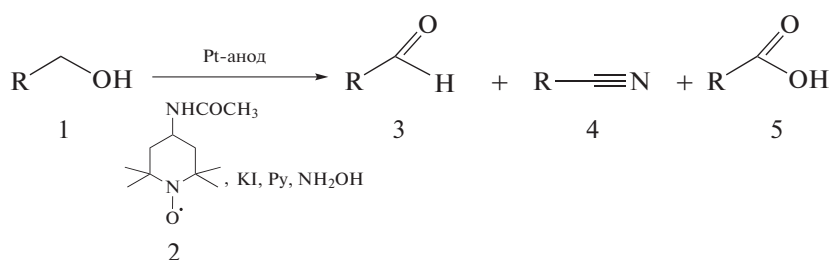


Схема одnoreакторного электрохимического окисления спиртов.

Это – первый случай одnoreакторного электрокаталитического окисления спиртов (1) в нитрилы (4) в водно-органической среде, в отличие от известных примеров превращения спиртов и

альдегидов (3) в сложные эфиры, амиды, нитрилы [19, 21]. Состав продуктов реакции меняется в зависимости от количества пропущенного электричества. Согласно данным ГХ-МС, после про-

Таблица 1. Электрохимическое превращение спиртов в нитрилы каталитической системой 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил–йодид калия–пиридин в присутствии гидроксилана солянокислого^а

Номер опыта	Спирт	Состав продуктов реакции после пропускания 6 F (%) ^б		
		альдегид	кислота	нитрил
1	н-Гексанол	25	5	70
2	н-Гептанол	28	4	68
3	н-Октанол	31	5	64
4	н-Нонанол	32	5	63
5	2-Фенилэтанол	78	5	17
6	п-Метоксибензиловый спирт	97	3	—
7	Тиофеновый спирт	93 ^в	—	—
8	5-Гидроксиметилфурфурол	75 ^в	—	—

Примечания: а) условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов; б) согласно данным ГХ–МС; в) пропущено 4 F, так как в результате длительного электролиза образуются смолообразные продукты.

пускания 2 F электричества основным продуктом является альдегид, а содержание нитрила в реакционной среде не превышает 5–10%. Максимальное количество нитрила зафиксировано после 6 F и в зависимости от структуры исходного спирта составляет 17–70% (табл. 1). В водной фазе электролита обнаружено незначительное количество соответствующих карбоновых кислот (3–5%). При пропускании более 6 F электричества скорость реакции замедляется и появляются побочные смолообразные продукты.

Предположительно образование нитрила происходит в объеме электролита из соответствующего оксима, который в свою очередь получается в результате взаимодействия альдегида и гидроксилана. Альдегид образуется, по-видимому, в электролите вблизи поверхности анода при окислении спирта каталитической системой 4-Ас-ТЕМРО–йодид калия–пиридин. Согласно данным вольт-амперных исследований, полученным на Pt-электроде в растворе 0.1 М NaHCO₃ (рН 8.6) + 0.003 М NHAc–ТЕМРО при скорости развертки потенциала 0.1 В/с на ЦВА-кривой наблюдается типичная окислительно-восстановительная пара 4-NHAc-ТЕМРО/4-NHAc-ТЕМРО⁺ при 0.65 и 0.60 В (относительно Ag/Ag⁺), соответствующая одноэлектронному переносу [14]. При добавлении к раствору гексанола (0.03 М) морфология ЦВА-кривой изменяется, и наблюдается увеличение значения тока анодного пика и исчезновение тока пика ре-восстановления катиона оксоаммония, что свидетельствует о достаточно быстром взаимодействии спирта и 4-NHAc-ТЕМРО⁺. Добавление пиридина приводит к резкому росту величины тока анодного пика. Это демонстрирует промотирующее действие пиридина на взаимодействие 4-NHAc–ТЕМРО⁺ со спиртом, приводящее к превращению последнего в альдегид. В свою очередь 4-NHAc–ТЕМРО⁺ восстанавлива-

ется до гидроксилана (4-NHAc–ТЕМРОН), последний может окисляться в следующем цикле. Далее в растворе в присутствии гидроксилана образовавшийся альдегид превращается в соответствующий оксим, который подвергается дегидратации до нитрила. Использование двухфазной системы способствует растворению спирта, переходу промежуточных соединений и продукта реакции в органическую фазу и препятствует процессу окисления альдегида до карбоновой кислоты [18–20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый однореакторный метод непрямого электрохимического превращения алифатических спиртов в нитрилы с выходом по веществу до 70% в двухфазной среде CH₂Cl₂/NaHCO₃ (водн.) в присутствии каталитической системы 4-Ас-ТЕМРО–йодид калия–пиридин и гидроксилана в качестве источника азота.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили на лабораторном оборудовании Центра коллективного пользования “Нанотехнологии” Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 16-13-10444).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim, J., Kim, H. J., and Chang, S. Synthesis of Aromatic Nitriles Using Nonmetallic Cyano-Group Sources, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2012, vol. 51(48), p. 11948.
2. Anbarasan, P., Schareina, T., and Beller, M., Recent developments and perspectives in palladium-catalyzed cyanation of aryl halides: synthesis of benzonitriles, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40(10), p. 5049.
3. Lindley, J., Tetrahedron report number 163: copper assisted nucleophilic substitution of aryl halogenm *Tetrahedron*, 1984, vol. 40(9), p. 1433.
4. Beletskaya, I.P., Sigeev, A.S., Peregudov, A.S., and Petrovskii, P.V., Catalytic Sandmeyer cyanation as a synthetic pathway to aryl nitriles, *J. organometallic chem.*, 2004, vol. 689(23), p. 3810.
5. Kuo, C.-W., Zhu, J.-L., Wu, J.-D., Chu, C.-M., Yao, C.-F., and Shia, K.-S., A convenient new procedure for converting primary amides into nitriles, *Chem. Commun.*, 2007, vol. 3, p. 301.
6. Yamaguchi, K., Fujiwara, H., Ogasawara, Y., Kotani, M., and Mizuno, N., A tungsten–tin mixed hydroxide as an efficient heterogeneous catalyst for dehydration of aldoximes to nitriles, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, vol. 46(21), p. 3922.
7. Yin, W., Wang, C., and Huang, Y., Highly practical synthesis of nitriles and heterocycles from alcohols under mild conditions by aerobic double dehydrogenative catalysis, *Org. Lett.*, 2013, vol. 15(8), p. 1850.
8. Sridhar, M., Reddy, M.K.K., Sairam, V.V., Raveendra, J., Godala, K.R., Narsaiah, C., Ramanaiah, B.C., and Reddy, C.S., Acetohydroxamic acid: a new reagent for efficient synthesis of nitriles directly from aldehydes using $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ as the catalyst, *Tetrahedron Lett.*, 2012, vol. 53(27), p. 3421.
9. Bobbitt J.M., Bartelson A.L., Bailey W.F., Hamlin T.A., and Kelly C.B., Oxoammonium salt oxidations of alcohols in the presence of pyridine bases, *J. Org. Chem.*, 2014, no. 79, p. 1055.
10. Kelly, C.B., Lambert, K.M., Mercadante, M.A., Ovi-an, J.M., Bailey, W.F., and Leadbeater, N.E., Access to nitriles from aldehydes mediated by an oxoammonium salt, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2015, vol. 54(14), p. 4241.
11. Bobbitt, J. M., Bruckner, C., and Merbouh, N., Oxoammonium- and nitroxide-catalyzed oxidations of alcohols, *Org. React.*, 2009, no. 74, p. 103.
12. Kashparova, V.P., Klushin, V.A., Zhukova, I.Yu., Kashparov, I.S., Leontyeva, D.V., Il'chibaeva, I.B., Smirnova, N.V., Kagan, E.Sh., and Chernyshev, V.M., TEMPO-like nitroxide combined with an alkyl-substituted pyridine: An efficient catalytic system for the selective oxidation of alcohols with iodine, *Tetrahedron Lett.*, 2017, vol. 58, p. 3517.
13. Shen, Z.L., Chen, M., Fang, T.T., Li, M.C., Mo, W.M., Hu, B.X., Sun, N., and Hu, X.Q., Transformation of ethers into aldehydes or ketones: a catalytic aerobic deprotection/oxidation pathway, *Tetrahedron Lett.*, 2015, vol. 56(21), p. 2768.
14. Nutting, J.E., Rafiee, M., and Stahl, S.S., Tetramethylpiperidine N-oxyl (TEMPO), phthalimide N-oxyl (PINO), and related N-oxyl species: electrochemical properties and their use in electrocatalytic reactions, *Chem. rev.*, 2018, vol. 118(9), p. 4834.
15. Lu, J.-J., Ma, J.-Q., Yi, J.-M., Shen, Z.-L., Zhong, Y.-J., Ma, C.-A., and Li, M.-C., Electrochemical polymerization of pyrrole containing TEMPO side chain on Pt electrode and its electrochemical activity, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 130, p. 412.
16. Yi, J.M., Tang, D.Y., Song, D.D., Wu, X.H., Shen, Z.L., and Li, M.C., Selective oxidation of benzyl alcohol on poly (4-(3-(pyrrol-1-yl) propionamido)-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-1-yloxy) electrode, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19(8), p. 2291.
17. Okimoto, M. and Chiba, T., Electrochemical transformations of aldehydes into methyl carboxylates and nitriles, *J. Org. Chem.*, 1988, vol. 53(1), p. 218.
18. Кашпарова, В.П., Кашпаров, И.С., Жукова, И.Ю., Астахов, А.В., Ильчибаева, И.Б., Каган, Е.Ш. Окислительная димеризация спиртов в присутствии каталитической системы нитроксильный радикал-йод. *Журн. общей химии*. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1779. [Kashparova, V.P., Kashparov, I.S., Zhukova, I.Yu., Astakhov, A.V., Ilchibaeva, I.B., and Kagan, E.Sh., Oxidative dimerization of alcohols in the presence of nitroxyl radical-iodine catalytic system, *Russ. J. General Chem.*, 2016, vol. 86, Is. 11, p. 2423.]
19. Кашпарова, В.П., Папина, Е.Н., Кашпаров, И.И., Жукова, И.Ю., Ильчибаева, И.Б., Каган, Е.Ш. Однореакторный электрохимический синтез ангидридов кислот из спиртов. *Журн. общей химии*. 2017. Т. 87. № 11. С. 1911. [Kashparova, V.P., Papina, E.N., Kashparov, I.I., Zhukova, I.Yu., Ilchibaeva, I.B., and Kagan, E.Sh., One-pot electrochemical synthesis of acid anhydrides from alcohols, *Russ. J. General Chem.*, 2017, vol. 87, no. 11, p. 1911.]
20. Каган, Е.Ш., Кашпарова, В.П., Жукова, И.Ю., Кашпаров, И.И., *ЖПХ*. 2010. Т. 83. № 4. С. 74. [Kagan, E.Sh., Kashparova, V.P., Zhukova, I.Yu., and Kashparov, I.I., Oxidation of alcohols by iodine in the presence of nitroxyl radicals generated electrochemically, *Russ. J. Applied Chem.*, 2010, vol. 83, no. 4, p. 693.]
21. Gaspa, S., Porcheddu, A., and De Luca, L., Metal-Free Direct Oxidation of Aldehydes to Esters Using TCCA, *Org. Lett.*, 2015, vol. 17, p. 3666.