ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 58, № 12, с. 1302–1344

## ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 547.022.1

# ФОТО- И ЭЛЕКТРОИНИЦИИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ ТИОЦИАНИРОВАНИЯ

© 2022 г. О. М. Мулина, О. В. Битюков, В. А. Виль, А. О. Терентьев\*

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47 \*e-mail: terentev@ioc.ac.ru

> Поступила в редакцию 05.03.2022 г. После доработки 10.03.2022 г. Принята к публикации 12.03.2022 г.

Обзор освещает современный уровень развития фото- и электрохимических методов введения SCN группы в различные органические соединения. Наибольшее внимание уделено анализу литературы с 2010-х годов по настоящее время. Указанный период характеризуется бурным развитием фото- и электрохимических подходов к тиоцианированию. Химия органических тиоцианатов привлекает все большее внимание, так как эти соединения используются в агрохимии для создания инсектицидных, фунгицидных и бактерицидных средств.

Ключевые слова: окисление, электросинтез, фоторедокс катализ, тиоцианирование, связь углерод-сера

Doi 10.31857/S0514749222120023, EDN: MWUWGW

#### СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

## 1. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ КРАТНЫХ С-С СВЯЗЕЙ

2. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ КАРБОЦИКЛОВ

## 3. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

4. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## ВВЕДЕНИЕ

Органические тиоцианаты привлекают огромное внимание химиков по причине возможности их использования в качестве прекурсоров в химии серасодержащих соединений [1–3], а также благодаря их бактерицидным [4, 5], фунгицидным [6–9], и инсектицидным [10,11] свойствам. Введение тиоцианатной группы может быть проведено с использованием либо предварительно полученных электрофильных реагентов [12–15], либо системы SCN<sup>-/</sup>окислитель [3]. В последнем случае в качестве окислителей применяются различные химические соединения [16–23], которые, как правило, производят стехиометрические количества отходов. Поэтому методы тиоцианирования, в которых используется видимый свет и электричество, находят все большую популярность. Настоящий обзор посвящен фото- и электрохимическим подходам к тиоцианированию.

В последние годы были разработаны фотокаталитические методы тиоцианирования, которые используют воздух в качестве «зеленого» окислителя [24, 25] и фотокатализатор, работающий в видимом свете. Низкая стоимость электрического тока, наряду с разнообразием механизмов электрохимических реакций, делают органический электросинтез мощным и экологичным методом проведения окислительно-восстановительных реакций [26-28]. Ключевой стадией фото- или электрохимического тиоцианирования является образование радикала SCN путем одноэлектронного окисления аниона SCN с последующим присоединением к субстрату. Неочевидность обсуждаемых процессов связана с тем, что синтезированные органические тиоцианаты являются электро- и фотохимически лабильными соединениями, поэтому их селективный синтез в данных условиях представляет собой сложную задачу.

В настоящем обзоре методы тиоцианирования классифицированы в зависимости от структуры исходных веществ: от тиоцианирования ненасыщенных связей до карбо- и гетероциклов, и более сложных исходных соединений. Поскольку в фото- и электрохимических процессах часто участвуют одни и те же субстраты, классификация по методу воздействия не применялась. Настоящий обзор, в основном, суммирует исследования по фото- и электрохимическому тиоцианированию, опубликованные после 2010 г.

## 1. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ КРАТНЫХ С-С СВЯЗЕЙ

Исследования процессов тиоцианирования под действием видимого света начались в 20 веке. Фотолиз триарилвинил бромида 1 с тиоцианатом калия при использовании ртутной лампы высокого давления в качестве источника света привел к образованию винилтиоцианата 2 (схема 1) [29]. В некоторых случаях изотиоцианаты 3 были получены как побочные продукты.

Один из первых примеров электрохимического тиоцианирования алифатических двойных связей был опубликован в 2015 г. [30]. Процесс проводился в двухфазной системе растворителей (DCM–H<sub>2</sub>O) с добавлением  $H_2SO_4$  как в условиях постоянного тока, так и в условиях постоянного потенциала. В результате электролиза алкена 4 были получены различные продукты: тиоцианирования-изотиоцианирования 5, дитиоцианирования 6, а также тиоцианирования-гидроксилирования и продукты отрыва протона (схема 2).

Винилтиоцианаты являются ценными интермедиатами органического синтеза. Их двойная связь может вступать в ряд процессов присоединения, что приводит к образованию различных полифункциональных соединений. Предложены как электро-, так и фотохимические подходы к синтезу винилтиоцианатов. В 2020 г. был разработан фоторедокс-катализируемый синтез винил-



Схема 1. Фотолиз триарилвинил бромида 1 в присутствии тиоцианата калия



Схема 3. Фоторедокс-катализируемый синтез винилтиоцианатов 8 из β-нитростиролов 7 и NH<sub>4</sub>SCN



тиоцианатов **8** из β-нитростиролов **7** и тиоцианата аммония (схема 3) [31]. Эозин Y использовали как фотокатализатор, реакцию проводили в CH<sub>3</sub>CN на воздухе.

В данном процессе реализовано «восстановительное гашение». Эозина Y в возбужденной форме окисляет SCN анион до SCN радикала, присоединяющегося к двойной связи  $\beta$ -нитростирола 7 с образованием соответствующего С-центрированного радикала 7'. Анион-радикал эозина окисляется кислородом воздуха с образованием исходной формы. На последнем этапе из 7' элиминируется NO<sub>2</sub>, в результате чего образуется конечный продукт 8 (схема 4).



Схема 4. Предположительный путь образования винилтиоцианатов 8

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 5. Синтез винилтиоцианатов 10 электрохимическим тиоцианированием коричных кислот 9

Электрохимический синтез винилтиоцианатов 10 и 12 был осуществлен из коричных кислот 9 [32] и кетендитиоацеталей 11 [33]. Для тиоцианирования коричных кислот 9 использовали неразделённую электрохимическую ячейку, снабженную платиновой фольгой в качестве электродов (схема 5) [32]. Выходы винилтиоцианатов 10 составили 24–80%, преимущественно образовывалась *Е*-форма. Авторы предположили, что тиоцианирование коричных кислот 9 происходило по радикальному механизму. Первой стадией является анодное окисление тиоцианат-аниона. SCN радикал присоединяется к циннамат-аниону 9', образующемуся в результате депротонирования исходной коричной кислоты 9 гидроксид-анионом, сгенерированным на катоде. В результате образуется радикал 9'', который подвергается анодному окислению и

Схема 6. Возможный путь электрохимического тиоцианирования коричных кислот 9





Схема 7. Совместный электролиз кетендитиоацеталей 11 и KSCN

отщеплению  $CO_2$  с образованием винилтиоцианата **10** (схема 6).

Тиоцианирование кетендитиоацеталей 11 проводили в среде  $CH_3CN-H_2O$  в неразделенной ячейке с использованием платинового анода и угольного катода, а также  $LiClO_4$  в качестве фонового электролита (схема 7) [33]. Разработанная методика продемонстрировала высокую толерантность к функциональным группам.

Авторами выдвинуто предположение, что ключевая стадия реакции может иметь как радикальную, так и ионную природу. В первом случае путь аналогичен описанному выше (схема 6): он включает анодное окисление SCN<sup>-</sup>, присоединение SCN<sup>\*</sup> к двойной связи 11 и окисление образовавшегося радикала в конечный продукт 12. Другой возможный путь начинается с анодного окисления исходного кетендитиоацеталя 11 в катион-радикал 11' с последующей нуклеофильной атакой SCN аниона с образованием интермедиата 11''. Наконец, окисление 11'' дает винилтиоцианат 12 (схема 8).







Сообщалось о ряде подходов к тиоцианированию арилзамещенных енаминонов **13**. В электрохимическом варианте использовалась неразделенная ячейка, снабженная угольным стержневым анодом и катодом из платиновой пластины, KSCN служил как источником SCN-группы, так и электролитом, CH<sub>3</sub>CN использовался в качестве растворителя (схема 9, а) [34]. Для проведения тиоцианирования енаминонов **13b** в условиях фоторедокс катализа в видимом свете были необходимы NH<sub>4</sub>SCN в качестве источника тиоцианогруппы, облучение CFL лампой, бенгальский розовый в качестве фотокатализатора и ТГФ в качестве растворителя (схема 9, b) [35]. Оба метода приводили к целевым соединениям **14** с высокими выходами.

При наличии ОН-группы в орто-положении исходных арилзамещенных енаминонов **13** SCN-





функционализированные хромоны 15 могли быть получены обоими путями (схема 10, а) [34, 35]. Замена растворителя при фотохимическом тиоцианировании енаминонов 13b на этиллактат и использование фотокатализатора на основе Ru позволили синтезировать тризамещенные алкены 16, содержащие карбонильные, тиоциано- и аминогруппы (схема 10, b) [35]. Разработан также электрохимический синтез этих соединений из енаминонов и NH<sub>4</sub>SCN. Наиболее эффективно он протекал в неразделенной ячейке с использованием угольного анода, платинового катода и смеси CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/HFIP в качестве растворителя [36].

Механизмы описанных превращений весьма схожи (схема 11) [34, 35]. Ключевыми этапами являются образование SCN радикала либо путем анодного окисления SCN аниона, либо путем восстановительного гашения фотокатализатора. Присоединение SCN<sup>•</sup> по двойной связи енаминона **13** с последующим окислением образовавшегося

С-центрированного радикала 13' на катоде, окисленной формой фотокатализатора или кислородом воздуха приводит к соответствующему катиону 13". Депротонирование катиона 13" приводит к винилтиоцианатам 14, 16. В случае наличия 2-ОН группы в исходном енаминоне 13 происходит нуклеофильная атака ОН-группы на катион с образованием хромона 15.

Разработаны различные фотокаталитические методы оксотиоцианирования ненасыщенных связей. Соединения **18**, содержащие вицинальные тиоциано- и гидроксигруппы, были синтезированы аэробным тиоцианированием ненасыщенных соединений **17** (схема 12) [37]. Реакция проходила при облучении люминесцентной лампой или солнечным светом с использованием бенгальского розового в качестве фотокатализатора. Разработанный метод совместим с широким спектром стиролов, 2-(проп-1-ен-2-ил)тиофеном и 2,3-диметилбута-1,3-диеном.



Схема 11. Возможные пути тиоцианирования енаминонов 13

Этот процесс протекает аналогично тиоцианированию β-нитростиролов 7 путем восстановительного гашения (схема 4). Но в данном случае образовавшийся С-центрированный радикал 17' перехватывается кислородом воздуха, в результате чего образуется гидропероксид 17''. На последней стадии 17" восстанавливается тиоцианат-анионом в конечное гидрокси-замещенное производное 18 (схема 13).

Были предложены различные подходы к кетотиоцианатам, исходя из разных классов соединений. Арилзамещенные кетотиоцианаты 20 получе-

Схема 12. Фотокаталитическое тиоцианирование-гидроксилирование алкенов 17





Схема 13. Предположительный механизм образования вицинальных тиоцианоспиртов 18

ны фотокаталитически из стиролов **19** и роданида аммония в гомогенных (схема 14, а) [38] и гетерогенных (схема 14, b) [39] условиях. В обоих случаях реакция протекала в  $CH_3CN$  при освещении синим светодиодом, в качестве фотокатализаторов использовали эозин Y или mpg- $C_3N_4$  соответственно. К сожалению, разработанные подходы не применимы для тиоцианирования стильбенов и алифатических алкенов.

Ключевые стадии катализируемого эозином Y тиоцианирования стиролов **19** аналогичны описанным ранее [37], но на последней стадии промежуточный гидропероксид отщепляет воду, и образуется кетон **20**. В гетерогенной версии поглощение света полупроводниковым фотокатализатором mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> приводит к разделению зарядов с образованием электронно-дырочных пар. Фотоэлектроны активируют  $O_2$  до супероксидного анион-радикала ( $O_2^{-}$ ) или синглетного кислорода ( $^1O_2$ ). Фотосгенерированная дырка mpg- $C_3N_4$  далее подвергается однократному переносу электрона (SET) с тиоцианатом аммония с образованием SCN радикала. После этого реализуются те же этапы, что описаны выше.

Широкий ряд арилзамещенных акриловых кислот **21** был успешно тиоцианирован под действием света люминисцентной лампы с образованием β-кетотиоцианатов **22** с выходами 20–89% (схема 15) [40]. В качестве фотокатализатора применяли 9,10-дицианоантрацен (DCA), никаких других добавок не требовалось.

Реакция, предположительно, проходила через восстановительное гашение с образованием SCN ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 14. Фотокаталитический синтез кетотиоцианатов 20

радикала и анион-радикала DCA. DCA<sup>•-</sup> окисляется  $O_2$  обратно в DCA, и в то же время образуется супероксидный анион-радикал ( $O_2^{-}$ ), что завершает фотокаталитический цикл. В результате присоединения SCN радикала к акриловой кислоте **21** образуется С-центрированный радикал **21**<sup>'</sup>. Этот промежуточный продукт превращается в конечный продукт **22** двумя различными путями. Первый включает перехват интермедиата **21**<sup>'</sup> кислородом воздуха с образованием пероксирадикала **21**<sup>''</sup>, который восстанавливается анионом SCN в соответствующий анион **21**<sup>'''</sup>. Анион SCN, образующийся на этой стадии, может вносить вклад в цепной радикальный процесс, что показали кон-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

трольные эксперименты. Анион 21<sup>•••</sup> подвергается последовательному переносу протона, протонированию, декарбоксилированию и отщеплению воды, в результате чего образуется 22. Второй возможный путь включает перехват радикала 21<sup>•</sup>•ООН с последующим переносом протона, декарбоксилированием и отщеплением воды (схема 16).

Различные  $\beta$ -кетотиоцианаты 24 были синтезированы из алкинов 23 и роданида аммония под действием белого света (схема 17, а). Реакцию проводили в MeCN на воздухе с использованием [Acr-Mes]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> в качестве фотокатализатора. Арил- и гетарилзамещенные ацетилены 23 успеш-



Схема 15. Катализируемая видимым светом реакция между акриловыми кислотами 21 и NH<sub>4</sub>SCN

но вступали в это превращение, давая конечные продукты с выходами 32–82%. К сожалению, алкил и дизамещенные алкины не вступали в обнаруженную реакцию. В случае использования диенов 25 в качестве исходных реагентов наряду с кетонами 27 были получены соответствующие тиоцианированные спирты 26 (схема 17, b) [41].

Описан ряд фотохимических процессов дифункционализации алкенов с введением SCNгруппы. Взаимодействие широкого круга ароматических, гетероароматических и алифатических алкенов **28** с тиоцианатом аммония в качестве источника тиоцианата и солями диазония **29** в качестве арилирующего агента приводило к арилзамещенным тиоцианатам **30** с выходами от умеренных до высоких в условиях фоторедокс катализа под действием видимого света (схема 18) [42].

В отличие от всех предыдущих фотокаталитических превращений в данном случае наблюдается окислительное гашение фотокатализатора (схема 19). Процесс начинается с восстановления соли арилдиазония **29** фотовозбужденным катализатором на основе Ru(II). В результате образуются арильный радикал **29'** и Ru(III). Образовавшийся радикал 29' присоединяется к олефину 28 с образованием С-центрированного радикала 28', который затем окисляется Ru(III) в соответствующий катион 28" и замыкает каталитический цикл. Нуклеофильная атака SCN-аниона на интермедиат 28" дает желаемый продукт 30. Кроме того, возможен и цепной свободнорадикальный путь. В этом случае тиоцианат аммония реагирует с арилдиазониевой солью 29 с образованием аддукта 29". На следующем этапе взаимодействие 29" с исходным алкеном 28 приводит к образованию С-центрированного радикала 28' с отщеплением SCN-радикала и молекулярного азота. Наконец, 28' реагирует с арилдиазотиоцианатом 29" с образованием целевого продукта и арилдиазенильного радикала 29"", который продолжает радикальную цепь.

Сообщалось также о совместном тиоцианировании/трифторметилировании алкенов **31** (схема 20). Тиоцианат аммония и реагент Умемото II служили источниками SCN- и CF<sub>3</sub>-групп соответственно. Следует особо отметить, что фотокатализатор не требовался. Реакция проходила в CH<sub>3</sub>CN в атмосфере азота при облучении синим светодиодом. Широкий спектр алкенов **31**, вклю-







чая субстраты, полученные из природных соединений, реагировали в этих условиях с образованием дифункционализированных продуктов **32** с выходами 42–93% [43].

Ключевыми стадиями этого процесса являются фотодеградация реагента Умемото II и присоединение образовавшегося CF<sub>3</sub> радикала по двойной связи. Радикальная или ионная реакция С-центрированного радикала **31'** с SCN-источником дает конечное соединение **32** (схема 21).

Осуществлена фотокаталитическая дифункционализация алкенов **33** TMSNCS и перфторалкилиодидами **34** (схема 22). Реакция проходила при облучении фиолетовым светодиодом с добавлением CuCl и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN [44]. Предположительно, в процессе образуется комплекс с переносом заряда между **34** и K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Его разложение под действием видимого света приводит к PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup> и  $R_f$  радикалу. Последний является ключевым промежуточным звеном этого превращения. Присоединение радикала R<sub>f</sub> по двойной связи **33** приводит к С-центрированному радикалу **33'**, который затем окисляется PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в соответствующий катион **33''**. Наконец, **33''** реагирует с SCN<sup>-</sup>, полученным из TMSNCS, с образованием целевой молекулы **35**.

Реакции присоединения SCN-группы к кратным связям были использованы в каскадных реакциях, приводящих к образованию различных гетероциклических соединений. Так, тиазолины **37** были синтезированы электролизом *N*-аллилтиоамидов **36а** в присутствии NH<sub>4</sub>SCN. При использовании в качестве исходных реагентов тиоамидов **36b**,





Схема 19. Возможный путь синтеза тиоцианатов 30

содержащих 1,2-дигидронафталин или аналогичный заместитель, были получены тиазины **38**. Использовались угольные электроды, растворителем служил MeCN. Выходы целевых гетероциклов **37** и **38** составили 32–85% (схема 23) [45].

Радикальные ловушки, такие как ТЕМРО и ВНТ, не ингибировали реакцию, поэтому авторами был предложен ионный путь протекания процесса. Предположительно на аноде образуется диродан, после чего он присоединяется к ненасыщенному тиоамиду **36** с образованием сульфониевого интермедиата **A**. После этого происходит нуклеофильное раскрытие цикла с последующим депротонированием, в результате чего образуется конечный гетероцикл **37** или **38** (схема 24).

Фоторедокс-катализируемое тиоцианирование *N*-алкил-*N*-метакрилоилбензамидов **39** под действием NH<sub>4</sub>SCN приводило к функционализированным изохинолиндионам **40** [46]. Реакция протекала при облучении люминесцентной лампой с использованием в качестве фотокатализатора [Acr-Mes]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Показана хорошая толерантность метода к различным функциональным группам в исходных соединениях **39** (схема 25).

Что касается механизма, то в данном случае имеет место восстановительное гашение. Ключевыми стадиями этого процесса являются образование SCN радикала, его присоединение по двойной связи исходного *N*-алкил-*N*метакрилоилбензамида **39**, циклизация образовавшегося С-центрированного радикала **39'** на ароматическом кольце и окисление (схема 26).

В аналогичных условиях было выполнено тиоцианирование *N*-арилпропинамидов **41** (схема 27, а) [47]. В результате были селективно получены производные азаспиротриендиона **42**, продукта орто-циклизации не наблюдалось. На заключительной стадии этой реакции делокализованный на бензольном кольце радикал перехватывается кислородом воздуха и образуется дополнительная



Схема 20. Фотокаталитическое взаимодействие алкенов 31, NH<sub>4</sub>SCN и реагента Умемото II

карбонильная группа. Такое же превращение было реализовано при облучении синим светодиодом с использованием 2,4,5,6-тетра(9*H*-карбазол-9-ил)-изофталонитрила в качестве фотокатализатора (схема 27, b) [48].

Каскад радикального присоединения-аннелирования был также использован для фоторедокс-катализируемого видимым светом синтеза SCN-замещенных бензотиофенов **44** из 2-алкинилтиоанизолов **43** и тиоцианата аммония (схема 28). Выходы конечных продуктов составили 52–81% [49].

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

Облучение зеленым светодиодом 2-изоцианобифенилов **45** в присутствии NH<sub>4</sub>SCN и эозина Y привело к тиоцианированным фенантридинам **46** (схема 29) [50]. Как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы в исходных ароматических соединениях **45** совместимы с разработанным процессом. Механизм реакции аналогичен указанному выше и включает образование SCN-радикала путем восстановительного гашения, его присоединение по связи C–N, внутримолекулярную циклизацию и окисление.



Схема 21. Возможный механизм тиоцианирования/трифторметилирования алкенов 31

### 2. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ КАРБОЦИКЛОВ

Сообщалось о ряде подходов к тиоцианированию в *пара*-положение электроно-избыточных аренов, таких как фенол, анизол и производные анилина. Одним из первых примеров было электрохимическое тиоцианирование *о*-крезола NH<sub>4</sub>SCN в двухфазной смеси воды,  $H_2SO_4$  и дихлорметана с получением 2-метил-4-тиоцианофенола. Процесс проводился при высокой плотности тока 150 мA/см<sup>2</sup>, выход по току составил 50% [51].

Электрохимическое тиоцианирование анизола 47 тиоцианатом аммония было проведено в условиях постоянного потенциала (1.1 B vs Ag|AgCl) разделенной электрохимической ячейке в (схема 30). Уксусная кислота и LiClO<sub>4</sub> служили растворителем и фоновым электролитом соответственно. В результате был селективно получен *п*-тиоцианоанизол **48** с выходом 77% [52]. Позже авторы продемонстрировали применимость своего метода к замещенным анизолам, толуолу, м-ксилолу, анилину и *N*-замещенным анилинам [53]. Однако наилучшая эффективность по-прежнему наблюдалась для анизола, введение метильных и метоксильных заместителей в молекулу анизола в большей или меньшей степени снижало выход продукта. Выходы тиоцианирования других субстратов составили 13-42%.

Предположительно, процесс проходит через образование диродана, образующегося в результате последовательного анодного окисления аниона SCN и димеризации образовавшегося радикала (схема 31). Далее диродан взаимодействует с уксусной кислотой с образованием интермедиата **A**, который распадается на аддукт **B** и анион SCN. Первый атакует исходное ароматическое соединение **47** с образованием катиона **47'**, реароматизация которого приводит к конечному тиоцианату **48**.

Осуществлено также электрохимическое тиоцианирование анизола и различных диметоксибензолов в *орто*-положение к ОМе-группе [54]. Замещенные анилины **49** тиоцианировали при постоянном токе в неразделенной ячейке с платиновыми электродами в CH<sub>3</sub>CN (схема 32). Тиоцианирование первичных, вторичных и третичных анилинов **49** позволило получить целевые соединения **50** с выходом 72–98% [55].

В дальнейшем ряд анилинов, успешно вступающих в реакции тиоцианирования, был значи-ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 22. Дифункционализация алкенов 33 под действием TMSNCS и перфторалкилиодидов 34

тельно расширен. Оптимальными условиями для синтеза широкого круга тиоцианированных производных различных анилинов **51** являлись неразделенная ячейка, угольный анод, платиновый катод, NH<sub>4</sub>SCN в качестве источника тиоцианатной группы, CH<sub>3</sub>CN или CH<sub>3</sub>CN/AcOH в качестве растворителя и воздушная атмосфера. В этих условиях

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

получено 37 примеров тиоцианированных анилинов **52**, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные группы (схема 33) [56].

35

R

Фотохимическое тиоцианирование электроноизбыточных аренов проводили как в гомогенном, так и в гетерогенном варианте. В первом случае органический краситель эозин У использовали



Схема 23. Каскадная реакция N-аллилтиоамидов 36 с NH<sub>4</sub>SCN с образованием тиазолинов 37 и тиазинов 38

Схема 24. Возможный путь электрохимического синтеза тиазолинов 37 или тиазинов 38



как катализатор в реакции анилинов 53 с тиоцианатом аммония в  $CH_3CN$  при освещении синим (схема 34, а) или зеленым (схема 34, b) светодиодом [57, 58].

Предположительно процесс проходит цикл восстановительного гашения и включает в себя генерацию SCN радикала, его атаку на ароматическое кольцо **53**, окисление образовавшегося радикала **53'** в катион **53''** и депротонирование с образованием конечного продукта **54** (схема 35).

Гетерогенное тиоцианирование анилинов и фенолов **55** осуществляли с использованием в качестве гетерогенных фоторедокс катализаторов ализаринового красного S–TiO<sub>2</sub> (ARS–TiO<sub>2</sub>) [59] и мезопористого графитового нитрида углерода (mpg- $C_3N_4$ ) (схема 36) [60]. Основным преимуществом нерастворимых гетерогенных полупроводниковых катализаторов является их фото- и химическая стабильность, что позволяет легко извлекать их из реакционных смесей простым фильтрованием или центрифугированием. Тиоцианогруппа в обоих случаях переходит в *пара*-положение к группам OR или NR<sub>2</sub>. При наличии заместителей в *пара*-положении исходных соединений, тиоцианирование не происходит.

Сообщалось об электрохимическом ипсо-тиоцианировании арилборных соединений 57 (схема 37). Реакция протекала в неразделенной ячейке, снабженной платиновыми электродами, в условиях постоянного тока. Применение арилборных кислот 57а в качестве исходных реагентов сделало возможным тиоцианирование широкого круга электроноизбыточных субстратов с помощью NH<sub>4</sub>SCN. При использовании арилтрифторборатов 57b применимость разработанного метода была еще шире и включала стерически затрудненные o,o-дизамещенные соединения [61].

ТМЅNCS также применяли для электрохимического *ипсо*-тиоцианирования арилборных кислот **59** (схема 38) [62]. При этом в этот процесс успешно вступают реагенты, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы. Некоторые аннелированные гетероциклы также реагировали с образованием тиоцианатов. На основании экспериментов по улавливанию радикалов и циклической вольтамперометрии авторы предложили возможный путь реакции. В результате взаимодействия между TMSNCS и KF образуется SCN анион, который на аноде окисляется до SCN радикала. Образовавшийся радикал участву-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



# Схема 25. Фоторедокс-катализируемое тиоцианирование *N*-алкил-*N*-метакрилоилбензамидов 39 тиоцианатом аммония при облучении видимым светом

ет в формальном замещении борного фрагмента **59** с образованием целевых соединений **60**.

## 3. ТИОЦИАНИРОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Различные пиразолы **61** были успешно тиоцианированы в условиях гетерогенного фотокатализа (схема 39). Реакция проходила в ДМСО в атмосфере кислорода при облучении синим светодиодом,  $NH_4SCN$  и нитрид углерода в графитовой фазе применялись в качестве тиоцианирующего агента и фотокатализатора соответственно. Целевые 4-SCN-замещенные пиразолы **62** получены с выходами 63–94% [63]. *N*-Фенилпиррол, *N*-бензилпиррол и 2-метокситиофен успешно вступали в процесс тиоцианирования в аналогичных условиях [60]. По мнению авторов, фотовозбужденный  $g-C_3N_4$  окисляется  $O_2$  до соответствующего катион-радикала, который реагирует с SCN- с образованием SCN радикала и исходной формы  $g-C_3N_4$ . Образовавшийся SCN радикал присоединяется к исходному пиразолу **61**, в результате чего образуется С-центрированный радикал **61'**. Наконец,  $O_2^-$ , образующийся при окислении фотовозбужденного  $g-C_3N_4$ , отрывает атом водорода от радикала **61'** с образованием целевого продукта **62** (схема 40).

Облучение люминесцентной лампой корролов **63** в присутствии NH<sub>4</sub>SCN в MeCN приводит к тетратиоцианокорролам **64** со средними выходами (схема 41). Структура полученных SCN-производных **64** однозначно подтверждена данными рентгеноструктурного анализа. Синтезированные соединения **64** имеют существен-



Схема 26. Предполагаемый механизм образования изохинолиндионов 40

но различающиеся фотофизические свойства и могут рассматриваться как спектроскопические модельные системы пигментов хлорофилла-А [64].

Электрохимическое тиоцианирование 5-аминопиразолов **65** NH<sub>4</sub>SCN проводили в условиях как постоянного потенциала, так и постоянного тока в системе MeCN-H<sub>2</sub>O, в качестве фонового электролита использовали NaClO<sub>4</sub> (схема 42). Полученные 4-тиоциано-5-аминопиразолы **66** подвергали кислотно-катализируемой конденсации с дикарбонильными соединениями и их производными с образованием 3-тиоцианатопиразоло[1,5-*a*]пиримидинов [65].

Разработан ряд электро- и фотохимических методов тиоцианирования индолов. Для тиоцианирования индолов **67** роданидом аммония в электрохимических условиях использовали как потенциостатический, так и гальваностатический режим электролиза (схема 43) [55, 66, 67]. Во всех случаях SCN-группа селективно занимала 3-положение индольного ядра. Выходы полученных продуктов **68**, в основном, высокие. Предложенные авторами условия были также расширены на тиоцианирова-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

ние производных пиррола, изатина, карбазола, пиразола и изоксазола.

3-SCN-Замещенные индолы были также синтезированы в условиях гомогенного и гетерогенного фотокатализа. Применение бенгальского розового в качестве фотокатализатора позволило эффективно тиоцианировать индолы **69** при облучении люминесцентной лампой (схема 44) [68]. Широкий спектр функциональных групп в исходных индолах **69** устойчив к такому превращению.

Эксперименты по гашению флуоресценции показали, что интенсивность излучения фотокатализатора резко уменьшалась в присутствии тиоцианата аммония, что подтвердило окисление NH<sub>4</sub>SCN фотовозбужденной формой бенгальского розового. Образовавшийся SCN радикал присоединяется к 3-положению индола **69** с образованием радикала **69'**. Последующее окисление и депротонирование приводят к получению конечного продукта **70** (схема 45).

Гетерогенное фотокаталитическое тиоцианирование индолов 71 осуществляли с использованием в качестве фотокатализаторов mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



Схема 27. Фотокаталитическое тиоцианирование *N*-арилпропинамидов 41 с образованием азаспиротриендионов 42

(схема 46, а) [39] и ализаринового красного S-TiO<sub>2</sub> (схема 46, b) [59]. Различные аминотиазолы **73** также были успешно тиоцианированы с использованием ализаринового красного S-TiO<sub>2</sub> (схема 46, с). Все реакции протекали в ТГФ при облучении синим светодиодом. Выходы синтезированных 3-SCN-замещенных гетероциклов 72 и 74 превышали 70%.

Электрохимическое тиоцианирование имидазопиридинов **75** тиоцианатом аммония в условиях ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 29. Фоторедокс-катализируемая видимым светом реакция между 2-изоцианобифенилами 45 и  $NH_4SCN$ 





Схема 31. Предполагаемый механизм электросинтеза 4-тиоцианоанизола 48

постоянного тока в неразделенной ячейке приводит к образованию 3-SCN-замещенных производных **76** (схема 47) [69, 70]. Некоторые другие конденсированные гетероциклы, такие как производные тиазола, имидазо[1,2-*a*]хинолин и имидазо[1,2-*a*]пиразин, также эффективно вступали в обнаруженное превращение.

Тиоцианирование начинается с анодного окисления SCN аниона в соответствующий радикал (схема 48). Далее SCN радикал присоединяется к катион-радикалу 75' (путь i), который может быть предварительно сгенерирован на аноде. С-центрированный радикал 75'' образуется по пути ii и затем подвергается анодному окислению до катиона. Окончательное депротонирование катиона приводит к целевому соединению 76. Предложено также фотохимическое тиоцианирование имидазопиридинов 77 (схема 49) [71]. Аналогично электрохимическому варианту [69, 70], тиоцианогруппа была введена в 3 положение кольца. Реакция проходила в присутствии эозина Y при облучении синим светодиодом. Широкий ряд исходных гетероциклов 77 совместим с этим процессом. Помимо имидазопиридинов, имидазотиазол и бензоимидазотиазол также подвергались тиоцианированию в этих условиях. Конечные продукты 78 были получены с выходами 54–93%. В этой реакции реализуется восстановительный цикл гашения.

Широкий ряд пиразолопиримидинов **79** был успешно тиоцианирован NH<sub>4</sub>SCN в электрохимических условиях (схема 50) [72–74]. Применялся



Схема 32. Электрохимическое тиоцианирование анилинов 49 NH<sub>4</sub>SCN в условиях постоянного тока



Схема 33. Электросинтез 4-тиоцианированных анилинов 52

режим электролиза при постоянном потенциале. Для субстратов с высоким потенциалом окисления было необходимо добавление кислот Льюиса. Предположительно, целевые продукты **80** образуются в результате реакции катион-радикала пиразолопиримидина **79** с SCN анионом.

Также была реализована электрохимическая окислительная реакция кросс-сочетания между 2,5-замещенными пиразолин-5-онами **81** и роданидом аммония (схема 51) [75]. В результате были

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

синтезированы необычные оксиды аммония **82** с выходами 60–95%. Процесс совместим с широким рядом пиразолин-5-онов **81**, содержащих как электронодонорные, так и электроноакцепторные группы в разных положениях цикла. Показано, что полученные продукты **82** эффективно реагировали с реактивами Гриньяра с образованием соответствующих сульфидов. Применение KSCN вместо NH<sub>4</sub>SCN приводило к свободной OH-форме тиоцианированного продукта.



Схема 34. Фотохимическое тиоцианирование анилинов 53

Предположительно, механизм образования оксидов аммония **82** включает анодную генерацию SCN радикала, его присоединение к енольной форме исходного пиразолин-5-она **81**, анодное окисление образовавшегося С-центрированного радикала **81'** в катион **81''**, депротонирование и взаимодействие с катионом аммония (схема 52).

Предложено фотохимическое тиоцианирование 2-арилхинолин-4-онов **83** под действием NH<sub>4</sub>SCN (схема 53) [57]. Эозин Y и CH<sub>3</sub>CN служили фотокатализатором и растворителем соответственно. Замена арильного заместителя R на H или CO<sub>2</sub>Me резко снижала выход конечных продуктов **84**. Подобно тиоцианированию индола, данное превращение проходит через цикл восстановительного гашения.

В результате взаимодействия 4-(*N*-метил)анилинокумаринов **85** с роданидом аммония образуются 3-тиоцианированные производные **86** (схема 54) [76]. Процесс протекал в атмосфере кислорода с использованием белого светодиодного излучения, фотокатализатор не требовался.



Схема 35. Возможный механизм фоторедокс-катализируемого синтеза тиоцианоанилинов 53

Схема 36. Тиоцианирование электроноизбыточных аренов 55 в гетерогенных фотокаталитических условиях



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 37. Электрохимическое тиоцианирование арилборных соединений 57

Схема 38. Тиоцианирование бороновых кислот 59 под действием электрического тока







Схема 40. Возможный механизм тиоцианирования пиразолов 61





Схема 41. Взаимодействие корролов 63 с NH<sub>4</sub>SCN при облучении люминесцентной лампой

Схема 42. Электрохимическое тиоцианирование 5-аминопиразолов 65











Схема 45. Возможный путь образования 3-тиоцианированных индолов 70



Заместитель у атома азота определял хемоселективность процесса, при удалении Ме-группы от азота, происходила циклизация с образованием производных 1*H*-хромено[4,3-*d*]тиазол-4(2*H*)-онов.

3-Амино-2-тиоцианато-α,β-ненасыщенные карбонильные соединения получены как фотохимическими, [77] так и электрохимическими мето-

дами [78] тиоцианирования/аминирования дике-

4. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ



Схема 46. Гетерогенное фотокаталитическое тиоцианирование индолов 72 и аминотиазолов 73

тонов, кетоэфиров, кетоамидов и их гетероанало-гов.

Фотохимическое аминотоцианирование дикарбонильных соединений и их гетероаналогов 87 проводили при облучении синим светодиодом с использованием флуоресцеина в качестве фотокатализатора [77]. Тиоцианат аммония служил источником как амино-, так и тиоцианогрупп. Ряд совместимых субстратов 87 весьма внушителен и включал кетоэфиры с ненасыщенными связями, гетероциклические и стероидные производные, дикетоны, а также соединения с заместителями на основе фосфора и серы (схема 55).

В электрохимическом варианте [78] в качестве источника тиоциано- и аминогруппы использовали карбамодитиоат аммония или систему KSCN/ NH<sub>4</sub>OAc. Реакции проводили в неразделенной ячейке с платиновыми электродами с использованием  $NH_4Br$  в качестве фонового электролита и  $CH_3CN$  в качестве растворителя в условиях постоянного тока (схема 56).

На основании данных циклической вольтамперометрии и контрольных экспериментов предложен механизм процесса. На первом этапе бромид-анион окисляется на аноде с образованием брома. Реакция исходного дикарбонильного соединения **89** с  $Br_2$  приводит к промежуточному соединению **89'**, которое подвергается нуклеофильному замещению карбамодитиоат анионом с образованием производного **89''**. Далее его таутомерная форма **89'''** реагирует с образовавшимся на катоде аммиаком, в результате чего образуется кетоимин **90'** и его таутомер **90''**. Наконец, анодное окисление последнего, сопровождающееся отщеплением  $H_2S$ , приводит к целевому соединению **90** (схема 57).



Схема 47. Синтез тиоцианированных имидазопиридинов 76 в электрохимических условиях



Схема 48. Возможный путь электросинтеза производных имидазопиридина 76

Схема 49. Фотокаталитическая реакция между имидазопиридинами 77 и NH<sub>4</sub>SCN



Широкий ряд монокарбонильных соединений 91 также успешно вступал в реакцию тиоцианирования с NaSCN в неразделенной электрохимической ячейке (схема 58) [79]. NaI и Amberlyst-15(H) служили окислительно-восстановительным и кислотным катализаторами соответственно. В результате были получены α-тиоцианированные производные 92 с выходами 15–72%. В обнаруженную реакцию также вступали некоторые  $\beta$ -дикарбонильные соединения. Ключевой стадией процесса является образование  $\alpha$ -иодзамещенного кетона в результате взаимодействия исходного соединения с электросгенерированным I<sub>2</sub> с последующим нуклеофильным замещением иода SCN анионом.

Тиоцианирование различных карборанов осуществлялось в условиях постоянного тока как в ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 50. Электрохимическое тиоцианирование пиразолопиримидинов 79

Схема 51. Электрохимическое окислительное кросс-сочетание 2,5-замещенных пиразолин-5-онов 81 с тиоцианатом аммония





Схема 52. Предполагаемый механизм образования оксидов аммония 82

Схема 53. Фотохимическое тиоцианирование 2-арилхинолин-4-онов 83 тиоцианатом аммония



ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022



Схема 54. Взаимодействие 4-(*N*-метил)-анилинокумаринов 85 с NH<sub>4</sub>SCN при облучении видимым светом

## МУЛИНА и др.

 $NH_2$ 0 неразделенная ячейка ССЕ (12.5 мА), Pt(+)/Pt(-) R<sup>1</sup> R NH<sub>4</sub>Br (0.5 экв) CH<sub>3</sub>CN, 40°C, 3.5 F/моль SCN 89 90 NH<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> O  $\begin{array}{ll} R^1 = OMe, \, 75\% & R^1 = Me, \, 80\% \\ R^1 = OEt, \, 89\% & R^1 = NHC_6H_5, \, 52\% \\ R^1 = Ot\text{-Bu}, \, 85\% \, \, R^1 = NEt_2, \, 59\% \end{array}$ 0 R = H - Pr, 80% $\mathbb{R}^1$ R OEt R = i-Pr, 71% **S**CN **Š**CN  $NH_2$  $NH_2$ NH<sub>2</sub> O NH<sub>2</sub> 0 SCN SCN N H **Š**CN **S**CN  $\cap$  $\cap$ 67% 49% 11% 55%



Схема 57. Предполагаемый путь образования тиоциано-енаминов 90 в электрохимической ячейке





разделенных [80], так и в неразделенных электрохимических ячейках [81]. Полученные тиоцианированные производные выделяли в виде солей алкиламмония.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что в последние годы фото- и электрохимическое тиоцианирование вызывают все больший интерес химиков, получен большой экспериментальный материал в этой области. Большинство известных в настоящее время методов фото- и электросинтеза тиоцианатов основаны на использовании доступных солей тиоциановой кислоты в качестве источника SCN. Реакции фотохимического тиоцианирования, обсуждаемые в этом обзоре, в основном протекают при облучении видимым светом. Электросинтез тиоцианатов совершил значительный прорыв в последние годы, перейдя от требующего сложного аппаратного обеспечения электролиза с контролируемым потенциалом к технологически более простому и масштабируемому электролизу в условиях постоянного тока.

Недостатком большинства фото- и электрохимических методов тиоцианирования, ограни-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

чивающим их применение, является узкий круг субстратов, представленных в основном соединениями с кратными связями. Кроме того, для завершения фото- и электросинтеза часто требуется длительное время.

Дальнейшее развитие фото- и электрохимического тиоцианирования может быть основано на: 1) поиске новых реакций с участием широкого круга субстратов; 2) разработке электрохимических методов, не требующих разделенной ячейки или контролируемого потенциала; 3) разработке фотохимических методов на основе доступных, удобных и безопасных фотокатализаторов, работающих в диапазоне видимого света.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-10016).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мулина Ольга Михайловна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-0149-4914

Битюков Олег Вадимович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-6452-0801 Виль Вера Андреевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-6847-6035

Терентьев Александр Олегович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-8018-031X

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bisogno F.R., Cuetos A., Lavandera I., Gotor V. *Green Chem.* **2009**, *11*, 452–454. doi 10.1039/B900137A
- Wang F., Chen C., Deng G., Xi C. J. Org. Chem. 2012, 77, 4148–4151. doi 10.1021/jo300250x
- Castanheiro T., Suffert J., Donnard M., Gulea M. Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 494–505. doi 10.1039/ C5CS00532A
- 4. James N.R., Jayakrishnan A. *Biomaterials*. **2003**, *24*, 2205–2212. doi 10.1016/s0142-9612(03)00022-x
- Kameda T., Ono M., Grause G., Mizoguchi T., Yoshioka T. J. Polym. Res. 2011, 18, 945–947. doi 10.1007/ s10965-010-9492-3
- Vannini G.L., Dall'olio G., Giori P. *Mycopathologia*. 1976, 58, 39–47. doi 10.1007/BF00493592
- Romagnoll C., Vicentini C.B., Mares D. Lett. Appl. Microbiol. 1995, 20, 5–6. doi 10.1111/j.1472– 765X.1995.tb00394.x
- Kokorekin V.A., Terent'ev A.O., Ramenskaya G.V., Grammatikova N.É., Rodionova G.M., Ilovaiskii A.I. *Pharm. Chem. J.* 2013, 47, 422–425. doi 10.1007/ s11094-013-0973-7
- Yaubasarova R.R., Kokorekin V.A., Ramenskaya G.V., Petrosyan V.A. *Mendeleev Commun.* 2019, 29, 334– 336. doi 10.1016/j.mencom.2019.05.032
- 10. El-Sebae A.H., Metcalf R.L., Fukuto T.R. J. Econ. Entomol. 1964, 57, 478-482. doi 10.1093/jee/57.4.478
- 11. Hewlett P.S. Ann. Appl. Biol. **1969**, 63, 477–481. doi 10.1111/j.1744-7348.1969.tb02843.x
- Li C., Long P., Wu H., Yin H., Chen F.-X. Org. Biomol. Chem. 2019, 17, 7131–7134. doi 10.1039/ C9OB01340G
- Wu D., Qiu J., Karmaker P.G., Yin H., Chen F.-X. J. Org. Chem. 2018, 83, 1576–1583. doi 10.1021/ acs.joc.7b02850
- Qiu J., Wu D., Karmaker P.G., Yin H., Chen F.-X. Org. Lett. 2018, 20, 1600–1603. doi 10.1021/acs. orglett.8b00342
- 15. Kadam S.N., Ambhore A.N., Hebade M.J., Kamble R.D., Hese S.V., Gaikwad M.V., Gavhane P.D.,

Dawane B.S. Synlett. 2018, 29, 1902–1908. doi 10.1055/s-0037-1609553

- Ji F., Fan Y., Yang R., Yang Y., Yu D., Wang M., Li Z. Asian J. Org. Chem. 2017, 6, 682–685. doi 10.1002/ ajoc.201700050
- Mao X., Ni J., Xu B., Ding C. Org. Chem. Front. 2020, 7, 350–354. doi 10.1039/C9QO01174A
- Gu Q., Wang Q., Dai W., Wang X., Ban Y., Liu T., Zhao Y., Zhang Y., Ling Y., Zeng X. Org. Biomol. Chem. 2021, 19, 2512–2516. doi 10.1039/D10B00156F
- Chen Y., Wang S., Jiang Q., Cheng C., Xiao X., Zhu G. J. Org. Chem. 2018, 83, 716–722. doi 10.1021/ acs.joc.7b02700
- Nair V., George T.G., Nair L.G., Panicker S.B. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 1195–1196. doi 10.1016/ S0040-4039(98)02563-5
- Wu G., Liu Q., Shen Y., Wu W., Wu L. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 5831–5834. doi 10.1016/j.tetlet.2005.06.132
- Pan X.-Q., Lei M.-Y., Zou J.-P., Zhang W. Tetrahedron Lett. 2009, 50, 347–349. doi 10.1016/ j.tetlet.2008.11.007
- Dey A., Hajra A. Adv. Synth. Catal. 2019, 361, 842– 849. doi 10.1002/adsc.201801232
- Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W. Chem. Rev. 2013, 113, 5322–5363. doi 10.1021/cr300503r
- 25. Romero N.A., Nicewicz D.A. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00057
- 26. Yan M., Kawamata Y., Baran P.S. *Chem. Rev.* 2017, *117*, 13230–13319. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00397
- Wiebe A., Gieshoff T., Mohle S., Rodrigo E., Zirbes M., Waldvogel S.R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, *57*, 5594– 5619. doi 10.1002/anie.201711060
- Karkas M.D. Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 5786–5865. doi 10.1039/c7cs00619e
- Kitamura T., Kobayashi S., Taniguchi H. J. Org. Chem. 1990, 55, 1801–1805. doi 10.1021/jo00293a025
- Levy A., Becker J.Y. *Electrochim. Acta.* 2015, *178*, 294–302. doi 10.1016/j.electacta.2015.07.127
- Kapoor R., Chawla R., Yadav L.D.S. *Tetrahedron Lett.* 2020, *61*, 152505. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152505
- Yang S.M., He T.J., Lin D. Z., Huang J.M. Org. Lett. 2019, 21, 1958–1962. doi 10.1021/acs.orglett.8b04136
- Wen J., Zhang L., Yang X., Niu C., Wang S., Wei W., Sun X., Yang J., Wang H. *Green Chem.* 2019, 21, 3597–3601. doi 10.1039/c9gc01351b
- 34. Yang Z., Wang Y., Hu L., Yu J., Li A., Li L., Yang T., Zhou C. Synthesis. 2019, 52, 711–718. doi 10.1055/ s-0039-1691486

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 58 № 12 2022

1342

- Gao Y., Liu Y., Wan J.P. J. Org. Chem. 2019, 84, 2243– 2251. doi 10.1021/acs.joc.8b02981
- Lu F., Zhang K., Yao Y., Yin Y., Chen J., Zhang X., Wang Y., Lu L., Gao Z., Lei A. *Green Chem.* 2021, 23, 763–766. doi 10.1039/d0gc03590d
- Zhang W., Guo J.-T., Yu Y., Guan Z., He Y.-H. *Tetrahedron.* 2018, 74, 3038–3044. doi 10.1016/ j.tet.2018.05.007
- Yue H., Nan G. Synlett. 2018, 29, 1340–1345. doi 10.1055/s-0037-1609443
- Chen W., Li T., Peng X. New J. Chem. 2021, 45, 14058–14062. doi 10.1039/d1nj00532d
- 40. Wang Z.L., Chen J., He Y.H., Guan Z. J. Org. Chem. 2021, 86, 3741–3749. doi 10.1021/acs.joc.0c02471
- 41. Gullapalli K., Vijaykumar S. Org. Biomol. Chem. 2019, 17, 2232–2241. doi 10.1039/c9ob00054b
- 42. Hoque I.U., Chowdhury S.R., Maity S. J. Org. Chem. 2019, 84, 3025–3035. doi 10.1021/acs.joc.8b03155
- 43. Nadiveedhi M.R., Cirandur S.R., Akondi S.M. *Green Chem.* **2020**, *22*, 5589–5593. doi 10.1039/d0gc01726d
- Li Z., Wang S., Huo Y., Wang B., Yan J., Guo Q. Org. Chem. Front. 2021, 8, 3076–3081. doi 10.1039/ d1q000126d
- Zhang Y.-A., Ding Z., Liu P., Guo W.-S., Wen L.-R., Li M. Org. Chem. Front. 2020, 7, 1321–1326. doi 10.1039/d0qo00300j
- Chen Y.-J., He Y.-H., Guan Z. *Tetrahedron* 2019, 75, 3053–3061. doi 10.1016/j.tet.2019.04.053
- 47. Chen Y., Chen Y.-J., Guan Z., He Y.-H. *Tetrahedron*. **2019**, *75*, 130763. doi 10.1016/j.tet.2019.130763
- Zeng F.-L., Chen X.-L., Sun K., Zhu H.-L., Yuan X.-Y., Liu Y., Qu L.-B., Zhao Y.-F., Yu B. *Org. Chem. Front.* 2021, *8*, 760–766. doi 10.1039/d0qo01410a
- Tambe S.D., Jadhav M.S., Rohokale R.S., Kshirsagar U.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 2018, 4867–4873. doi 10.1002/ejoc.201800833
- Singh M., Yadav A., Yadav L., Singh R. Synlett. 2017, 29, 176–180. doi 10.1055/s-0036-1590921
- 51. Krishnan P., Gurjar V.G. J. Appl. Electrochem. **1993**, 23, 268–270. doi 10.1007/bf00241920
- 52. Gitkis A., Becker J.Y. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *593*, 29–33. doi 10.1016/j.jelechem.2005.12.011
- Gitkis A., Becker J.Y. *Electrochim. Acta.* 2010, 55, 5854–5859. doi 10.1016/j.electacta.2010.05.035
- 54. Burasov A.V., Petrosyan V.A. *Russ. Chem. Bull.* **2008**, *57*, 1321–1322. doi 10.1007/s11172-008-0172-y
- 55. Zhang X., Wang C., Jiang H., Sun L. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 22042–22045. doi 10.1039/c8ra04407d

- Zhang Y., Gao H., Guo J., Zhang H., Yao X. Chem. Commun. 2021, 57, 13166–13169. doi 10.1039/ d1cc05208j
- Chauhan P., Ritu, Preeti, Kumar S., Jain N. *Eur. J.* Org. Chem. 2019, 2019, 4334–4340. doi 10.1002/ ejoc.201900349
- Yi B., Wen X., Yi Z., Xie Y., Wang Q., Tan J.-P. *Tetrahedron Lett.* 2020, *61*, 152628. doi 10.1016/ j.tetlet.2020.152628
- Koohgard M., Hosseinpour Z., Sarvestani A.M., Hosseini-Sarvari M. *Cat. Sci. Technol.* 2020, *10*, 1401– 1407. doi 10.1039/c9cy02268f
- Ghosh I., Khamrai J., Savateev A., Shlapakov N., Antonietti M., Konig B. *Science*. 2019, 365, 360–366. doi 10.1126/science.aaw3254
- Dyga M., Hayrapetyan D., Rit R.K., Gooßen L.J. Adv. Synth. Catal. 2019, 361, 3548–3553. doi 10.1002/ adsc.201900156
- He D., Yao J., Ma B., Wei J., Hao G., Tuo X., Guo S., Fu Z., Cai H. *Green Chem.* 2020, 22, 1559–1564. doi 10.1039/c9gc03797g
- Pan J., Liu C., Wang J., Dai Y., Wang S., Guo C. *Tetrahedron Lett.* 2021, 77, 153253. doi 10.1016/ j.tetlet.2021.153253
- Sahu K., Mondal S., Mobin S.M., Kar S. J. Org. Chem. 2021, 86, 3324–3333. doi 10.1021/acs.joc.0c02683
- Kokorekin V.A., Neverov S.V., Kuzina V.N., Petrosyan V.A. *Molecules*. 2020, 25, 4169. doi 10.3390/ molecules25184169
- 66. Fotouhi L., Nikoofar K. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2903–2905. doi 10.1016/j.tetlet.2013.02.106
- Kokorekin V.A., Sigacheva V.L., Petrosyan V.A. *Tetrahedron Lett.* 2014, 55, 4306–4309. doi 10.1016/ j.tetlet.2014.06.028
- Fan W., Yang Q., Xu F., Li P. J. Org. Chem. 2014, 79, 10588–10592. doi 10.1021/jo5015799
- Chen J., Yang H., Zhang M., Chen H., Liu J., Yin K., Chen S., Shao A. *Tetrahedron Lett.* **2021**, *65*, 152755. doi 10.1016/j.tetlet.2020.152755
- Sun P., Liu P., Cui T., Zhang X., Lin J., Zhu Z. Synlett. 2021, 32, 267–272. doi 10.1055/a-1299–3009
- Mitra S., Ghosh M., Mishra S., Hajra A. J. Org. Chem. 2015, 80, 8275–8281. doi 10.1021/acs.joc.5b01369
- Kokorekin V.A., Yaubasarova R.R., Neverov S.V., Petrosyan V.A. *Mendeleev Commun.* 2016, 26, 413– 414. doi 10.1016/j.mencom.2016.09.016
- Kokorekin V.A., Yaubasarova R.R., Neverov S.V., Petrosyan V.A. *Eur. J. Org. Chem.* 2019, 2019, 4233– 4238. doi 10.1002/ejoc.201900390

- Kokorekin V.A., Melnikova E.I., Yaubasarova R.R., Petrosyan V.A. *Mendeleev Commun.* 2020, 30, 70–72. doi 10.1016/j.mencom.2020.01.023
- Yuan Y., Li L.S., Zhang L., Wang F., Jiang L., Zuo L., Wang Q., Hu J.G., Lei A. *Chem. Commun.* 2021, *57*, 2768–2771. doi 10.1039/d1cc00486g
- 76. Li G., Yan Q., Gong X., Dou X., Yang D. ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 14009–14015. doi 10.1021/acssuschemeng.9b02511
- 77. Yuan P.-F., Zhang Q.-B., Jin X.-L., Lei W.-L., Wu L.-Z., Liu Q. *Green Chem.* 2018, 20, 5464–5468. doi 10.1039/c8gc02720j

- 78. Kang L.-S., Luo M.-H., Lam C.M., Hu L.-M., Little R.D., Zeng C.-C. *Green Chem.* 2016, *18*, 3767–3774. doi 10.1039/c6gc00666c
- Liang S., Zeng C.-C., Tian H.-Y., Sun B.-G., Luo X.-G., Ren F.-z. Adv. Synth. Catal. 2018, 360, 1444–1452. doi 10.1002/adsc.201701401
- Rudakov D.A., Potkin V.I., Lantsova I.V. Russ. J. Electrochem. 2009, 45, 813–817. doi 10.1134/ s1023193509070179
- Rudakov D.A., Shirokii V.L., Potkin V.I., Maier N.A., Bragin V.I., Petrovskii P.V., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kisin A.V. *Russ. Chem. Bull.* 2005, *54*, 1599–1602. doi 10.1007/s11172-006-0009-5

## **Photo- and Electrochemically Initiated Thiocyanation Reactions**

## O. M. Mulina, O. V. Bityukov, V. A. Vil', and A. O. Terent'ev\*

N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp., 47, Moscow, 119991 Russia \*e-mail: terentev@ioc.ac.ru

Received March 5, 2022; revised March 10, 2022; accepted March 12, 2022

An overview of electrochemical and photochemical methods to introduce SCN group is presented in this review. A survey of the literature from 2010 onwards provides an overview of modern trends in photo- and electro-chemical thiocyanation procedures. During the indicated period of time, new efficient and scale-up methods for preparing these compounds were developed. The chemistry of organic thiocyanates has attracted considerable attention, because these compounds are used in agrochemistry for the design of insecticidal, fungicidal, and bactericidal agents.

Keywords: oxidation, electrosynthesis, photoredox catalysis, thiocyanation, C-S bond formation

1344