

ФИО соискателя Лялин Борис Васильевич

Название диссертации «Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их прекурсоров в условиях «парного» электролиза»

Шифр специальности – 1.4.3. – органическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.01

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

7 декабря 2021 года

Дата приема к защите

10 декабря 2021 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК

<http://vak.minobrnauki.gov.ru/>

13 декабря 2021 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

на правах рукописи



Лялин
Борис Васильевич

**Электроокислительный синтез практически полезных веществ и их
прекурсоров в условиях «парного» электролиза**

1.4.3. – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов (№ 1) Отдела химии нестабильных молекул и малых циклов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (ИОХ РАН)

НАУЧНЫЙ КОНСУЛЬТАНТ:

Петросян Владимир Анушаванович

доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии аналогов карбенов и родственных интермедиатов ИОХ РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

Магдесиева Татьяна Владимировна
доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Кузнецов Николай Юрьевич
доктор химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории стереохимии металлоорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.И. Несмеянова РАН

Яштулов Николай Андреевич
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой наноразмерных систем и поверхностных явлений им. С.С. Воюцкого Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Астраханский государственный технический университет»

Защита состоится «13» апреля 2022 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте ИОХ РАН: <http://zioc.ru/> Автореферат размещен на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при министерстве науки и высшего образования Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 г

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН

Ученый секретарь
Диссертационного Совета 24.1.092.01
доктор химических наук

Г.А. Газиева

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Опыт работ по органическому электросинтезу показал широкие перспективы применительно к различным областям синтетической химии. Химический синтез, в том числе практически значимых веществ, нередко осложнен образованием больших количеств трудно утилизируемых отходов. Однако применение методов электросинтеза позволяет решать такие проблемы путем замены однократно используемых, нередко токсичных, химических реагентов на электрический ток. В целом, развитие электрохимических подходов для создания эффективных и экологически привлекательных методов синтеза практически полезных веществ, или их прекурсоров, несомненно, является **актуальной** задачей.

Для решения таких задач нами широко использован один из наиболее эффективных электросинтетических подходов: **«парный»** (*параллельный, сопряженный*) электролиз. Важным достоинством данного подхода является генерация на обоих электродах не просто неизбежных продуктов, а интермедиатов, приводящих к синтезу целевого продукта. В рамках **«парного»** электролиза в работе использован и другой подход современной электроорганической химии, позволяющий снизить отходы реакций и отказаться от применения токсичных химических реагентов: это электрокаталитические процессы с участием редокс-медиаторов. К преимуществам выбранных электросинтетических методов следует также отнести и мягкие условия их проведения. Все это открывает хорошие перспективы для реализации процессов «зеленой» химии, особенно при использовании водных сред.

Цель работы – создание новых, эффективных и экологичных методов окислительного электросинтеза в условиях **«парного»** электролиза практически полезных соединений из числа 4-галогенопиразолов, алифатических *N*-хлораминов, натриевых солей *N*-хлорамидов аренсульфокислот, сульфенамидов, моно- и дикарбоновых органических кислот, ароматических азосоединений и т.п.

Для реализации поставленной цели были решены следующие основные задачи:

1. Изучение закономерностей электрогалогенирования (хлорирование, бромирование, иодирование) пиразола и его производных в водных растворах галогенидов металлов (NaCl, NaBr, KI) для разработки удобных, малоотходных методов получения галогензамещенных пиразолов.
2. Исследование закономерностей электрохлорирования алифатических аминов, аммиака, сукцинимида и аренсульфамидов в водном растворе NaCl. На основе полученных результатов разработать новые, эффективные, экологичные методы синтеза важных реагентов: *N*-хлораминов, *N*-хлорсукцинимида, натриевых солей *N*-хлорамидов аренсульфокислот

3. Опираясь на найденные особенности электрохлорирования азотсодержащих соединений, создать новые малоотходные методы получения практически важных соединений: 1,2-диалкилдиазиридинов, тиокарбаматов, бензотиазолсульфен-амидов, гидразина и фенилгидразина.

4. Исследование закономерностей электроокисления спиртов, карбонильных соединений и ароматических аминов на NiO(OH) электроде в водных щелочных средах с целью разработки удобных, экологически привлекательных, легко масштабируемых способов получения практически важных моно- и дикарбоновых кислот, ароматических азопроизводных.

Научная новизна. В работе развиты новые представления о механизме галогенирования пиразолов и выявлен ряд закономерностей, которые можно использовать и при реализации химического синтеза 4-галогенопиразолов. Показано, что эффективность данных процессов определяет скорость внутримолекулярного переноса галогена от атома азота к углероду в промежуточном *N*-галогенопроизводном.

Реализован комплекс исследований, отличающихся принципиальной новизной, по эффективному электросинтезу *N*-хлораминов. Осуществлена серия оригинальных разработок по количественному получению ряда первичных и вторичных *N*-хлоралкиламинов, изучены закономерности протекания этих процессов.

Развита методология электрокаталитического окисления спиртов и карбонильных соединений на Ni аноде в среде водной щелочи с использованием NiO(OH) как редокс-медиатора, непрерывно регенерируемого в ходе электролиза. Впервые разработаны эффективные, легко масштабируемые методы электросинтеза адипиновой, глутаровой, (гет)арил(окси)алкановых и пиразолкарбоновых кислот, используемых при получении полимеров, пластификаторов, лекарственных препаратов, душистых веществ и в качестве полупродуктов синтеза инсектицидов.

Впервые разработан эффективный метод электрокаталитического синтеза азогетаренов окислением ариламинов с использованием NiO(OH) как редокс-медиатора. Азогетарены востребованы при получении лекарственных веществ, органических красителей, в органическом синтезе и в качестве энергоемких соединений.

Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию электрохимии органических соединений, что обуславливает теоретическую значимость проведенных исследований.

Практическая значимость работы. Впервые реализован комплекс разработок по электрогалогенированию (хлорирование, бромирование и иодирование) пиразолов в водных растворах галогенидов щелочных металлов. Предложены экологичные, более эффективные, чем их химические аналоги, методы электросинтеза 4-галогенопиразолов, широко используемых как реагенты в органическом синтезе и

как ключевые полупродукты синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, инсектицидов.

Разработаны новые, высокоэффективные методы электросинтеза хлораминов Б, Т и ХБ. Опираясь на информацию по имеющемуся химическому производству этих соединений, нами разработаны технологическая схема и лабораторный регламент электрохимического получения хлорамина Б, включающий стадии электрогенерации хлора и щелочи; получения соли *N*-хлорамида аренсульфокислоты, выделения целевых продуктов и очистку отработанных водных растворов NaCl от органических примесей. Использование очищенных водных растворов NaCl на стадии получения хлора и щелочи позволяет сделать разработанный метод малоотходным, что является существенным преимуществом перед химическим способом.

Выполнен комплекс исследований по использованию полученных электрохимическим путем *N*-хлоралкиламинов в синтезе практически важных веществ:

- предложены новые подходы к процессам получения 1,2-диазиридинов (применяемых в качестве лекарственных препаратов, полупродуктов в синтезе пестицидов и гетероциклических соединений, компонентов ракетного топлива) гидразина и фенилгидразина. Показана возможность рецикла отработанных растворов в этих процессах без заметного снижения выхода целевых продуктов, что обеспечивает их экологическую привлекательность.
- разработаны основные принципы организации удобного, малоотходного метода получения бензотиазолсульфенамидов (ускорители вулканизации каучуков), основанного на взаимодействии электрогенерированных *N*-хлораминов с 2-меркаптобензотиазолом в органическом растворителе. Процесс включает следующие стадии: электрохимическое получение *N*-хлорамина и NaOH, синтез целевого сульфенамида при взаимодействии *N*-хлорамина, 2-меркаптобензотиазола и амина, выделение сульфенамида, регенерация амина.

В целом все рассмотренные направления исследований диссертационной работы характеризует принципиальная новизна, а их результаты обладают фундаментальной и прикладной значимостью.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы были апробированы на 12 Всероссийских конференциях (11 устных, 9 стендовых докладов автора), 3-х конкурсах на лучшую научную работу ИОХ РАН и конкурсе МАИК НАУКА. Результаты исследований приведены в 52 публикациях, из которых 31 статья (в том числе 2 обзора) в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК и сборниках тезисов докладов (20 тезисов) на Всероссийских конференциях, получено 1 авторское свидетельство на изобретение.
Личный вклад автора. Все выводы работы основаны на данных, полученных автором лично или при его непосредственном участии (совместно с сотрудниками

А.В. Сметаниным, Б.И. Уграком, В.Л. Сигачевой, А.Б. Шереметевым, В.А. Кокорекиным) и опубликованы с соавторами в научных статьях, приведенных в списке публикаций автора по теме диссертации. Все статьи, опубликованные по материалам работы, подготовлены автором лично или при его непосредственном участии.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 366 страницах и состоит из введения, 3 глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 398 наименований и приложения. Материал диссертации включает 20 таблиц, 99 схем.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

- Малоотходные методы получения 4-галогенопиразолов электрогалогенированием пиразолов в водных растворах галогенидов щелочных металлов.
- Экологически безопасные методы электросинтеза *N*-хлораминов электрохлорированием аминов или их гидрохлоридов в водном растворе NaCl
- Новые эффективные подходы к получению практически полезных соединений с использованием электрогенерированных *N*-хлораминов.
- Легко масштабируемые методы получения важных органических кислот и азогетаренов, основанные на использовании редокс-медиатора NiO(OH), непрерывно регенерируемого в процессе электролиза.

Автор выражает глубокую благодарность своему учителю – профессору Петросяну В.А. и своим соавторам к.х.н. Сигачевой В.Л., к.х.н. Уграку Б.И., д.х.н. Шереметеву А.Б., к.фарм.н. Кокорекину В.А. и к.х.н. Сметанину А.В. за плодотворное сотрудничество.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Основной материал диссертации включает три главы обсуждения результатов, объединенных общей задачей: использовать возможности «*парного*», в том числе электрокаталитического (с участием редокс-медиаторов), электролиза для разработки эффективных и экологически привлекательных процессов анодного электросинтеза практически полезных веществ, или их прекурсоров. Поскольку эти главы отличаются как природой объектов исследования, так и типом изученных реакций, каждой главе предпослан обзор соответствующих литературных данных.

Глава 1. Электрогалогенирование пиразолов

Химический синтез 4-галогенопиразолов обычно реализуют в неводных средах при взаимодействии пиразолов с токсичными галогенами либо с галогенирующими агентами. В ходе реакции образуется большое количество отходов и теряется почти половины используемого галогена в виде HCl, HBr или HI, что снижает не только атомную экономичность реакций, но и их прикладную ценность, особенно при использовании дорогих и дефицитных Br₂ (I₂).

Настоящая глава посвящена разработке эффективных и экологичных методов электросинтеза 4-хлор-, бром- и иодпиразолов, лишенных недостатков химического метода их получения.

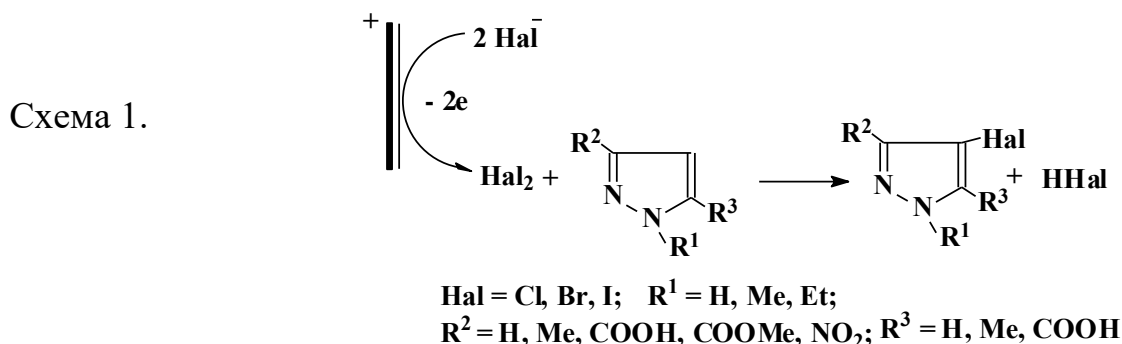
1.1. Электросинтез галогеноаренов и химическое галогенирование пиразолов

Поскольку электрохимические исследования с участием пиразолов и их 4-галогенопроизводных ранее не проводились, несомненный интерес представляли рассмотренные в настоящем разделе данные по электрогалогенированию других аренов, равно как сведения по химическому синтезу галогенпиразолов.

1.2. Разработка эффективных, экологически привлекательных методов получения галогенопиразолов в условиях «парного» электролиза

Разработаны альтернативные химическим процессы получения 4-галогенопиразолов в условиях гальваностатического диафрагменного электролиза на Pt аноде водных растворов галогенидов щелочных металлов, содержащих пиразолы. В ряде случаев использовали гетерофазную смесь водный раствор / органический растворитель. Объектами исследования послужил широкий круг *N*-незамещенных и *N*-алкилпиразолов с донорными и акцепторными заместителями при *C*-атомах гетероцикла.

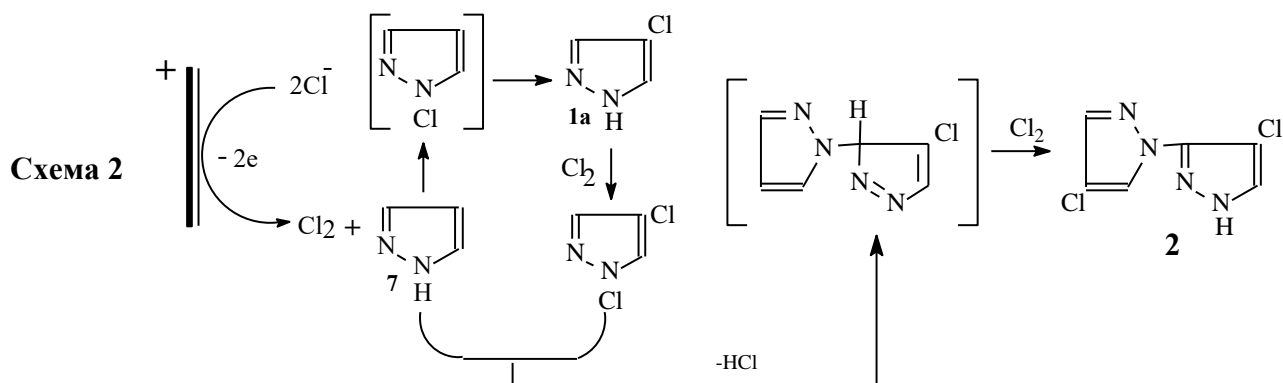
Прежде всего, методом циклической вольтамперометрии показано, что процесс протекает согласно схеме 1, где первоначально генерированный на аноде галоген, химически взаимодействует с пиразолом.



1.1.1. Электрохимическое хлорирование пиразолов

Модельным объектом исследований был выбран 1*H*-пиразол (**1**). Электролиз вели в диафрагменной ячейке в водном растворе NaCl, пропуская 2 F на моль пиразола электричества. Показано, что электрохлорирование (ЭХ) пиразола **1** ведет к 4-хлор-1*H*-пиразолу (**1a**) (выход 34% на исходный пиразол). Побочным продуктом является 4,4'-дихлор-1,3'(5')-бипиразол (**2**, выход 15%). Предложен (схема 2) механизм образования бипиразола **2**, включающий реакцию соединения **1** с анодно генерированным Cl₂ приводящую к 1-хлорпиразолу, N-C-перегруппировка которого дает пиразол **1a**. Последний «дохлорируется» до 1,4-

дихлорпиразола, взаимодействие которого с пиразолом **1** и последующее хлорирование, дает C–N связанный бипиразол **2**.



Проведение электролиза в гетерофазной среде (водный раствор NaCl / CHCl₃) увеличивает выход пиразола **1a** до 46% и снижает выход бипиразола **2** до 6% за счет экстракции целевого продукта органическим растворителем. В оптимальных условиях реализации этого процесса (см. табл. 1) выход хлорпиразола **1a** составил 46%, а выход «бипиразола» **2** не более 6%.

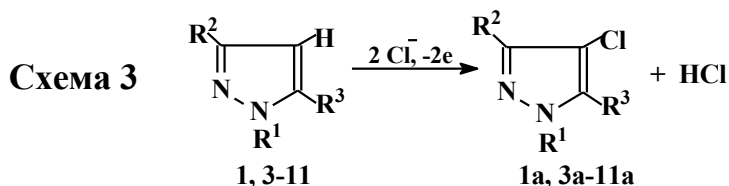


Таблица 1. Электрохимическое хлорирование пиразолов **1, 3–11**^{a)}

Пиразол	Загрузка пиразола моль·л ⁻¹	R ¹	R ²	R ³	Продукт	Выход продукта по веществу, % ^{b)}
1 ^{c)}	0.5	H	H	H	1a	46
3 ^{c)}	0.5	H	Me	Me	3a	59
4 ^{c)}	0.5	Me	H	Me	4a 4aa	26 6
5 ^{c)}	0.5	Me	Me	H	5a 5aa	15 35
6	0.5	H	NO ₂	H	6a	31
6	0.25	H	NO ₂	H	6a	41
7	0.25	H	COOH	H	7a	78
8	0.25	Me	COOH	H	8a	70
9	0.25	Me	H	COOH	9a	93
10	0.25	Et	COOH	H	10a	84
11	0.125	Me	NO ₂	COOH	11a	4

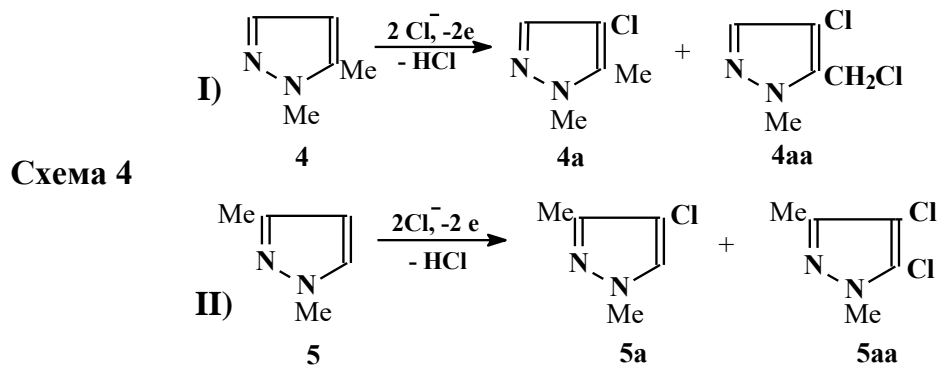
^{a)} Pt анод, Cu катод, C_{NaCl} = 4 М, $j_a = 100$ мА/см², $Q_m = 2$ F / моль пиразола, $T = 15$ °С.

^{b)} Расчет по данным ЯМР ¹H спектроскопии выделенной смеси продуктов электролиза.

^{c)} Электролиз вели в гетерофазной системе водный раствор NaCl / CHCl₃, с соотношением = 7 : 3.

Исследовано влияние природы заместителей (донорный или акцепторный) в пиразольном цикле на протекание процесса ЭХ (см. схема 3 и табл. 1)

Установлено, что ЭХ пиразолов приводит к получению 4-хлорпиразолов с выходами 4–93%. Наличие в цикле донорного заместителя повышает, а акцепторного – уменьшает выход целевого продукта. Существенную роль играет положение заместителей в цикле (см. схема 4). Так, при наличии Me-заместителя в положении 5 пиразола **4**, его ЭХ протекает в боковую цепь (схема 4.И), а присутствие Me-группы в положении 3 пиразола **5** ведет к образованию продукта, содержащего два атома хлора в цикле – пиразол **5aa** (схема 4.ИИ).



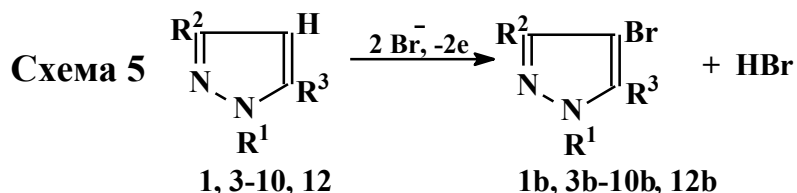
1.1.2. Электрохимическое бромирование пиразолов

Электробромирование (ЭБ) пиразолов проводили в гетерофазной среде: водный раствор NaBr / CHCl₃ в условиях подобных их ЭХ. Найдено, что ЭБ пиразола **1** ведет к получению 4-бром-1*H*-пиразола **1b** с выходом 70%, причем, в отличие от ЭХ этого пиразола, соответствующий бипиразол не образуется. Очевидной причиной является высокая скорость N–C перегруппировки в промежуточно образующемся *N*-бромпиразоле (см. раздел 1.1.4).

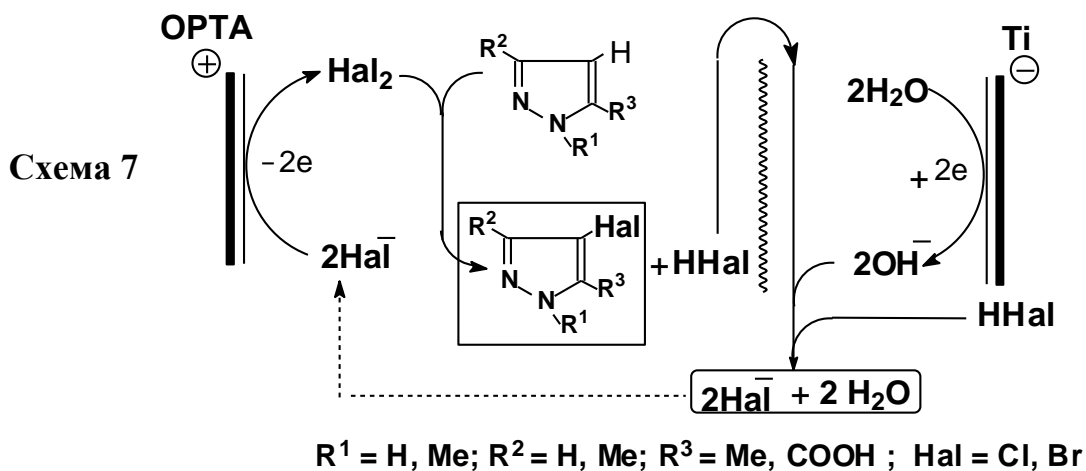
Изучено влияние различных факторов на эффективность ЭБ. В оптимальных условиях ЭБ пиразола **1** (см. табл. 2) выход продукта **1b** равен 70%.

Влияние донорных и акцепторных заместителей в пиразольном цикле на протекание процесса (см. схема 5 и табл. 2) показало, что в целом ЭБ пиразолов приводит к образованию 4-бромпиразолов с выходами 55–94%. Присутствие донорных заместителей в пиразольном цикле благоприятствует реализации реакции ЭБ, а наличие акцепторных заместителей заметно не влияет на этот процесс.

Следует обратить внимание на различное поведение в реакциях ЭБ и ЭХ 1,5-диметил-1*H*-пиразола **4**, содержащего Me-группу в положении 5 цикла. При ЭБ образуются продукты, содержащие один или два атома брома в цикле (соответственно пиразол **4b** и пиразол **4bb**, см. схема 6), тогда как, при ЭХ образуется продукт хлорирования пиразола в боковую цепь (см. схема 4). Причина этого будет обсуждена ниже (см. раздел 1.1.4).



Найдено, что повторное использование отработанных растворов не снижает выхода (~87–92%). Таким образом, разработанный на модельных примерах метод получения 4-галогенпиразолов открывает возможность организации на этой основе малоотходного процесса.



1.1.3. Электрохимическое иодирование пиразолов

Электрохимическое иодирование (ЭИ) пиразолов проводили в гетерофазной среде (водный раствор KI / CHCl₃) в условиях аналогичных их ЭБ. Выбор гетерофазной среды обусловлен генерацией на аноде плохо растворимого в водной среде иода. Одновременно, с учетом высокой стоимости KI, решалась задача его максимального использования в синтезе.

Показана возможность ЭИ пиразола **1** с невысоким (28%) выходом 4-иод-1*H*-пиразола **1c**. В продуктах реакции наряду с иодпиразолом **1c**, обнаружено большое количество свободного иода (выход 47% по току), что указывало на невысокую его реакционную способность (см схему 1). При изучении закономерностей ЭИ установлено, что повысить выход продукта иодирования до 57% удастся проведением электролиза в присутствии основания (мольное соотношение NaHCO₃/пиразол = 1.5 : 1), которое связывает образующийся в процессе HI (см схема 1). Изменение загрузки KI и пиразола, плотности тока j_a , и температуры лишь незначительно влияли на выход **1c**. В результате, в найденных оптимальных условиях электролиза (см. табл. 3) ЭИ пиразола **1**, дает иодпиразол **1c** с выходом 57–60% в расчете на исходный пиразол.

Нами также исследовано влияние природы донорных и акцепторных заместителей в пиразольном цикле на протекание процесса (см. схема 8 и табл. 3).

Найдено, что наличие у C-атомов пиразольного цикла донорных заместителей способствует, а акцепторных – сильно замедляет ЭИ этих соединений. Важную роль играет положение алкильных заместителей в цикле, причем их присутствие у атома азота значительно снижает скорость реакции ЭИ. Следует подчеркнуть, что в условиях прямого ЭИ пиразолов из-за низкой реакционной способности электрогенерированного I₂ конверсия исходных веществ была невысока.

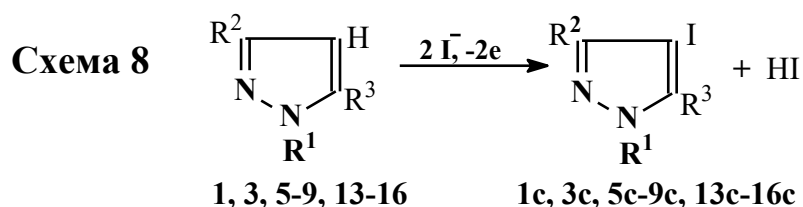


Таблица 3. Электрохимическое иодирование пиразолов **1, 3, 5–9, 13–16^{a)}**.

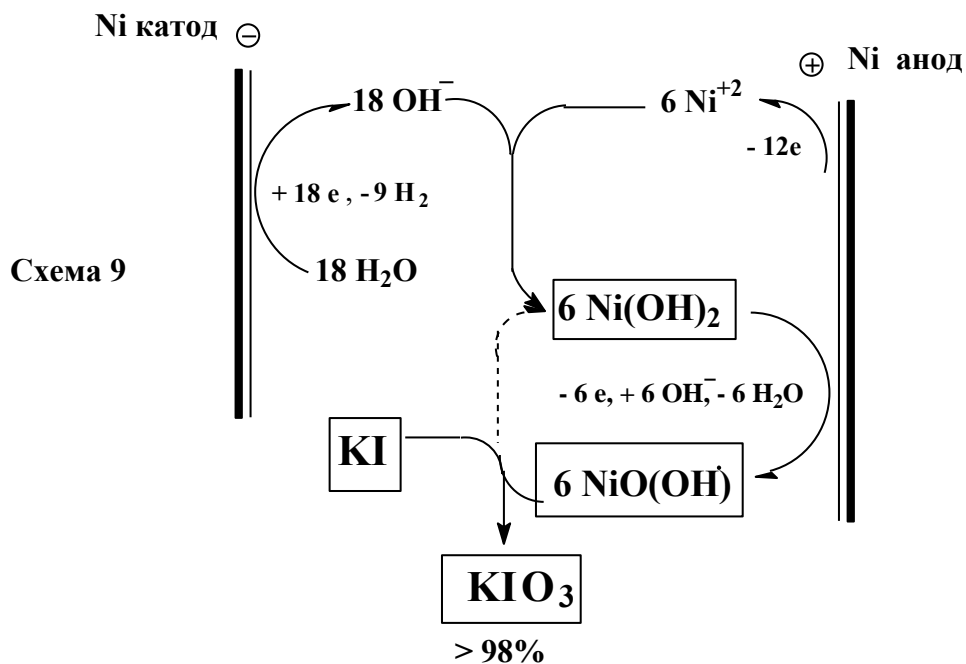
Пиразол	R ¹	R ²	R ³	Продукт иодирования	Выход продуктов, % ^{b)}	
					иодирования по веществу	иода по току
1	H	H	H	1c	57	13
3	H	Me	Me	3c	86	14
5	Me	Me	H	5c	35	64
6	H	NO ₂	H	6c	2	95
7	H	COOH	H	7c	30	51
8	Me	COOH	H	8c	0	91
9	Me	H	COOH	9c	0	96
13	H	COOMe	H	13c	46	55
14	Me	H	H	14c	5	90
15	Me	Me	Me	15c	71	28
16	Me	NO ₂	H	16c	0	98

^{a)} Pt анод, Cu катод, гетерофазная система водный раствор KI / CHCl₃ объемное соотношение равно 7 : 3, загрузки пиразола : KI и NaHCO₃ 0.1, 0.1 и 0.15 моль/л соответственно, электролит фона 0.3 M NaNO₃, $j_a = 7.5 \text{ mA/cm}^2$, $Q_m = 2 \text{ F / моль пиразола}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

^{b)} Выход иодзамещенных пиразолов рассчитан по данным ЯМР ¹H спектроскопии выделенной смеси продуктов электролиза. Выход иода определяли методом иодометрического анализа.

Недостатки прямого ЭИ пиразолов стимулировали поиск более эффективного метода. В результате был разработан новый двухстадийный способ получения целевых продуктов в водной среде, основанный на использовании более реакционноспособной, по сравнению с I₂, иодноватистой кислоты HOI. На первой стадии электрокаталитическим окислением KI получали KIO₃ в условиях бездиафрагменного гальваностатического электролиза, с использованием NiO(OH) в качестве медиатора (см. схема 9). Найдены оптимальные условия проведения синтеза, (Ni анод и катод, концентрации KI, KOH и K₂Cr₂O₇ = 0.1÷1.0, 1.0 и 0.003÷0.01 M соответственно, $j_a = 200 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 6.0\text{--}6.6 \text{ F / моль KI}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) позволившие получать целевой продукт с выходом 95–99% по веществу.

Известно, что в промышленности сначала выделяют I₂ из природных источников и лишь, затем получают иодиды металлов. Это побудило нас разработать второй метод электросинтеза KIO₃ с использованием I₂ как исходного вещества. Процесс вели в условиях близких описанным выше при концентрации I₂ 0.15 M, и $Q = 10 \text{ F / моль I}_2$, получая целевой KIO₃ выходом ≥99%.



Электросинтезированный KIO_3 далее применяли для иодирования пиразолов, используя систему KI / KIO_3 в водном кислом (добавки H_2SO_4) растворе. Эта реакция впервые осуществлена нами в водно-органической среде. Дело в том, что промежуточно образующийся I_2 трудно растворим в воде, поэтому мы использовали гетерофазную систему $\text{H}_2\text{O} / \text{CHCl}_3$ (см. схема 10А).

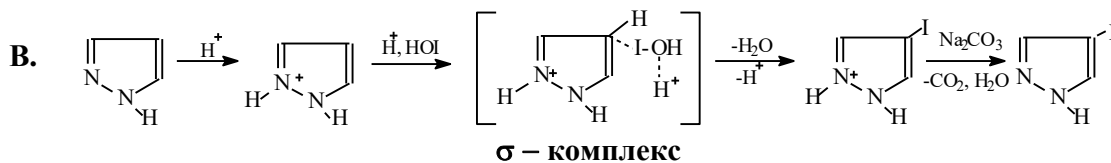
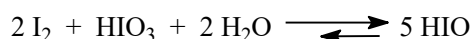
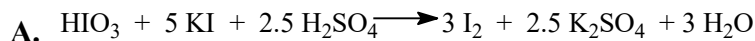
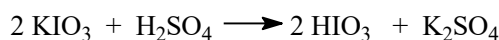
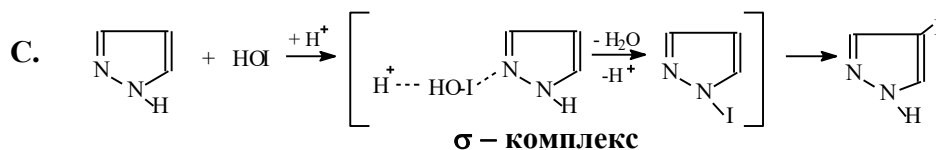


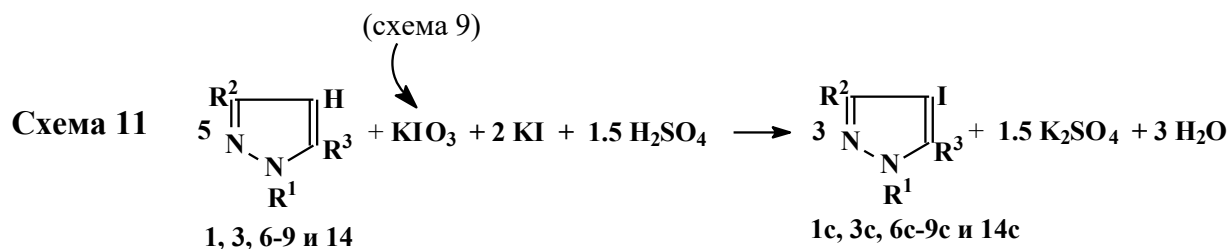
Схема 10



Закономерности иодирования изучены на примере пиразола **1** (см. схема 10). Электрогенерируемая HIO выступает как ключевой иодирующий агент по отношению к пиразолу. Иодированию подвергается протонированная форма пиразола **1**, процесс катализирует H_2SO_4 , содействуя отщеплению OH -группы от HIO . Определены оптимальные условия реализации процесса (см. табл. 4) позволившие получать продукт **1c** выходом 80%.

Процесс ЭИ зависит от строения исходного пиразола (схема 11, табл. 4). По сравнению с незамещенным пиразолом **1** его алкилпроизводные обладают более высокой основностью и механизм их иодирования также можно описать схемой 10, части А, В. Напротив нитропроизводные пиразолы **6**, **11** и **16** малоосновны

(например, для пиразола **11** $pK_{BH^+} = -4.66$) и в условиях эксперимента они в основном существуют в непротонированной форме. Механизм иодирования соединений такого типа можно представить схемой 10 части А, С.



Установлено, что иодирование пиразолов **1**, **3**, **14** (схема 11) с донорными заместителями в пиразольном цикле успешно протекает при 50 °С с выходом целевых продуктов 79–91%. В случае же малореакционноспособных пиразолов **6–9** с акцепторными заместителями в цикле процесс вели при более высокой температуре, $T = 66$ °С (выходы 60–78%).

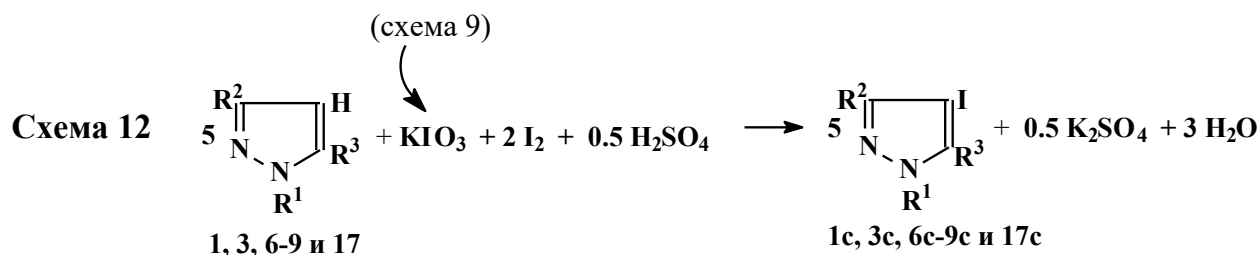
Таблица 4. Выходы 4-иодзамещенных пиразолов **1с**, **3с**, **6с–9с** и **14с** при иодировании пиразолов **1**, **3**, **6–9** и **14** системой KI/электрогенерированный KIO_3 ^{а)}.

Пиразол	R ¹	R ²	R ³	T °С	Органическая фаза	Продукт иодирования	Выход ^{б)} продукта, %
1	H	H	H	50	CHCl ₃	1с	80
3	H	Me	Me	50	CHCl ₃	3с	91
6	H	NO ₂	H	66	CCl ₄	6с	60
7	H	COOH	H	66	CCl ₄	7с	75
8	Me	COOH	H	66	CCl ₄	8с	72
9	Me	H	COOH	66	CCl ₄	9с	78
14	Me	H	H	50	CHCl ₃	14с	79

^{а)} Условия экспериментов: 1 М КОН, гетерофазная система H₂O / CHCl₃ (CCl₄) (5 : 1 по объему), загрузка пиразола 0.9 моль/л, мольное соотношение пиразол : KIO_3 : KI : H₂SO₄ = 3 : 1 : 2 : 4, $T = 50$ °С, время реакции 3 ч.

^{б)} Выход рассчитан по данным ЯМР ¹H.

Выше было отмечено, что иодирование пиразолов при использовании системы KI / KIO_3 / H₂SO₄ протекает через промежуточное образование I₂ (см. схема 10А). В этой связи нами также исследовано применение в качестве иодирующего агента системы электрогенерированный KIO_3 / I₂ / H₂SO₄ для получения 4-иодпиразолов (см. табл. 5, схема 12).



Из анализа таблиц 4 и 5 ясно, что при использовании для иодирования пиразолов KIO_3 , полученного электрохимическим путем, выхода целевых продук-

тов в большинстве случаев достигают 72–93%. На примере малореакционноспособного пиразола **17** показано, что выход соответствующих иодпроизводных можно повысить за счет увеличения продолжительности реакции. Так выход продукта **17с** резко возрастает (с 32 до 83%) при увеличении времени проведения реакции с 3 до 14 ч. Для сравнения подчеркнем, химическое иодирование (выход 80%) пиразола **17** ведут в более жестких условиях (MeCN, иодирующий агент I₂/(NH₄)₂Ce(NO₃)₆, T = 80 °C, 72 ч).

Таблица 5. Выходы 4-иодзамещенных пиразолов **1с**, **3с**, **6с–9с** и **17с** при иодировании пиразолов **1**, **3**, **6–9** и **17** системой: I₂/электрогенерированный KIO₃^{a)}.

Пиразол	R ¹	R ²	R ³	T °C	Органическая фаза	Продукт иодирования	Выход ^{b)} продукта, %
1	H	H	H	50	CHCl ₃	1с	93
3	H	Me	Me	50	CHCl ₃	3с	93
6	H	NO ₂	H	66	CCl ₄	6с	82
7	H	COOH	H	66	CCl ₄	7с	86
8	Me	COOH	H	66	CCl ₄	8с	74
9	Me	H	COOH	66	CCl ₄	9с	78
17 ^{c)}	H	NO ₂	COOH	66	CCl ₄	17с	32
17 ^{c,d)}	H	NO ₂	COOH	66	CCl ₄	17с	83

^{a)} 1 M KOH, гетерофазная система H₂O / CHCl₃ (CCl₄) (5 : 1 по объему), загрузка пиразола 1.5 моль/л, мольное соотношение пиразол: KIO₃ : I₂ : H₂SO₄ = 5 : 1 : 2 : 7, T = 50 °C, время реакции 3 ч.

^{b)} Выход рассчитан по данным ЯМР ¹H спектров выделенной смеси продуктов.

^{c)} Для продукта **17с** нет характерных сигналов в спектре ЯМР ¹H. Для определения его выхода полученную смесь кислот **17–17с** превращали в метиловые эфиры.

^{c,d)} Время реакции 14 ч.

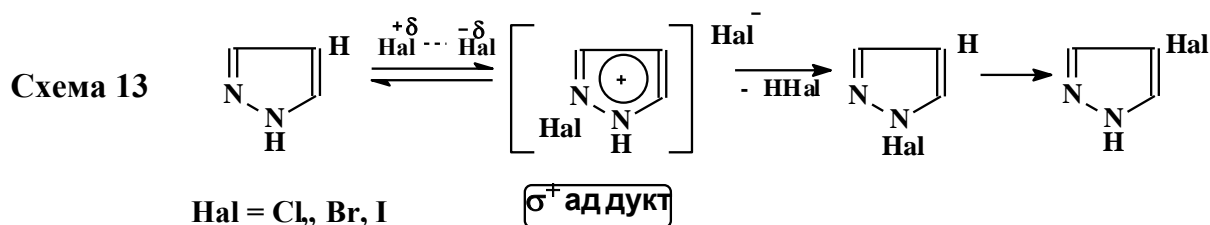
Из сравнения двух разработанных способов иодирования следует что, при замене I₂ на NOI, выход продуктов иодирования для пиразолов с донорными заместителями улучшается на 15–20% и более чем на 50% – для пиразолов с акцепторными заместителями. При этом удается избежать потерь I₂ и в 10–15 раз увеличить производительность процесса. Заметим также, что в этом случае (в отличие от одностадийного ЭИ) присутствие заместителя при N-атоме пиразольного цикла не затрудняет протекание реакции иодирования.

На примере анизол, 2-метилимидазола и тиофена показано, что электрогенерированную NOI можно использовать для эффективного ЭИ не только иодпиразолов, но и в синтезе иодпроизводных других аренов. Так, 4-иоданизол, 2-метил-4,5-дииодимидазол и 2-иодтиофен были получены с выходами 88, 54 и 60% соответственно.

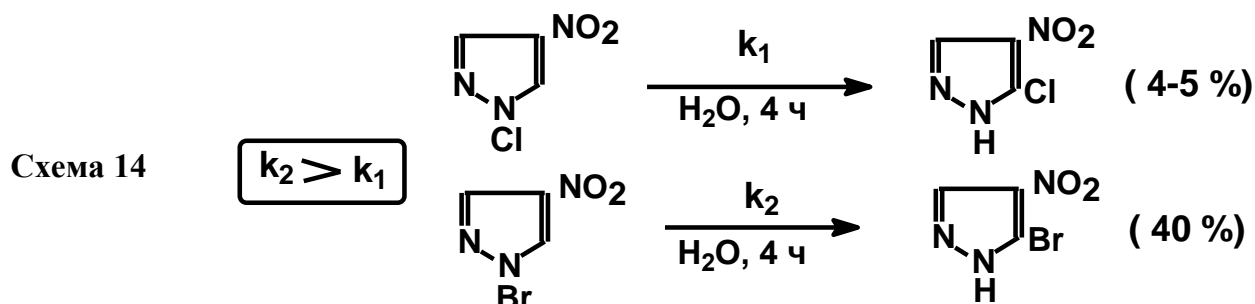
1.1.4. Общие закономерности электрогалогенирования пиразолов

Особое внимание в главе 1 уделено закономерностям электрогалогенирования пиразолов и влиянию строения исходных пиразолов на этот процесс. Отправной точкой этих исследований стало предположение Певзнера, что на первой стадии

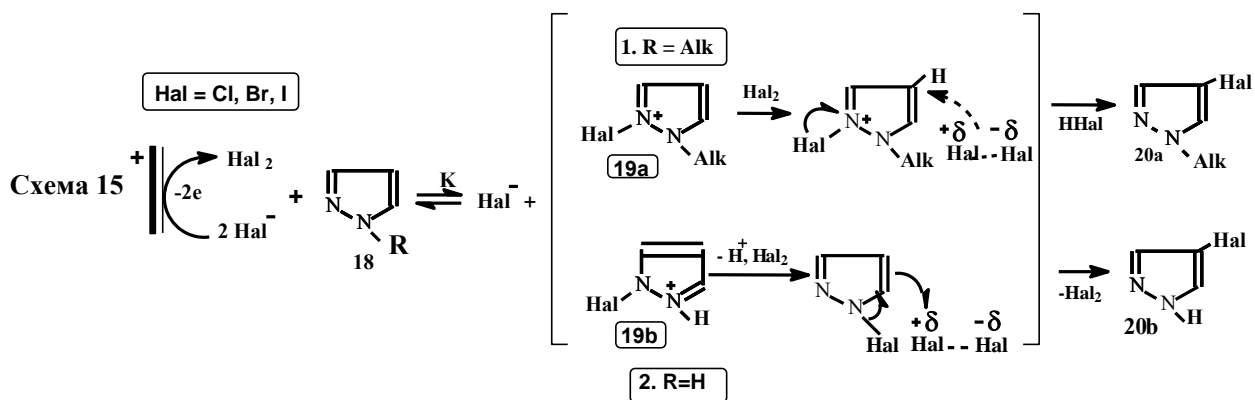
галогенирования пиразолов происходит атака галогена по иминному *N*-атому азота с генерацией промежуточного σ -комплекса, который затем претерпевает *N*-*C*-перегруппировку с образованием 4-галогенпиразола (схема 13). Образующиеся из σ -комплекса *N*-галогенпиразолы неустойчивы и быстро трансформируются в соответствующие *C*-галогенпроизводные. Это не дает возможность зафиксировать *N*-*C* перегруппировку.



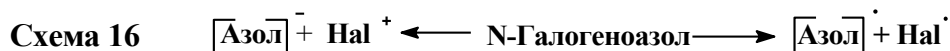
Такую гипотезу удалось подтвердить, подобрав достаточно стабильные 1-хлор- и 1-бром-4-нитропиразолы и на этих примерах показать, что в случае *N*-бромпиразола скорость *N*-*C* перегруппировки гораздо выше, чем в случае *N*-хлорпиразола (схема 14). Последнее объясняет, почему бромирование *N*-незамещенных пиразолов хорошо протекает для пиразолов как с донорными, так и с акцепторными заместителями (см. раздел 1.1.2).



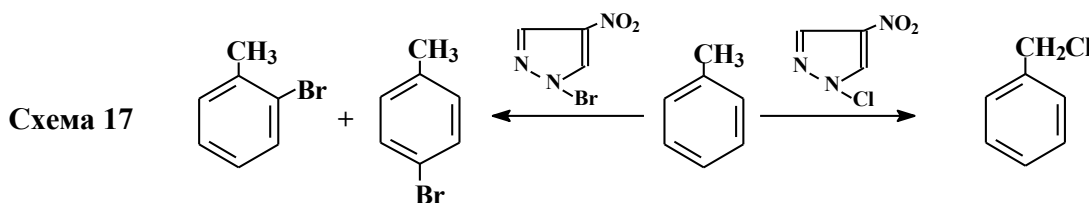
Нами обнаружено и объяснено различие в закономерностях галогенирования *NH*- и *N*-алкилпиразолов. Установлено, что закономерности галогенирования *N*-алкилпиразолов типичны для электрофильного ароматического замещения, т.е. хлорирование протекает более эффективно, чем бромирование и иодирование. Однако для *NH* пиразолов реакция проходит аномально: процессы бромирования реализуются более эффективно, чем хлорирования. Это обусловлено тем, что у *NH* пиразолов σ -комплекс **19b**, образующийся при атаке галогена по иминному атому азота быстро стабилизируется с выбросом H^+ и образованием *N*-галогенопиразола и его последующей перегруппировкой в *C*-галогенопиразол **20b**. В случае же *N*-алкилпиразолов происходит взаимодействие σ -комплекса **19a** с молекулой галогена, причем его дальнейшая стабилизация с отщеплением $HHal$ и образованием *C*-галогенпиразола протекает медленнее (см. схема 15).



Установлена причина различия в закономерностях ЭХ и ЭБ 1,5-диметил-1*H*-пиразола (см. выше раздел 1.1.2). Мы исходили из гипотезы Певзнера о наличии двух путей раскрытия связи *N*-галоген в реакциях *N*-галогеноазолов (интермедиаты процессов галогенирования азолов): гетеролитического (с образованием положительно заряженного галогена и азолат-иона) и гомолитического с образованием двух радикалов (схема 16).

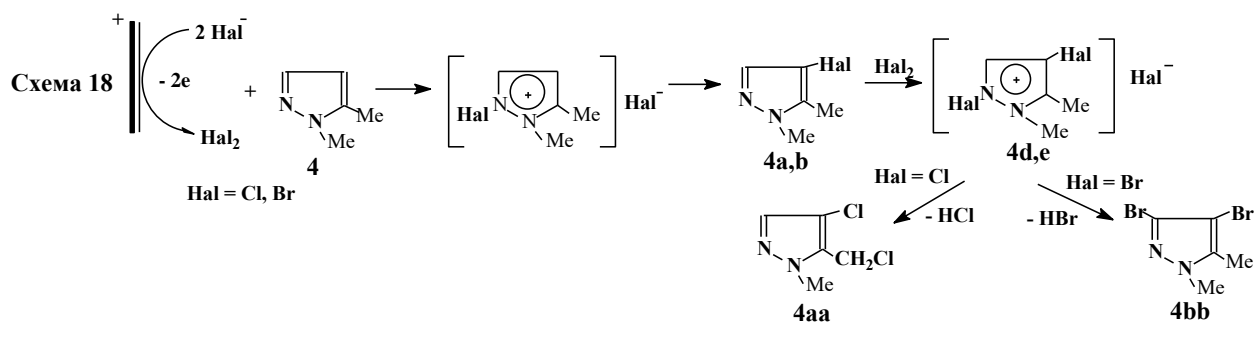


Для проверки этой гипотезы изучено взаимодействие достаточно стабильных *N*-хлор- и *N*-бромпиразолов с толуолом. Найдено, что в случае 1-хлор-4-нитро-1*H*-пиразола эта реакция протекает по радикальному механизму, приводя к образованию хлористого бензила. При взаимодействии же с толуолом 1-бром-4-нитро-1*H*-пиразола реализуется процесс электрофильного ароматического замещения, приводящий к *p*- и *o*-бромтолуолам (схема 17).



Таким образом, было показано, что в реакциях с участием *N*-хлорпиразолов реализуется радикальный процесс, а в случае *N*-бромпиразолов протекает гетеролитический разрыв *N*-галоген связи в пиразоле. Поэтому реакции, протекающие при ЭХ или ЭБ 1,5-диметил-1*H*-пиразола **4** (см выше) можно описать схемой 18.

На первой стадии процесса образуются 4-галогензамещенные пиразолов **4a,b**, взаимодействие которых с галогеном (Cl_2 , Br_2) приводит к образованию соответствующих *N*-галогенпроизводных **4d,e** в качестве интермедиатов. Дальнейшие превращения этих промежуточных продуктов приводят к образованию 1-метил-4-хлор-(5-хлорметил)-1*H*-пиразола **4aa** (при ЭХ) и 1,5-диметил-3,4-дибром-1*H*-пиразола **4bb** (при ЭБ).



Таким образом, итогом приведенных в разделе 1.2 исследований стали разработанные нами эффективные, и реализуемые в водных средах методы электросинтеза 4-галогенопиразолов в условиях «парного» электролиза. Синтезированы > 50 галогенопиразолов различного строения, выход которых на 20–30% превышал выход тех же продуктов, полученных химическим методом. Развита представления о механизме галогенирования пиразолов и выявлен ряд ранее неизвестных закономерностей, применимых и к химическому синтезу 4-галогензамещенных пиразолов. В частности, установлено, что эффективность галогенирования пиразолов зависит от скорости внутримолекулярной N–C перегруппировки галогена в N-галогенпроизводном интермедиате.

Глава 2. Электрохимическое хлорирование аминов

Данный раздел посвящен электрохимическому хлорированию аминов. В отличие от C-галоген, N-галогенпроизводные аминов ранее электрохимически практически не изучались и проведенные нами исследования в этом направлении отличает принципиальная новизна. Обычно N-хлорамины получают взаимодействием аминов с токсичным Cl₂ либо с галогенирующими агентами. Эти процессы сопровождаются образованием значительного количества трудно утилизируемых отходов. Поэтому, разработка электрохимических методов синтеза N-хлораминов, лишенных указанных выше недостатков и основанных на анодном окислении аниона Cl⁻ до Cl₂, являлась актуальной задачей.

2.1. Получение N-хлораминов и их использование в синтезе соединений, представляющих практический интерес

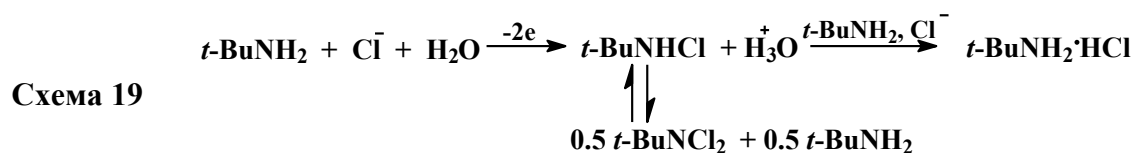
Благодаря важным прикладным характеристикам, некоторые N-галогенпроизводные получают в промышленности, другие – широко используются в органическом синтезе как аминирующие, галогенирующие агенты или как источники нитренов. В преамбуле к данному разделу рассмотрена имеющаяся в литературе немногочисленная информация, посвященная, электросинтезу N,N-дихлорарилсульфамидов и N-хлораминов органических кислот.

2.2. Разработка удобных, экологически безопасных методов синтеза *N*-хлор-аминов в условиях «парного» электролиза

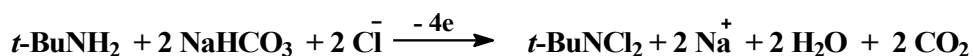
2.2.1. Электрохимическое хлорирование алкиламинов

Исследованы закономерности ЭХ первичных и вторичных алифатических аминов до соответствующих *N*-хлорпроизводных на оксиднорутениево-титановом аноде (ОРТА) в условиях гальваностатического диафрагменного электролиза водного раствора NaCl. Из-за ограниченной стабильности *N*-хлораминов в водных растворах процесс проводили при невысоких температурах (10 °С).

Электрохлорирование первичных аминов изучено на примере *t*-BuNH₂, окисляющегося труднее, чем анион Cl⁻. Оказалось, что при пропускании $Q = 1 \text{ F}$ / моль амина электричества (концентрации *t*-BuNH₂ и NaCl 0.45 и 4 М соответственно, $j_a = 100\text{--}200 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) вместо ожидаемого монохлорамина с выходом по току ~ 80% (в пересчете на «активный хлор») образуется смесь *t*-BuNHCl и *t*-BuNCl₂. Преобладание в смеси последнего обусловлено диспропорционированием первоначально образующегося *t*-BuNHCl, поскольку равновесие смещено в сторону хуже растворимого *t*-BuNCl₂ (см. схему 19).



Показана возможность селективного получения *t*-BuNCl₂. Установлено, что в условиях эксперимента, не менее половины взятого амина переходит в соответствующий гидрохлорид. Чтобы избежать этого, процесс проводили в присутствии основания (NaHCO₃), связывающего H₃⁺O. При этом, для реализации ЭХ амина необходимо пропускание уже $Q = 4 \text{ F}$ / моль амина электричества и процесс можно описать уравнением:



Изучена зависимость выхода целевого продукта от концентраций *t*-BuNH₂ и NaCl, анодной плотности тока, соотношения *t*-BuNH₂ / NaHCO₃. Установлены оптимальные условия для эффективного (выход по току ≥ 90%) получения *t*-BuNCl₂: концентрация амина и NaCl 0.45 и 4 М соответственно, $j_a = 200\text{--}900 \text{ mA}/\text{cm}^2$, мольное соотношение *t*-BuNH₂ / NaHCO₃ = 1 : 3, $Q = 4 \text{ F}$ / моль амина электричества, $T = 10 \text{ °C}$.

На примере Et₂NH исследовано ЭХ вторичных аминов, окисляющихся легче аниона Cl⁻. Как и при ЭХ *t*-BuNH₂, процесс вели в присутствии NaHCO₃, однако пропускали $Q = 2 \text{ F}$ / моль электричества. Выход Et₂NCl оказался меньше, чем для *t*-BuNCl₂ и с ростом концентрации Et₂NH (от 0.48 до 0.90 М), уменьшением концентрации NaCl (нас. водный → 2 М раствор) и плотности тока j_a (от 1670 до

100 мА/см²) снижался до 20%. Вероятнее всего ЭХ вторичного амина осложняла легкость его электроокисления. Установлено, что этот процесс можно подавить, используя более высокие концентрации NaCl и оптимизируя другие условия электролиза. Так, при концентрациях Et₂NH и NaCl 0.25–0.48 и 4 М соответственно; $j_a = 900\text{--}1400$ мА/см²; мольном соотношении Et₂NH / NaHCO₃ = 1:1.5; $Q = 2 F$ / моль электричества и $T=10^\circ\text{C}$, выход Et₂NCl составил 73–75%. Кроме того, при замене Et₂NH на Et₂NH·HCl выход целевого продукта удалось повысить еще на 13–15%. Это обусловлено наличием в электролизуемом растворе следующего равновесия:



Углекислая соль амина, образующаяся в качестве интермедиата, затем частично гидролизуется, обеспечивая невысокие концентрации амина, благоприятные для протекания ЭХ.

Найденные закономерности были использованы для электросинтеза ряда *N*-хлораминов: MeNCl₂, EtNCl₂, PrNCl₂, BuNCl₂, Me₂NCl с выходами 91, 93, 91, 92 и 74% соответственно, что позволяет рассматривать описанный процесс как общий метод получения *N*-хлораминов.

Вышеописанный метод синтеза *N*-хлораминов, был вновь усовершенствован за счет его реализации в условиях бездиафрагменного «*парного*» электролиза. Это позволило заменить добавки основания (необходимы для превращения исходного амина в целевой продукт) на щелочь, генерируемую на катоде в процессе электролиза (схема 20). Исходными веществами в синтезе были гидрохлориды аминов, а, чтобы избежать восстановления целевого *N*-хлорамина на катоде, электролиз вели в гетерофазной системе H₂O / CCl₄, с целью экстракции получаемого хлорамина из водной фазы.

Особенности ЭХ гидрохлоридов алкиламинов в условиях бездиафрагменного гальваностатического электролиза водного раствора NaCl (анод ОРТА, катод Ti) были изучены на примере MeNH₂·HCl. Оказалось, что вместо ожидаемого MeNHCl электролиз привел к смеси MeNCl₂ и MeNH₂ – продуктов диспропорционирования первоначально генерируемого при электролизе MeNHCl (схема 20).

Найдены оптимальные для эффективного синтеза MeNCl₂ условия (см. табл. 6), которые обеспечили почти количественный выход MeNCl₂ по веществу при конверсии MeNH₂·HCl > 80%. Вышеописанные закономерности были использованы для электросинтеза серии *N*-хлоралкиламинов (см. табл. 6). Оказалось, что при переходе от EtNH₂·HCl к *n*-BuNH₂·HCl выход соответствующих монохлораминов растет от 5 до 32%, а выход дихлораминов снижается с 80 до 50% (см табл. 6). Дело в том, что при переходе к *N*-хлорпроизводным с большим молекулярным весом, различия в растворимости моно- и дихлораминов уменьшаются и равновесие между ними смещается в сторону монохлораминов.

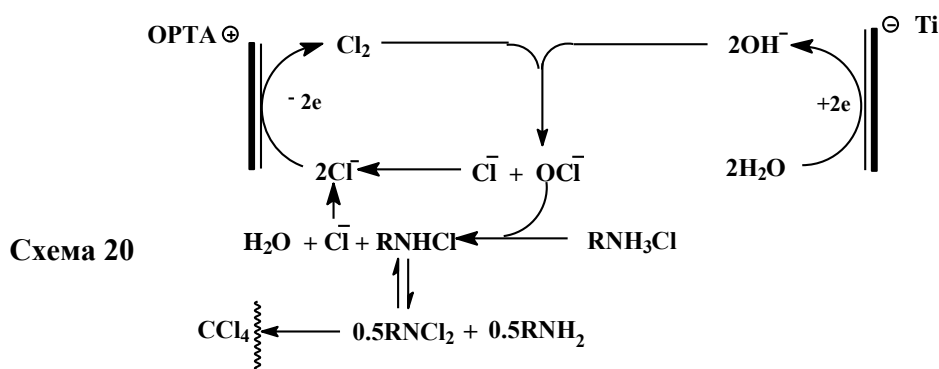


Таблица 6. Выходы *N*-хлораминов при ЭХ гидрохлоридов аминов в условиях бездиафрагменного электролиза ^{a)}.

Гидрохлорид амина	Конверсия гидрохлорида амина, %	Выход ^{b)} продуктов, %		
		дихлорамина	монохлорамина	амина
EtNH ₂ ·HCl	89	80	5	81
<i>n</i> -PrNH ₂ ·HCl	91	74	15	81
<i>n</i> -BuNH ₂ ·HCl	90	50	32	60
<i>t</i> -BuNH ₂ ·HCl	90	72 (40 ^{c)})	12	83
Et ₂ NH·HCl	90		88	
Me ₂ NH·HCl	89		90	

^{a)} Анод ОПТА, катод Ti, гетерофазная система водный раствор NaCl / CCl₄ = 3 : 1 по объему, концентрации гидрохлорида амина 1М и NaCl 4 М, $j_a = 170 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 2 F / \text{моль}$ гидрохлорида амина.

^{b)} Выход моно- и дихлораминов определяли по данным иодометрического анализа и мольного соотношения образующихся моно- и дихлораминов: данные ЯМР ¹H спектров продуктов реакции.

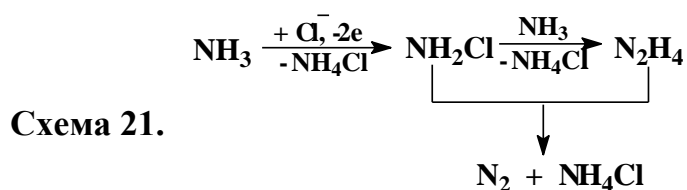
^{c)} В скобках указан выход на выделенный и охарактеризованный продукт.

Полученные результаты позволяют рассматривать ЭХ гидрохлоридов аминов в условиях бездиафрагменного гальваностатического электролиза как общий метод получения органических растворов, соответствующих *N*-хлорпроизводных.

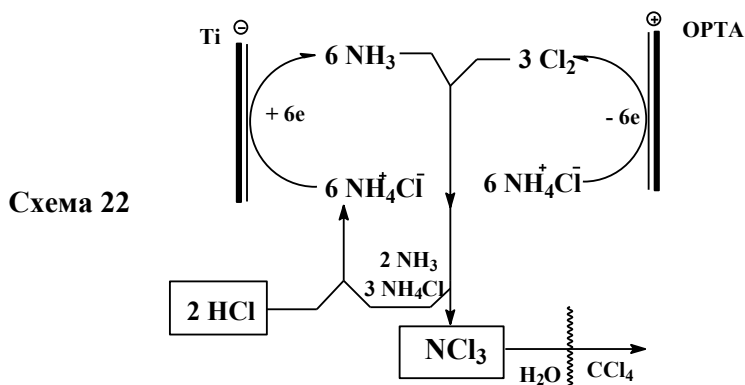
В отличие от свободных алкилдихлораминов эти растворы более стабильны и не взрывоопасны, а, при необходимости, *N*-хлорпроизводные могут быть легко выделены в виде индивидуальных веществ.

2.2.2. Непрямой электросинтез монохлорамина

Вышеописанные методы электросинтеза алифатических хлораминов оказались непригодны для получения монохлорамина, поскольку генерируемый NH₂Cl быстро взаимодействует с исходным NH₃, с образованием NH₄Cl и интенсивным выделением N₂ согласно схеме 21:

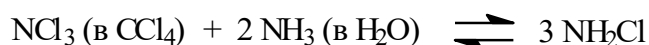


В силу этих причин нами был разработан двустадийный способ непрямого синтеза NH_2Cl . На первой стадии бездиафрагменным электролизом NH_4Cl в гетерофазной системе водный раствор $\text{NaCl} / \text{CCl}_4$ получали NCl_3 (схема 22).



Процесс реализован в условиях «парного» электролиза, в ходе которого, необходимые для синтеза NCl_3 , реагенты генерировали: Cl_2 – на аноде и NH_3 – на катоде. Образующийся избыток NH_3 нейтрализовали добавкой HCl . Найдены оптимальные условия проведения процесса (концентрации NH_4Cl , NaCl и HCl = 0.8, 4.0 и 0.1 М, соответственно, $j_a = 200$ mA/cm^2 , $Q = 6$ F / моль NH_4Cl электричества, $T = 10$ °С, рН водной фазы = 1, объемное соотношение водной и органической фаз = 3 : 1), обеспечивающие получение NCl_3 с выходом по веществу 80%. Следует особо подчеркнуть, что в отличие от чистого NCl_3 его раствор, генерированный в CCl_4 , не взрывоопасен.

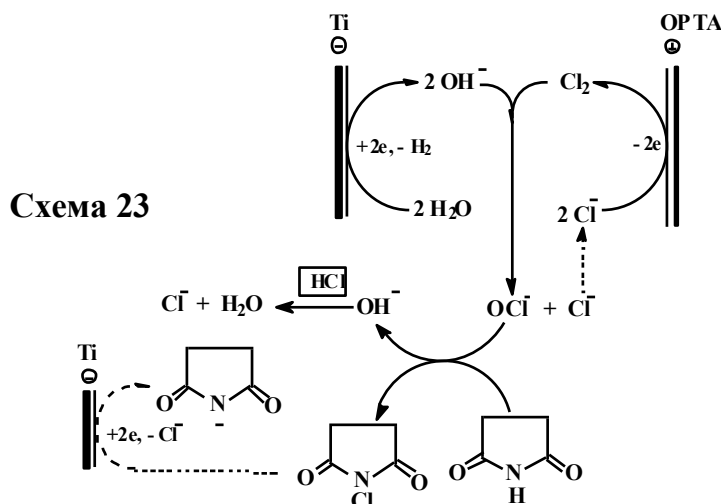
На второй стадии, органический раствор, содержащий NCl_3 , интенсивно перемешивали с водным раствором NH_3 и получали NH_2Cl по реакции:



Изучено взаимодействие NCl_3 с NH_3 и найдены условия (мольное соотношение $\text{NCl}_3/\text{NH}_3 = 1 : 20$, $T = 0$ °С, продолжительность реакции 2 мин), обеспечившие 50% (в расчете на NCl_3) выход NH_2Cl в виде водного раствора при конверсии $\text{NCl}_3 = 95\%$. В целом предложен удобный и экологичный метод электросинтеза NH_2Cl .

2.2.3. Электрохимический синтез *N*-хлорсукцинимид

N-Хлорсукцинимид (NCS) применяют в органическом синтезе в качестве радикального хлорирующего агента. Нами изучены закономерности получения NCS при ЭХ водного раствора NaCl , содержащего сукцинимид в условиях бездиафрагменного электролиза (анод ОРТА, катод Ti). Показано, что образование целевого продукта сопровождается генерацией легко окисляемых анионов OH^- , и катодным восстановлением NCS (см схема 23). Влияние этих нежелательных процессов уменьшили дозированием в электролит добавок HCl (в количестве эквимольном образующейся щелочи) и CaCl_2 (0.1–0.2%).



Исследовано влияние параметров электролиза (загрузки сукцинимида, концентрации NaCl, анодной плотности тока (j_a), T °С электролиза) на выход NCS. Найдены условия эффективного электросинтеза NCS (выход 80%): загрузка сукцинимида 0.5–1.0 моль/л, насыщенный раствор NaCl, с небольшими добавками CaCl₂ и дозированием HCl в процессе электролиза, $j_a = 100\text{--}360$ мА/см², $Q = 2$ F / моль сукцинимида электричества, $T = 10$ °С. Показана возможность электросинтеза NCS с рециклом отработанных (после выделения целевого продукта) растворов NaCl. Установлено, что при шестикратном рецикле отработанных растворов выход NCS снижается (на ~ 10%), что вероятно обусловлено накоплением примесей в электролите. Важно отметить, что чистота выделяемого продукта при этом не менялась (продукт содержал 93% NCS).

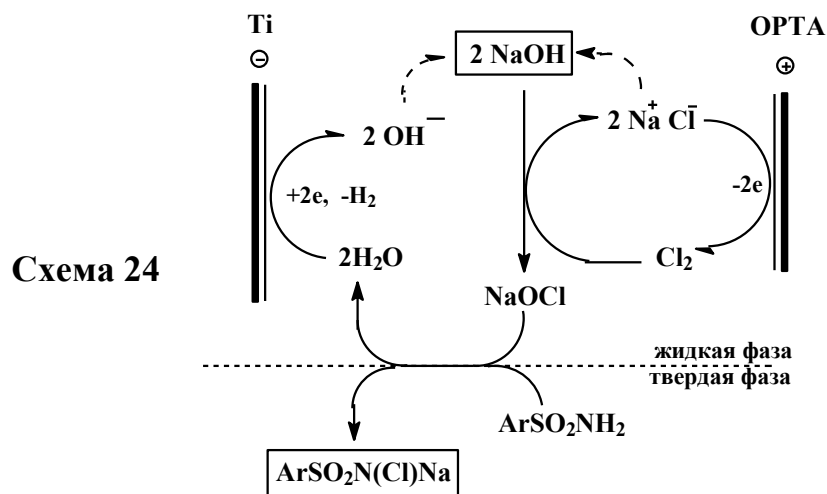
Таким образом, нами впервые разработан метод получения NCS в условиях бездиафрагменного электролиза с 75–80% выходом целевого продукта и рециклом отработанного NaCl.

2.2.4. Электрохимическое получение натриевых солей *N*-хлорамидов аренсульфокислот (хлорамины Б, Т и ХБ) из аренсульфамидов

Натриевые соли *N*-хлорамидов аренсульфокислот (хлорамины Б, Т и ХБ) по данным Минхимпрома входили в список 70 важнейших производимых в СССР промышленных продуктов. Реализуемые в промышленности химические методы синтеза этих продуктов основаны на хлорировании аренсульфамидов Cl₂ и сопровождаются образованием большого количества отходов. Нами впервые разработаны два малоотходных электрохимических метода получения этих хлораминов.

Первый метод основан на ЭХ аренсульфамидов в условиях гальваностатического бездиафрагменного электролиза (анод ОРТА, катод Тi, $Q = 2$ F / моль аренсульфамида электричества). Электролизу подвергали суспензию аренсульфамидов в водном растворе NaCl, (схема 24). Мы полагаем, что ЭХ аренсульфамидов протекает на границе раздела фаз и включает реакцию

электрогенерируемого раствора NaOCl с арилсульфамидом. Продукты реакции (натриевые соли *N*-хлорарилсульфамидов) слабо растворимы в водном растворе NaCl и по мере накопления высаливаются, выпадая в осадок.



Закономерности ЭХ арилсульфамидов были изучены на примере превращения *n*-толуолсульфамида в натриевую соль *N*-хлорамида *n*-толуолсульфоукислоты (хлорамин Т). Найдено, что в оптимальных условиях (загрузка исходного арилсульфамида 0.5 моль/л; электролиз вели в водной среде, поддерживая ее насыщенной по NaCl; $j_a = 300 \text{ мА/см}^2$; $Q = 2 \text{ F / моль арилсульфамида}$, $T = 10\text{--}20^\circ\text{C}$) выход хлорамина Т $\geq 97\%$ при содержании основного вещества в продукте $\geq 98\%$.

На том же примере исследовано влияние природы анода (ОРТА, графит) и катода (Ti, Ni, Сталь X18H10T) на выход целевого продукта. Установлено, что выход хлорамина Т незначительно ($\leq 5\%$) снижается при переходе от ОРТА к графитовому аноду, влияние же материала катода отсутствует.

В найденных оптимальных для электросинтеза хлорамина Т условиях изучены процессы ЭХ бензолсульфамида и *n*-хлорбензолсульфамида. с выходом к натриевым солям *N*-хлорамидов бензолсульфоукислоты (хлорамин Б) и *n*-хлорбензолсульфоукислоты (хлорамин ХБ). Установлено, что выходы целевых хлораминов Б и ХБ при этом составили $\geq 98\%$, при содержании в продуктах основного вещества 97–98%.

Исследовано влияние рецикла отработанных в ходе электросинтеза растворов NaCl на выход хлораминов Б, Т и ХБ. Установлено, что 6-ти кратный рецикл таких растворов не снижает выход целевых продуктов. Однако мелкодисперсная форма этих продуктов вызывает определенные трудности при масштабировании электросинтеза.

Поэтому нами был реализован 2-й способ организации процесса получения хлораминов Б, Т и ХБ («хлорамиды»). Он включал дополнительную стадию химической очистки отработанных водных растворов, содержавших NaCl (схема 25), от примесей исходных арилсульфамидов, NaOH и целевых продуктов путем их более глубокого хлорирования электрохимически полученным Cl_2 до

нерастворимых дихлорамидов аренсульфоокислот («дихлорамидов»). В оптимальных условиях их выход был $\geq 92\%$.



Эти условия включали ступенчатое проведение окончания процесса. На этапе 25a (схема 25) аренсульфамид подвергали ЭХ до «хлорамида» при $T_{\text{онм}} = 70^\circ\text{C}$, затем вели дохлорирование «хлорамида» до «дихлорамида» на этапе 25b ($T_{\text{онм}} = 25^\circ\text{C}$). Обычно содержание ArSO_2NH_2 , $\text{ArSO}_2\text{N}(\text{Cl})\text{Na}$ и NaOH в водных стоках составляет 4.0–4.5%; 1–3% и 1.5–1.7% соответственно. Поэтому на этапе 25a пропускали количество Cl_2 , позволяющее полностью превратить ArSO_2NH_2 в $\text{ArSO}_2\text{N}(\text{Cl})\text{Na}$, а на этапе 25b проводили дальнейшее хлорирование $\text{ArSO}_2\text{N}(\text{Cl})\text{Na}$ (как присутствующего в стоках, так и полученного на стадии 25a) до $\text{ArSO}_2\text{NCl}_2$.

На основе найденных результатов нами предложены новые принципы организации промышленного процесса получения "хлорамидов". Новый процесс включал не только уже описанные стадии электросинтеза Cl_2 и NaOH , последующего хлорирования водного раствора, содержащего арилсульфамид и NaOH , и выделения целевого «хлорамида», но и предложенные выше стадии (см. схема 25). После их реализации отработанный водный раствор NaCl со стадии (25b) направляли на исходную стадию электрохимического получения Cl_2 и NaOH , а выпавший в осадок на стадии (25b) «дихлорамид» под действием стехиометрических количеств арилсульфамида и NaOH превращали в целевой «хлорамид» с выходом $\geq 93\%$:



Следующим шагом стала модельная лабораторная установка (схема 26) описанного выше процесса получения «хлорамидов», включавшая специально сконструированную лабораторную модель промышленного диафрагменного электролизера получения Cl_2 .

В соответствии с этой схемой проведена оптимизация стадий общего цикла с тем, чтобы их характеристики были близки принятым в регламентном производстве «хлорамидов». Отработан оптимальный режим и условия устойчивой работы лабораторной модели хлорного электролизера. При этом $>90\%$ выхода по току Cl_2 и NaOH были адекватны существующим в промышленном способе получения этих продуктов. После электролиза катодит представлял раствор NaCl , содержащий ~ 30 г/л NaOH , который затем упаривали (см. схема 26, реактор 2) до достижения концентрации $\text{NaOH} \sim 20\%$. Найденны оптимальные условия проведения хлорирования (см. схема 26, реактор 3) аренсульфамидов (концентрация аренсульфамидов 0.625–1.0 моль/л, количество пропускаемого хлора 0.8 моль на моль аренсульфамида) позволяющие получать целевые продукты с выходами 92–96%.

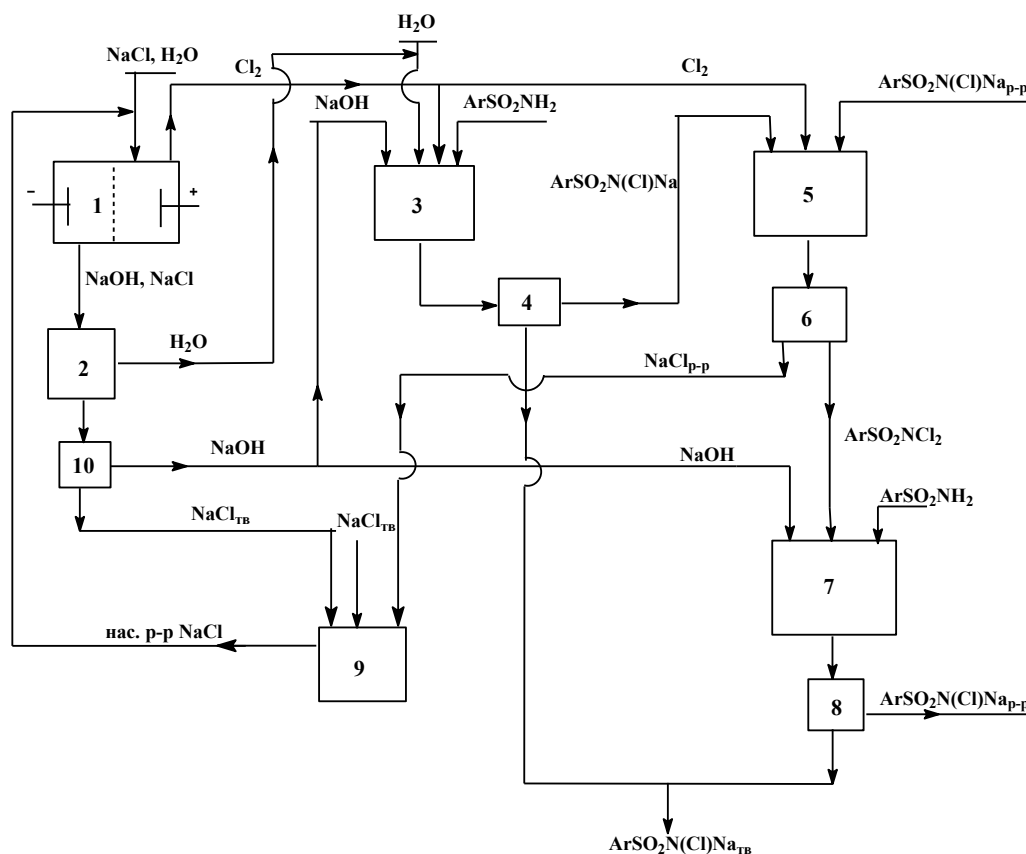


Схема 26. Схема укрупненной лабораторной установки электросинтеза «хлорамида». 1 – электролизер; 2 – выпарной аппарат; 3, 7 – реакторы синтеза «хлорамида»; 4, 6, 8, 10 – фильтры; 5 – реактор синтеза «дихлорамида»; 9 – реактор приготовления насыщенного раствора NaCl.

Отработана стадия очистки водного раствора NaCl (см. схема 26, реактор 4). Присутствующие в растворе примеси аренсульфамида и «хлорамида» количественно переводили в нерастворимые «дихлорамиды» с выходом 85–94% (см. схема 26, реактор 5). После отфильтровывания «дихлорамидов» (см. схема 26, реактор 6) получали чистые растворы NaCl, которые затем возвращали на стадию получения Cl₂ и NaOH (схема 26, реактор 1). Отфильтрованные «дихлорамиды» направляли в реактор 7 для получения дополнительных количеств «хлорамида» под действием аренсульфамида и NaOH, отбираемого со стадии упаривания (см. схема 26, реактор 2). После фильтрации и сушки (см. схема 26, реактор 8) продукты выделяли в твердом виде с содержанием «хлорамида» 97-99%. Продукт, оставшийся в растворе (2–5% от полученного «хлорамида»), извлекали на стадии очистки (см. схема 26, реактор 5). Производительность лабораторной установки составила 50 г «хлорамида» в день.

Изучено влияние рецикла очищенных отработанных растворов NaCl на эффективность получения «хлорамина Б». Установлено, что пятикратный рецикл отработанных растворов не привел к заметному снижению выхода ($\geq 94\%$) и качества целевого продукта (чистота «хлорамина Б» составляла $\geq 96\%$).

Рассчитаны затраты сырья и электроэнергии на 1 кг полученного «хлорамина Б»: бензолсульфамид – 0.73 кг, NaCl – 0.28 кг, электроэнергия – 1.31 квт·час.

Обратим внимание, что затраты сырья по предлагаемому нами методу лишь незначительно выше теоретических затрат (на 8–10%).

Разработанные нами принципы организации процесса позволяют получать целевые продукты с выходами на 20–30% выше, чем по описанной технологии, которая к тому же приводит к большому количеству отходов – водным растворам NaCl загрязненным органическими примесями.

По данным проведенного исследования создан технологический регламент получения хлораминов Б, Т и ХБ.

2.3. Примеры использования электрогенерированных *N*-хлорпроизводных в синтезе соединений, представляющих практический интерес

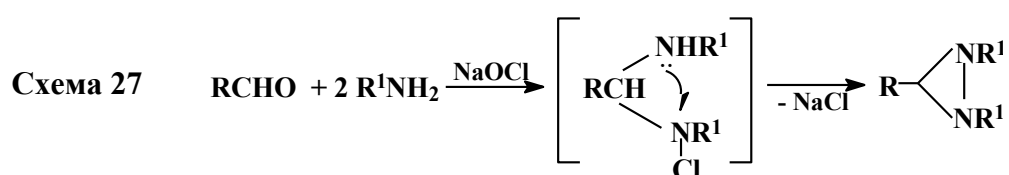
N-Хлорамины играют важную роль в синтезе широкого ряда продуктов. Однако такие процессы обычно осложнены образованием больших количеств трудноутилизуемых отходов. Минимизировать эти отходы позволяет использование электрогенерированных *N*-хлораминов. В настоящей работе были предложены прямой и непрямой методы реализации процессов с применением этих соединений. В случае прямого (*one pot*) процесса электрогенерированный *N*-хлорамин взаимодействует с присутствующим в реакционной смеси субстратом, приводя к целевому продукту. При непрямом процессе на первом этапе электрохимическим путем получали *N*-хлорамин, а его взаимодействие с органическим субстратом осуществляли в отдельном аппарате.

2.3.1. Использование *N*-хлоралкиламинов в синтезе 1,2-диалкилдиазиридинов

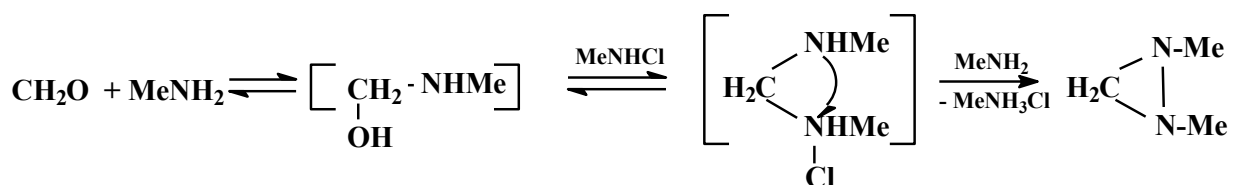
Диазиридины обладают нейротропной активностью. Их также используют в качестве полупродуктов в синтезе пестицидов и полезных гетероциклических соединений. Некоторые диазиридины сочетают высокую энтальпию образования с низкой токсичностью и потому могут быть использованы в качестве компонентов ракетного топлива взамен высокотоксичного 1,1-диметилгидразина.

Обычные химические методы получения этих соединений основаны на взаимодействии Cl₂ или NaOCl с водным раствором, содержащим амин и карбонильное соединение (схема 27). В процессе получают большие количества водных растворов NaCl, загрязненных органическими примесями.

Этого недостатка лишены предлагаемые нами три непрямых электрохимических способа получения 1,2-диалкилдиазиридинов.



Модельным соединением для разработки таких методов послужил 1,2-диметилдиазирин (ДМДА). Первый способ основан на взаимодействии электрогенерированного MeNHCl с водным раствором, содержащим MeNH_2 и CH_2O :



Синтез MeNHCl осуществляли в две стадии. На первой из них получали раствор MeNCl_2 в CCl_4 (гальваностатический бездиафрагменный электролиз в гетерофазной системе водный раствор $\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl} / \text{CCl}_4$). На второй стадии перемешиванием раствора MeNCl_2 в CCl_4 с водным раствором MeNH_2 получали MeNHCl . Найдены эффективные условия проведения этой стадии: мольное соотношение $\text{MeNCl}_2 / \text{MeNH}_2 = 1 : 5$, $T = 0^\circ\text{C}$, время проведения реакции 4 ч (при этом выход MeNHCl составил 91% на MeNCl_2). Далее осуществляли синтез ДМДА как описано выше (взаимодействие MeNHCl с MeNH_2 и CH_2O). Изучены закономерности его протекания и определены эффективные условия получения целевого продукта (выход 77% на CH_2O): мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O} / \text{MeNH}_2 / \text{MeNHCl} = 1 : 4 : 1$, $T = 10^\circ\text{C}$, время реакции 4 ч.

Второй способ получения ДМДА исключал необходимость работы с малостабильными растворами MeNHCl . Синтез проводили взаимодействием электрогенерированного раствора MeNCl_2 в CCl_4 с водным раствором, содержащим MeNH_2 и CH_2O . В оптимальных условиях (мольное соотношение $\text{MeNCl}_2 / \text{MeNH}_2 / \text{CH}_2\text{O} = 1 : 10 : 2$, $T = 10^\circ\text{C}$, время реакции 4 ч) выход целевого продукта составил 70% в расчете на MeNCl_2 .

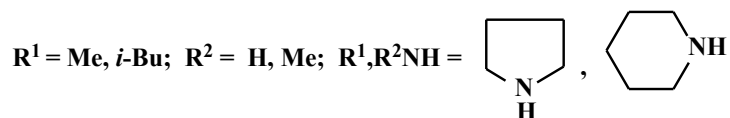
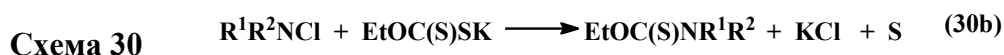
Третий способ синтеза ДМДА основан на использовании электрогенерированного хлорамина Б как хлорирующего агента. Найдено, что целевой продукт получается при обработке водного раствора, содержащего MeNH_2 и CH_2O , твердым хлорамином Б. В оптимальных условиях (мольное соотношение $\text{CH}_2\text{O} / \text{MeNH}_2 / \text{хлорамин Б} = 1 : 5 : 1$, $T = 10^\circ\text{C}$, время реакции 4 ч, см. схему 28) выход ДМДА составил 85% в расчете на хлорамин Б. На основе синтеза ДМДА нами предложен ряд подходов к получению такого рода продуктов. Все они основаны на применении электрогенерированных *N*-хлорпроизводных в качестве интермедиатов и могут быть описаны общей схемой 28.

Процессы, приведенные на этой схеме, дают выход ДМДА в 1.8 раза выше, чем соответствующий химический метод (см. схему 27). Кроме того, в этих способах реализована возможность рецикла отработанных растворов (см. схема 28). Установлена принципиальная возможность электрохимической регенерации MeNCl_2 , а также хлорамина Б и их повторного использования в синтезе ДМДА без заметного снижения его выхода.

выходом (концентрации амина, CH_2O и NaCl равны 0.1, 0.1 и 4 М соответственно, $j_a = 400 \text{ mA/cm}^2$, соотношение амин / NaHCO_3 равно 1 : 4, $Q = 2 \text{ F}$ / моль амина, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$, время реакции 12 ч).

2.3.2. Применение *N*-хлоралкиламинов для получения тиокарбаматов

Тиокарбаматы используют в качестве гербицидов, а также при обогащении медных и цинковых руд. Известен химический метод их получения. На первой стадии взаимодействием аминов с водным раствором NaOCl получают алифатические *N*-хлорамины, которые на второй стадии вводят в реакцию с ксантогенатом калия (схема 30). Недостатком данного метода является образование в качестве отходов водных растворов NaCl , загрязненных примесями амина.



Разработанный нами метод получения тиокарбаматов является непрямой двухстадийным процессом с участием электрогенерированных *N*-хлораминов. В качестве модельного примера был выбран синтез *O*-этилового эфира метилтиокарбаминовой кислоты, исходя из MeNH_2 и ксантогената калия. На первой стадии диафрагменным электролизом водного раствора NaCl , содержащего MeNH_2 , получали MeNHCl в условиях обеспечивающих его 66% выход: концентрации MeNH_2 и NaCl 2 и 4 М соответственно, $j_a = 200\text{--}300 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 1 \text{ F}$ / моль MeNH_2 , $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$. На второй стадии осуществляли взаимодействие полученного водного раствора MeNHCl с ксантогенатом калия (см. схему 30, реакция 30b). В оптимальных условиях проведения этой стадии (мольное соотношение MeNHCl / ксантогенат калия / $\text{MeNH}_2 = 1:1.1:2$, $T = 5\text{--}8 \text{ }^\circ\text{C}$) выход тиокарбамата составил 69% на исходный MeNHCl . Найденные закономерности были использованы для электрохимического получения ряда тиокарбаматов.

Осуществлен синтез *O*-этиловых эфиров изобутилтиокарбаминовой и пиперидин-1-тиокарбоновой кислот с использованием электрогенерированных *i*- BuNHCl и *N*-хлорпиперидина соответственно (см. схема 30). С этой целью изучены закономерности электрохлорирования *i*- BuNH_2 и пиперидина. Установлено, что выход *N*-хлораминов, в найденных для ЭХ MeNH_2 условиях, заметно уменьшается в ряду $\text{MeNH}_2 > i\text{-BuNH}_2 > \text{пиперидин}$. Тем не менее, в каждом случае определены условия, обеспечивающие хорошие выходы *N*-хлорпроизводных. Так, электрохлорирование *i*- BuNH_2 проводили при поддержании его невысокой текущей концентрации (0.17 М) путем непрерывной подпитки электролита амином в ходе

электролиза (выход *i*-BuNHCl 81%). *N*-Хлорпиперидин с выходом 57% получали ЭХ гидрохлорида пиперидина в присутствии основания (NaHCO₃).

При взаимодействии полученных *N*-хлораминов с ксантогенатом калия найдены условия эффективного синтеза (выход 83%) *O*-этилового эфира изобутилтиокарбаминовой кислоты (водный раствор *i*-BuNHCl, мольное соотношение ксантогенат калия / *i*-BuNHCl / *i*-BuNH₂ =1:1:3, *T* = 5–8 °С). *O*-Этиловый эфир пиперидин-1-тиокарбоновой кислоты (выход 76%) синтезирован по реакции эфирного раствора *N*-хлорпиперидина (получен экстракцией эфиром *N*-хлорамина, после его электрогенерации, из водного раствора электролита) с водным раствором ксантогената калия (мольное соотношение ксантогенат калия / *N*-хлорпиперидин / пиперидин =1:1:4, *T*=5–8 °С).

Подводя итог этой части исследования, заметим, что нами разработан удобный, экологичный метод получения тиокарбаматов, основанный на взаимодействии электрогенерированных *N*-хлораминов с ксантогенатом калия.

2.3.3. Использование *N*-хлоралкиламинов в синтезе бензотиазолсульфенамидов

Бензотиазолсульфенамиды производят в промышленном масштабе, используя в качестве ускорителей вулканизации каучуков. Эти соединения получают взаимодействием алифатических аминов, 2-меркаптобензотиазола (**МБТ**) с водным раствором NaOCl или предварительно полученным *N*-хлорамином:

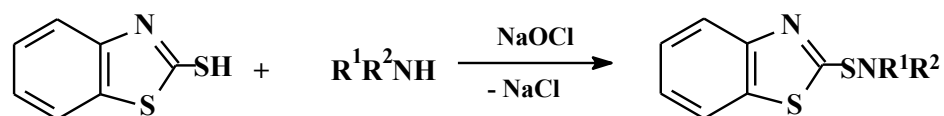
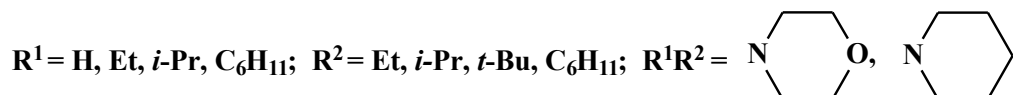
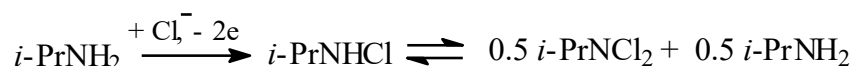


Схема 31



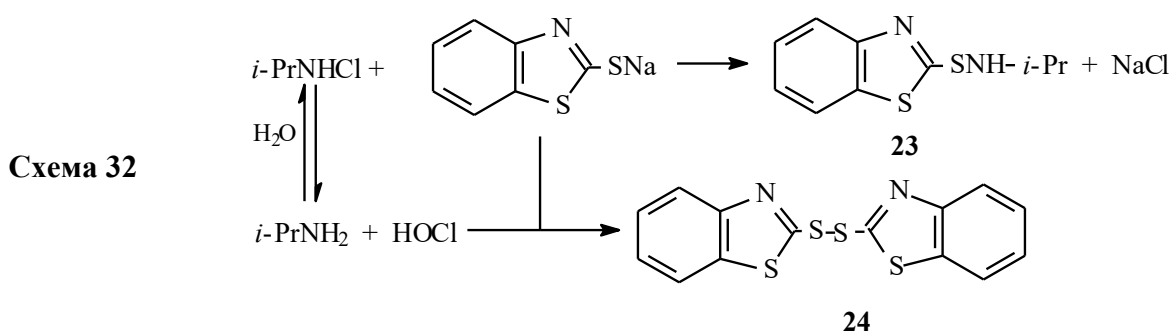
Нами разработан малоотходный непрямой двухстадийный метод получения бензотиазолсульфенамидов на основе электрогенерированных *N*-хлоралкиламинов. Синтез *N*-изопропил-2-бензотиазолсульфенамида (**23**), исходя из *i*-PrNH₂ и натриевой соли **МБТ** был выбран в качестве модельного процесса. На первой стадии путем ЭХ *i*-PrNH₂ в условиях диафрагменного электролиза водного раствора NaCl получали смесь *i*-PrNHCl и *i*-PrNCl₂ (мольное соотношение 1 : 4). Наличие в смеси дихлорамина, вероятно, связано с диспропорционированием, монохлорамина, первоначально образующегося в ходе электролиза:



В оптимальных условиях (концентрации *i*-PrNH₂ и NaCl равны 0.45 М и насыщенный водный раствор соответственно, *j*_а = 300 мА/см², *Q* = 1 F / моль *i*-PrNH₂, *T* = 10°С) суммарный выход хлораминов составил 67%. На второй стадии (схема 32), реакцией *N*-хлорамина с водным раствором натриевой соли **МБТ**,

получали целевой продукт **23**. Показано, что наряду с сульфенамидом **23** образуется также бис(2-бензотиазолил)дисульфид (**24**).

Образование дисульфида **24**, вероятно, обусловлено окислением аниона **МБТ** под действием HOCl , генерируемой при гидролизе $i\text{-PrNHCl}$. Увеличению выхода сульфенамида **23** благоприятствует введение в реакционную смесь алкиламина и проведение реакции при низкой температуре ($-10\text{ }^\circ\text{C}$). Найдены оптимальные условия, позволяющие получать целевой продукт с практически количественным (99% на взятый **МБТ**) выходом: использование смеси хлорамин / натриевая соль **МБТ** / $i\text{-PrNH}_2$ с мольным соотношением 1 : 1 : 5, соответственно, $T = -10\text{ }^\circ\text{C}$, время реакции 2 ч. Установленные закономерности были использованы для электросинтеза ряда бензотиазолсульфенамидов.



Разработан синтез 2-(пиперидинотио)бензотиазола и N - n -бутил-2-бензотиазол-сульфенамида с использованием электрогенерированных N -хлорпиперидина и соответственно $n\text{-BuNHCl}$. Выход последнего достигал 71% в приведенных выше для $i\text{-PrNH}_2$ оптимальных условиях.

При реализации второй стадии процесса изучены реакции указанных выше N -хлораминов с натриевой солью **МБТ**. При проведении синтеза в оптимальных для сульфенамида **23** условиях, в случае N -хлорпиперидина целевой продукт образуется с выходом 80% (на **МБТ**). Взаимодействие же в этих условиях $n\text{-BuNHCl}$ с натриевой солью **МБТ** приводит к N - n -бутил-2-бензотиазол-сульфенамида с низким выходом (15%) и образованию большого количества дисульфида **24** (выход 70%). Однако мы нашли, что увеличение мольного соотношения N -хлорамин / амин (от 1 : 5 до 1 : 10) повышает выход сульфенамида до 50% и уменьшает выход дисульфида **24** до 35%.

Поскольку реализацию процесса в водной среде сопровождает гидролиз N -хлораминов и образование дисульфида **24**, нами разработан второй вариант получения сульфенамидов, основанный на проведении реакции в органическом растворителе (CCl_4). Синтез промышленного продукта N -*трет*-бутилбензотиазол-2-сульфенамида (**САМ**), исходя из $t\text{-BuNHCl}$, **МБТ** и $t\text{-BuNH}_2$ (схема 33), был выбран в качестве модельного процесса.

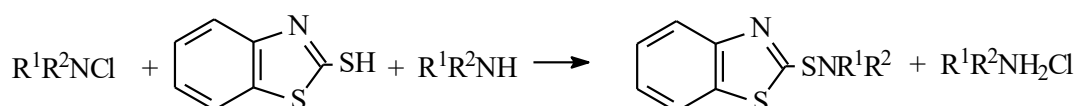
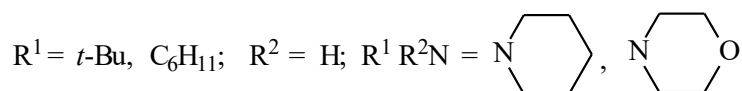
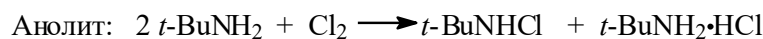
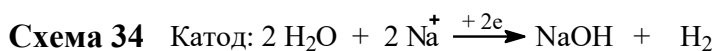
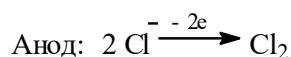


Схема 33



N-Хлор-*трет*-бутиламин (выход 70%) получали электрохлорированием *t*-BuNH₂ в условиях приведенных выше для *i*-PrNHCl. При этом в анодном отделении электролизера генерировали необходимый для получения *N*-хлорамина Cl₂, а в катодном отделении – NaOH (схема 34), используемый затем для регенерации амина из гидрохлорида амина (см. ниже).



N-Хлорамин экстрагировали из водного раствора CCl₄ и проводили синтез сульфенамида в органическом растворителе. При этом, в отличие от водной среды (см выше), выход целевого продукта не зависит от температуры проведения синтеза. Найдены оптимальные условия (молярное соотношение *t*-BuNHCl / МБТ / *t*-BuNH₂ = 1 : 1 : 3, *T* = 25 °С, время реакции 3 ч) позволяющие получать САМ с высоким выходом (93%).

По окончании синтеза из органического раствора выделяли целевой продукт, затем осуществляли возврат CCl₄ и взятого в избытке (см. выше) амина. Нами также установлена принципиальная возможность регенерации *t*-BuNH₂ из образующегося в синтезе САМ *t*-BuNH₂·HCl (стадии получения *t*-BuNHCl и САМ, см. схемы 33 и 34) с использованием электрогенерированных растворов NaOH.

Регенерированные CCl₄ и *t*-BuNH₂, а также отработанные растворы NaCl использовали в последующем цикле получения САМ (стадии электросинтеза *t*-BuNHCl и его взаимодействия с МБТ). При их использовании выход целевого продукта практически не снизился (≥ 92%).

Подчеркнем, что рассмотренный выше метод получения САМ осуществляли в условиях «парного» электролиза, поскольку в синтезе использовали продукты, образующиеся на обоих электродах.

Установленные на примере получения САМ закономерности, были нами использованы для синтеза других производимых промышленностью сульфенамидов. Взаимодействием электрогенерированных *N*-хлорпроизводных пиперидина, морфолина, и циклогексиламина с МБТ и соответствующим амином, при использовании в синтезе эквимольного соотношения реагентов (см. схема 33), были получены с высокими выходами соответственно 2-(пиперидинотио)бензотиазол (выход 92%), 2-(морфолинотио)бензотиазол (выход 86%) и *N*-циклогексилбензотиазол-2-сульфенамид (выход 82%). Получение *N*-

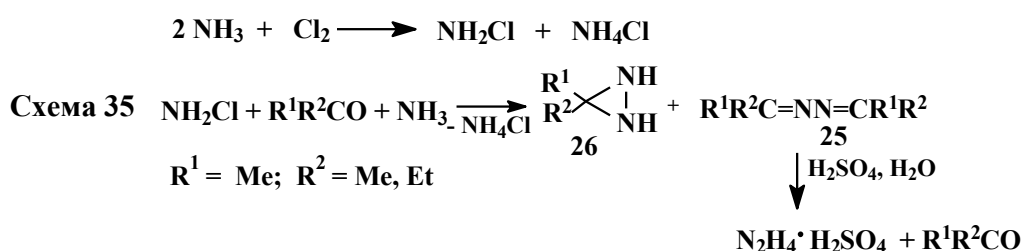
хлораминов (выход 65–92%) осуществляли в условиях бездиафрагменного электролиза гидрохлоридов аминов в гетерофазной среде водный раствор / CCl_4 (см раздел 2.2.1).

Проведенные исследования показали, что взаимодействие *N*-хлораминов с аминами и МБТ в органическом растворителе, в отличие от водной среды, обеспечивает более высокие выходы сульфенамидов (на 12–14%), а также не приводит к образованию дисульфида **24** в качестве побочного продукта.

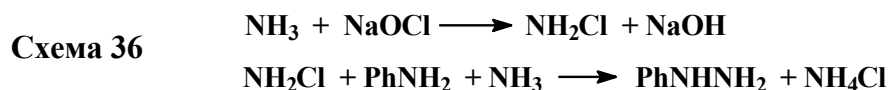
Подводя итог, отметим, что нами разработаны основные принципы возможной организации удобного, экологически привлекательного метода получения бензотиазолсульфенамидов, основанного на реакции электрогенерированных *N*-хлораминов с МБТ в органическом растворителе.

2.3.4. Использование монохлорамина в синтезах гидразина и фенилгидразина

Гидразин и фенилгидразин используются в синтезе фармпрепаратов и инсектицидов, кроме того гидразин применяют в качестве компонента ракетных топлив. Синтез N_2H_4 обычно ведут путем взаимодействия NH_2Cl с водным раствором NH_3 и алифатического кетона (ацетон, метилэтилкетон). Полученную при этом смесь азина **25** и 3,3-диалкилдиазиридина **26** затем обрабатывают водным раствором H_2SO_4 (схема 35).



Известным методом получения PhNHNH_2 является взаимодействие NaOCl с PhNH_2 и NH_3 в водном растворе в присутствии добавок NaOH . Процесс протекает через промежуточное образование NH_2Cl (см. схема 36).

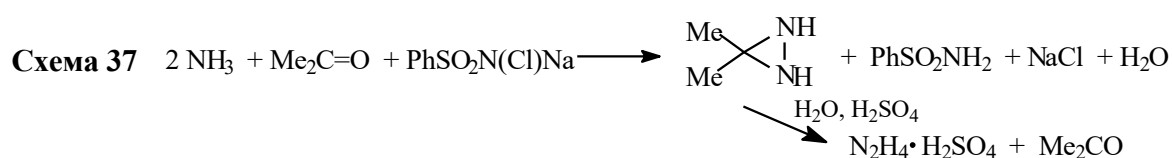


Проверку возможности электросинтеза N_2H_4 мы начали с попыток реализации прямого процесса диафрагменным электролизом водного NaCl , содержащего NH_3 . Однако выход целевого продукта был крайне незначителен ($\leq 0.07\%$), поскольку образующийся N_2H_4 быстро реагировал с NH_2Cl генерируемым в ходе электролиза (см. схема 21). Поэтому разработан непрямой метод синтеза N_2H_4 , который опирался на двухстадийный способ получения водного раствора NH_2Cl (см схему 35). Последующая реакция NH_2Cl с NH_3 и ацетоном давала 3,3-диметилдиазиридин, обработка которого 50% водным раствором H_2SO_4 вела к образованию его соли (см. схему 35). В оптимальных условиях (мольное

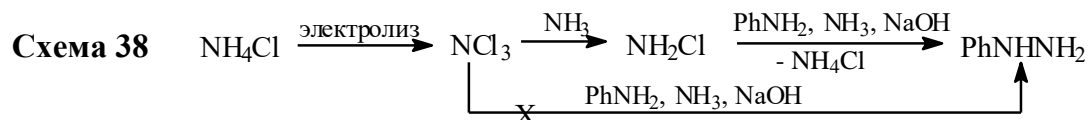
соотношение $\text{NH}_2\text{Cl} / \text{NH}_3 / \text{Me}_2\text{CO} = 1 : 20 : 2$, 35°C , 2 ч) выход $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ составил 75% в расчете на NH_2Cl .

Второй способ позволил сократить число стадий этого процесса. Он включал электрохимическое получение раствора NCl_3 в CCl_4 (см раздел 2.2.2) и его взаимодействие со смесью NH_3 и ацетона в воде. Полученный при этом 3,3-диметилдизиридин затем превращали в соль гидразина. В оптимальных условиях (мольное соотношение $\text{NCl}_3 : \text{NH}_3 : \text{Me}_2\text{CO} = 1 : 75 : 12$, $T_{\text{смешения}} = 5^\circ\text{C}$, $T_{\text{выдержки}} = 30^\circ\text{C}$, время выдержки 3 ч) выход $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ составил 35% в расчете на NCl_3 .

Кроме того, нами разработан метод получения N_2H_4 , основанный на использовании электрогенерированного хлорамина Б. Его взаимодействие с водным раствором, содержащим NH_3 и Me_2CO привело к 3,3-диметилдизиридину, при гидролизе которого кислотой получен $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с выходом 70% в расчете на хлорамин Б (см. схема 37).



Электрогенерированный вышеописанным двухстадийным методом водный раствор NH_2Cl был использован нами и в синтезе PhNHNH_2 (схема 38). Найдены эффективные условия синтеза PhNHNH_2 с выходом 70% в расчете на NH_2Cl : (мольное соотношение $\text{NH}_2\text{Cl} / \text{PhNH}_2 / \text{NH}_3 / \text{NaOH} = 1 : 16 : 8 : 2$, соответственно, температура смешения -5°C , время выдержки 40 мин при 25°C).



Остающиеся после выделения 3,3-диметилдизиридина (электросинтез N_2H_4) или извлечения PhNHNH_2 (с последующей нейтрализацией добавленного NaOH раствором HCl) водные растворы NaCl были повторно использованы на стадии электросинтеза NCl_3 без уменьшения его выхода. Таким образом, предложенные нами электрохимические методы получения гидразинов отличаются от соответствующих химических аналогов заметным сокращением количества отходов за счет возможности рецикла отработанных растворов.

Глава 3. Электрокаталитический синтез карбоновых кислот и азогетаренов на $\text{NiO}(\text{OH})$ аноде

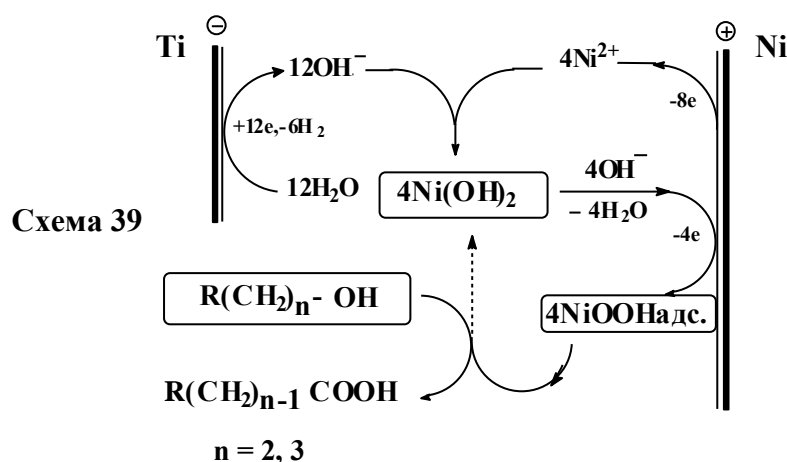
Данная глава посвящена эффективным электрокаталитическим методам получения карбоновых кислот и азогетаренов, представляющих прикладной интерес. Обычно химический синтез таких соединений ведут окислением соответствующих спиртов, карбонильных соединений или ароматических аминов

действием избытка окислителей, с образованием большого количества токсичных отходов.

Нами впервые разработаны альтернативные методы электрокаталитического синтеза данных соединений в водной среде с использованием NiO(OH) в качестве редокс-медиатора, непрерывно регенерируемого в процессе электролиза. Было реализовано превращение: циклических кетонов до дикарбоновых кислот, арилалканолов (с двумя и более метиленовыми группами в боковой цепи) до соответствующих арилуксусных кислот, 4-формилпиразолов до пиразол-4-карбоновых кислот; аминокетаренов до азокетаренов. Применение NiO(OH) как окислителя-переносчика повышает селективность процесса и делает его малоотходным.

3.1. Разработка эффективных, экологически привлекательных методов синтеза карбоновых кислот и азокетаренов с использованием NiO(OH) анода в условиях «парного» электролиза

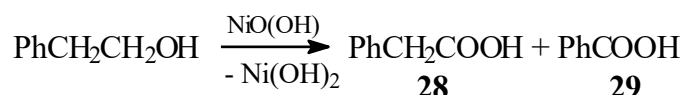
Изучено электрокаталитическое окисление арилалканолов, циклических кетонов, формилпиразолов до карбоновых кислот, а также аминокетаренов до азокетаренов на NiO(OH) электроде в водном растворе NaOH в условиях бездиафрагменного «парного» электролиза. В качестве примера на схеме 39 приведен процесс электрокаталитического окисления спиртов, в котором на аноде генерируется NiO(OH) как редокс-медиатор, а на катоде – необходимой для реализации процесса NaOH.



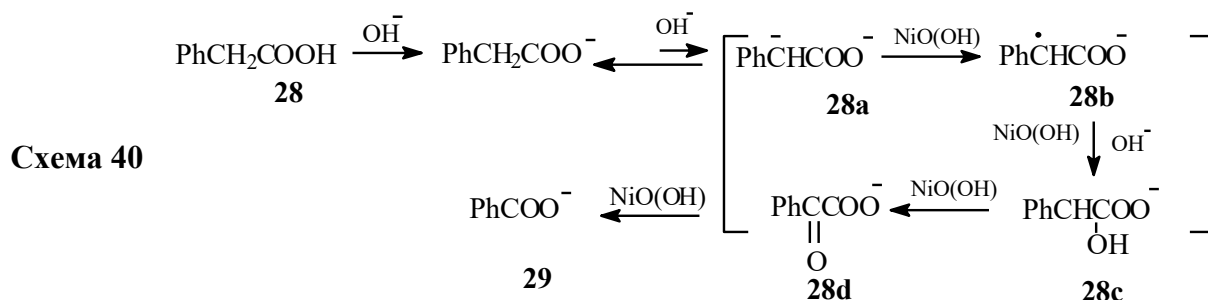
3.2.1. Электросинтез (гет)арил(окси)алкановых кислот окислением арилалканолов

Арилалкановые кислоты используют в синтезе лекарственных препаратов и душистых веществ. Нами разработан новый малоотходный способ синтеза арилалкановых кислот окислением соответствующих спиртов общей формулы $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (где $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_4\text{N}, \text{PhCH}_2, \text{PhO}$) на NiO(OH) электроде в водном растворе щелочи (схема 39). В качестве модельного объекта исследований был

выбран 2-фенилэтанол (**27**). Его электрокаталитическое окисление в водном растворе NaOH дает смесь фенилуксусной (**28**) и бензойной (**29**) кислот:

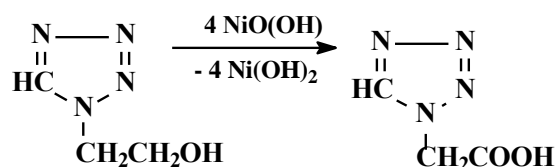


Образование бензойной кислоты **29**, вероятно, обусловлено дальнейшим окислением аниона кислоты **28** в соответствии с механизмом процесса, представленным на схеме 40. Он основан на предположении, что в щелочной среде присутствует дианион **28a**, легко окисляющийся до соответствующего радикала **28b**, дальнейшее превращение которого и приводят к получению аниона бензойной кислоты **29**



В принципе процесс зависит от легкости реализации стадии **28**→**28a**, что в свою очередь определяется акцепторными свойствами арена. Были изучены эффективность и закономерности окисления серии алкилароматических спиртов, общей формулы RCH₂CH₂OH, отличающихся донорно-акцепторными свойствами R, а именно: 2-фенилэтанол, 2,4,6-триметилфенилэтанол, 2-феноксиэтанол, 3-фенилпропан-1-ол и 2-(2-гидроксиэтил) пиридин (см. табл. 7). Так, с ростом акцепторных свойств заместителя R в алканолах уменьшается выход арилуksусных и растет выход арилкарбоновых кислот.

Полученные закономерности использованы при разработке способа получения 1-тетразолилуксусной кислоты (полупродукт в синтезе антибиотика цефазолина) окислением 1-(2-гидроксиэтил) тетразола в водном растворе NaOH на NiO(OH) аноде:



При оптимизации этого процесса найдены условия дающие возможность получать целевой продукт с высоким $\geq 87\%$ выходом на исходный спирт (концентрации спирта и NaOH равны 0.5–0.75 и 1 М соответственно, анодная плотность тока $j_a = 16 \text{ mA/cm}^2$, $Q = Q_m = 4 F / \text{моль}$ исходного спирта, $T = 25^\circ\text{C}$).

Таблица 7. Выходы (гет)арил(окси)алкановых (ААК) и бензойных кислот (БК) при окислении алкилароматических спиртов на NiO(OH) аноде ^{a)}.

Исходный спирт	Конверсия спирта, %	Образующаяся кислота	Выход кислоты, %	Мольное соотношение ААК / БК
PhCH ₂ CH ₂ OH ^{b)}	64	PhCH ₂ COOH PhCOOH	34 19	1 : 0.6
PhCH ₂ CH ₂ OH	55	PhCH ₂ COOH PhCOOH	29 14	1 : 0.5
MesCH ₂ CH ₂ OH	16	MesCH ₂ COOH MesCOOH	10 1	1 : 0.1
PhOCH ₂ CH ₂ OH	58	PhOCH ₂ COOH	54	
PhCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	45	PhCH ₂ CH ₂ COOH PhCOOH	26 3	1 : 0.1
PyCH ₂ CH ₂ OH ^{b)}	76	PyCH ₂ COOH PyCOOH	12 60	1 : 5

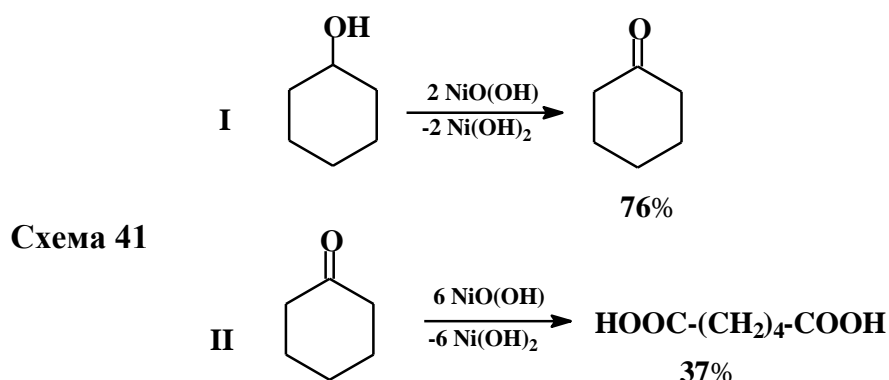
^{a)} Условия экспериментов: 0.3 М раствор KOH в 50% -ном водном *t*-BuOH, $C_{\text{спирта}} = 0.05$ М, $j_a = 2.4$ mA/cm², $T = 50$ °C, $Q = Q_m = 4 F$ / моль исходного спирта.

^{b)} Электролиз проводили в 1 М водном растворе NaOH, $j_a = 6$ mA/cm²

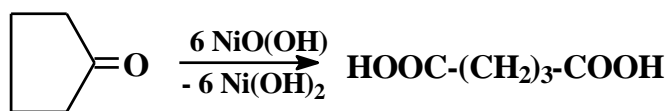
3.2.2. Электрохимическое получение карбоновых кислот из карбонильных соединений

Адипиновая и глутаровая кислоты производятся промышленностью и находят применение как полупродукты для получения полимеров, полиуретанов, низкотемпературных синтетических смазок, пластификаторов и т. п. Традиционный химический метод получения адипиновой кислоты включает окисление циклогексанола или циклогексанона под действием HNO₃. Глутаровую кислоту получают раскрытием кольца γ -бутиролактона под действием NaCN с последующим гидролизом образующейся цианомасляной кислоты. Недостатком первого метода является образование больших количеств N₂O как отхода, второго – использование высокотоксичного цианида.

Нами разработан способ препаративного получения адипиновой кислоты путем окисления циклогексанола на NiO(OH) электроде в среде водной щелочи. Показана возможность постадийной реализации этого процесса и найдены эффективные условия проведения каждой стадии (схема 41): окисление циклогексанола до циклогексанона (концентрации спирта и NaOH 0.15 и 1 М соответственно, $j_a = 6$ mA/cm², $Q = Q_m = 2 F$ / моль исходного спирта, $T = 10$ – 30 °C) и циклогексанона до адипиновой кислоты (концентрации кетона и NaOH 0.15–0.30 и 1 М соответственно, $j_a = 6$ mA/cm², $Q = 4 Q_m = 24 F$ / моль исходного кетона, $T=10$ °C).



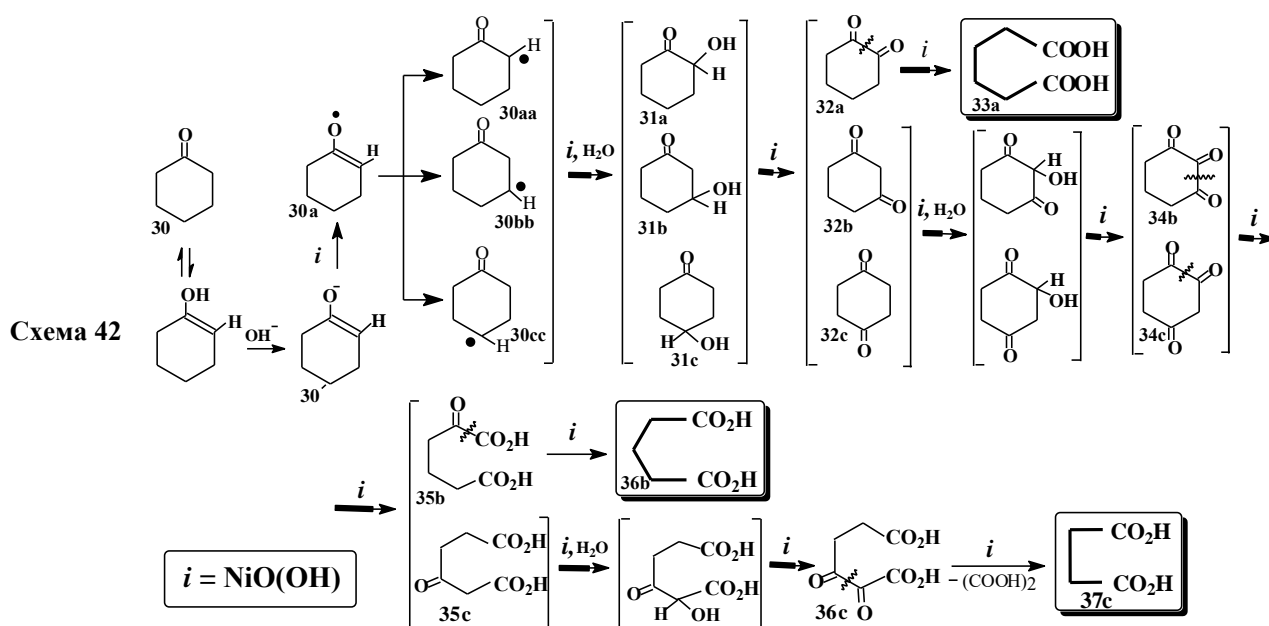
Предложен способ получения глутаровой кислоты окислением циклогексанона на NiO(OH) аноде в водном растворе NaOH. Выход целевого продукта в оптимальных условиях (концентрации кетона и NaOH 0.15–0.2 и 1 М соответственно, $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 3 Q_m = 18 F / \text{моль кетона}$, $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$) был 51%:



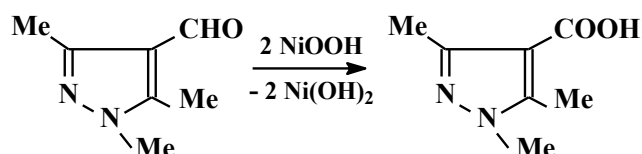
Электроокисление циклогексанона сопровождалось образованием небольших количеств кислот с меньшим молекулярным весом: глутаровой и янтарной (суммарный выход до 12%), а окисление циклопентанона – умеренных количеств янтарной кислоты (14%).

На примере циклогексанона рассмотрен механизм окисления циклических кетонов (см. схема 42). Электрохимически активная енольная форма циклогексанона **30** в 1 М растворе щелочи присутствует в виде енолят аниона **30'**, окисление которого дает *O*-центрированный радикал **30a**. Последующие превращения **30a** включают образование *S*-центрированного радикала **30aa** и, через промежуточное образование гидроциклогексанона **31a**, приводят к 1,2-циклогександиону **32a**. Его окисление протекает с расщеплением C–C связи, приводя к адипиновой кислоте **33a**. Как оказалось, чередование стадий гидроксирования и окисления с расщеплением связей C–C является принципиально важным и для процесса окисления, приводящего к образованию глутаровой **36b** и янтарной **37c** кислот. В этом случае на начальных стадиях реализуется образование радикала по C³ и соответственно четвертому C⁴. Из схемы видно, что получение адипиновой кислоты протекает через 4 стадии, глутаровой через 6 стадий, а янтарной через 7 стадий. Поэтому не удивительно, что именно в этой последовательности уменьшается выход указанных кислот.

Пиразол-4-карбоновые кислоты используют как полупродукты в синтезе лекарственных веществ, обладающих противогрибковой, противовирусной активностью, для лечения депрессии, а также болезней Альцгеймера и Паркинсона. Нами разработан новый метод получения этих кислот электроокислением 4-формилпиразолов на NiO(OH) аноде в водном растворе щелочи.



В качестве модельного процесса выбрано окисление 1,3,5-триметил-4-формилпиразола до 1,3,5-триметил-1*H*-пиразол-4-карбоновой кислоты:



Найдены эффективные условия (концентрации альдегида и NaOH 0.05–0.20 и 1.0, соответственно, $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$, $Q = Q_m = 2 F / \text{моль альдегида}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) для получения целевого продукта с выходом 77% в расчете на загруженный альдегид. Изучено влияние донорных (акцепторных) заместителей в 4-формил-1*H*-пиразолах на протекание процесса окисления (схема 43, табл. 8).

В отличие от 4-формил-1*H*-пиразолов с Me- или Et- группами при атоме азота, фенильный аналог **38e** плохо растворим в воде, поэтому его окисление проводили в 50% водном растворе *t*-BuOH. В тех же условиях изучено окисление 1,3,5-триметил-4-формил-1*H*-пиразола (**38d**). Оказалось, что переход к 50% водному *t*-BuOH заметно снижает конверсию альдегида и выход целевого продукта, что возможно связано с уменьшением концентрации щелочи, равно как и с изменением условий адсорбции исходного пиразола. При этом основное количество пропущенного электричества расходуется на разряд OH^- ионов: $4\text{OH}^- - 4e \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Установлено, что замена донорного (Me, Et) на акцепторный (Ph) заместитель в пиразольном цикле уменьшает выход пиразолкарбоновой кислоты, а положение альдегидной группы (4-формил- или 5-формил-1*H*-пиразол) не оказывает заметного влияния на эффективность электроокисления формилпиразолов (субстрат **41**, см. схема 44).

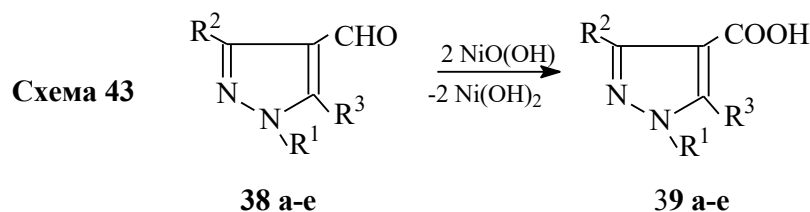
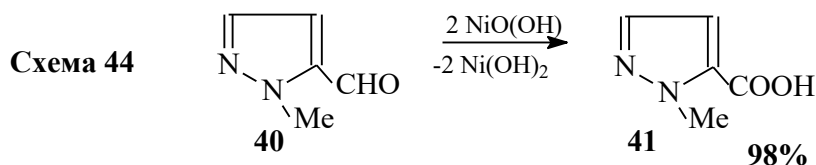


Таблица 8. Выходы пиразолкарбоновых кислот при окислении 4-формил-1*H*-пиразолов (ФП) на NiO(OH) электроде ^{a)}.

ФП	R ¹	R ²	R ³	Конверсия ФП, %	Кислота	Выход кислоты, %
38a	Me	Me	H	97	39a	66
38b	Me	H	Me	99	39b	98
38c	Et	Me	Me	74	39c	60
38d ^{b)}	Me	Me	Me	27	39d	22
38e ^{b)}	Ph	Me	Me	14	39e	14

^{a)} Условия экспериментов: 1 М водный раствор NaOH, $C_{\text{альдегида}} = 0.2 \text{ M}$, $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$, $Q = Q_T = 2 \text{ F}$ на моль альдегида, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

^{b)} Электролиз проводили в 0.3 М растворе KOH в 50% ном водном *t*-BuOH, $j_a = 2.4 \text{ mA/cm}^2$, $T = 50^\circ\text{C}$.



Разработанные нами электрохимические способы получения (гет)арил(окси)алкановых и пиразол-4-карбоновых кислот обладают несомненными преимуществами, чем при использовании химических окислителей типа KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3.2.3. Получение азопиразолов и азофуразанов окислительной трансформацией соответствующих аминопроизводных

Ароматические азопроизводные имеют широкий спектр использования как органические красители, фармакологически активные соединения, сореагенты в органическом синтезе и энергоемкие соединения. Химические методы получения азоаренов основаны на окислении ариламинов стехиометрическими количествами токсичных реагентов (соли тяжелых металлов, галогены, *t*-BuOI и т.п.).

Нами предложены лишённые этих недостатков электрохимические методы получения азопиразолов и азофуразанов с использованием каталитических количеств редокс-медиатора. Изучено окисление *N*-алкилированных 3- и 5-аминопиразолов в азопиразолы, а также аминофуразанов в азофуразаны на NiO(OH) аноде в водном растворе NaOH (см. схема 45).

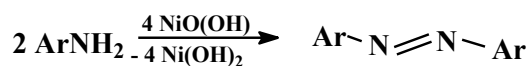
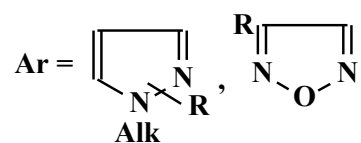


Схема 45



В качестве модельных соединений для изучения рассматриваемых процессов были выбраны 1-метил-3-амино-1*H*-пиразол и 3-метил-4-аминофуразан. Найдены эффективные условия электросинтеза 1,2-бис(1-метил-1*H*-пиразол-3-ил)диазена и 4,4'-диметилазофуразана (концентрация 0.03 М (аминопиразол) и 0.02 М (аминофуразан), концентрация NaOH 0.5 М (аминопиразол) и 0.2 М (аминофуразан), $Q = Q_m = 2 \text{ F}$ / моль аминогетарена, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) с выходом 74–82% на исходный аминогетарен. Установлено, что закономерности электрохимической трансформации модельных аминопиразола и аминофуразана на NiO(OH) электроде имеют достаточно общий характер независимо от природы аминогетарена.

В таблице 9 суммированы результаты влияния природы заместителя и положения NH₂-группы в пиразольном цикле (3- и 5-аминопиразолы) на эффективность электрокаталитической трансформации *N*-алкиламинопипразолов.

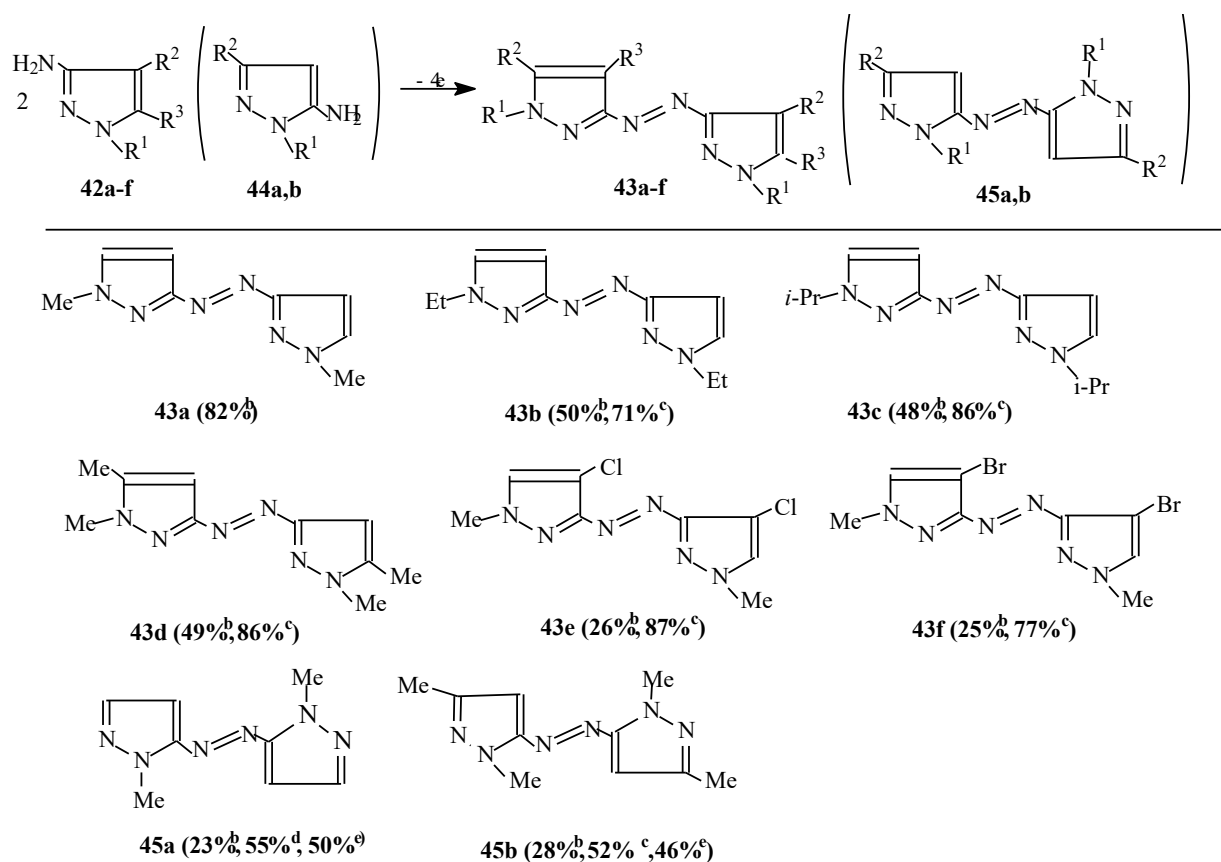
Максимальный выход целевого продукта **43a** (82%) получен при электроокислении 1-метил-3-амино-1*H*-пиразола **42a** и пропускании теоретического количества электричества, конверсия субстрата достигала 100%. Однако превращения в этих условиях аминопиразолов (**42b–42d**, см. табл. 9) с донорными заместителями в цикле, оказалось менее эффективным. Конверсия данных соединений и выход азопиразолов снизились до 45–50%, что, вероятно, связано с уменьшением растворимости азопроизводных в водном растворе и их адсорбции на поверхности анода, вызывающей снижение скорости реакции окисления аминопиразолов.

В случае пиразолов с акцепторными заместителями (аминопиразолы **42e** и **42f**) выход целевых продуктов снижается до 25–26% (см. табл. 9), по-видимому, за счет уменьшения скорости взаимодействия аминопиразолов с NiO(OH). Пропускание большего количества электричества ($Q/Q_m = 2\text{--}4$) позволяет достигнуть выходы 71–87% при наличии в пиразольном цикле как донорных, так и акцепторных заместителей.

В отличие от 3-аминопиразолов, электроокисление 5-аминопиразолов протекало неоднозначно и сопровождалось образованием смолообразных продуктов. В результате азопиразолы **45a** и **45b** получены с умеренным выходом (46–50%) даже при значительном избытке пропущенного электричества ($Q/Q_m = 3\text{--}4$, табл. 9).

Закономерности, описанные для аминопиразолов, сохраняются и при окислении аминифуразанов в азофуразаны на NiO(OH) аноде (см. таблица 10).

Таблица 9. Выходы азопиразолов **43a-f** и **45a, b** при электроокислении аминопиразолов **42a-f** и **44a, b** на NiO(OH) электроде^{a)}.

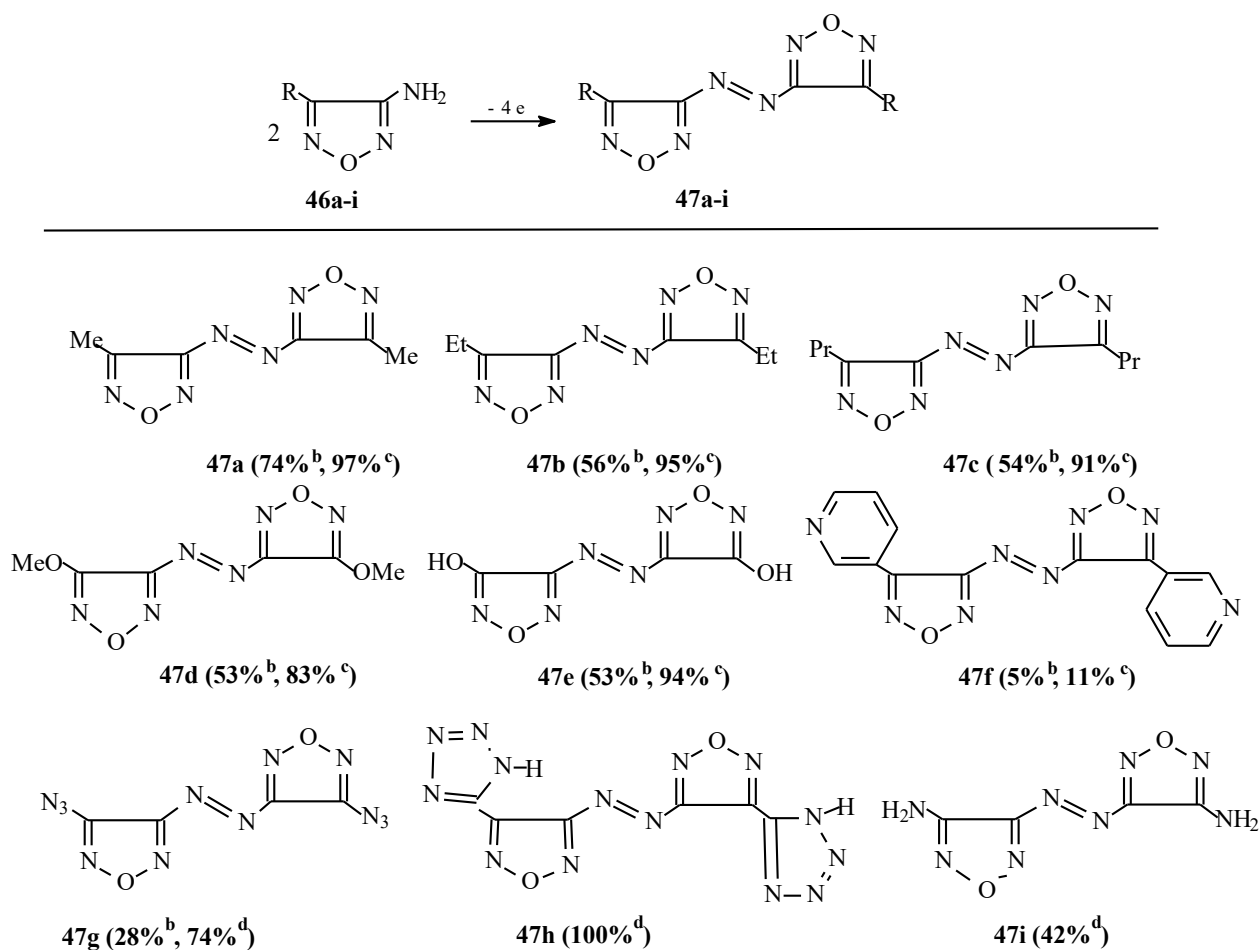


^{a)} Условия экспериментов: NiO(OH) анод, Ti катод, концентрации аминопиразолов и NaOH 0.03 и 0.5 М соответственно, $j_a = 6 \text{ mA/cm}^2$, $Q_m = 2 \text{ F/ моль аминопиразола}$, $T = 25^\circ\text{C}$. Количество пропущенного электричества ^b $Q/Q_m = 1$; ^c $Q/Q_m = 2$; ^d $Q/Q_m = 3$; ^e $Q/Q_m = 4$.

Наибольший выход азофуразана (74%) получен для 3-метил-4-аминофуразана (**46a**) при пропускании теоретического количества электричества ($Q/Q_m = 1$), конверсия аминогетарена при этом достигала 80%. Увеличение количества электричества до $Q/Q_m = 2.5$ повышает выход целевых продуктов до 97%. Окисление в этих условиях аминопиразолов с донорными заместителями (**46b-e**) также протекает достаточно эффективно (см. табл. 10). При наличии же в фуразановом цикле акцепторных заместителей (аминофуразаны **46f** и **46g**) выход соответствующих азофуразанов уменьшается.

Предложенный метод электросинтеза азофуразанов использован для получения энергоемких соединений: 4,4'-дигидро-азофуразана (**47e**), 4,4'-ди(5-тетразолил)азофуразана (**47h**) и 4,4'-диаминофуразана (**47i**). Все соединения получены с хорошими выходами (см. табл. 10).

Таблица 10. Выходы азофуразанов **47a-i** при электроокислении аминифуразанов **46a-i** на NiO(OH) аноде^{a)}.



^{a)}Условия эксперимента: NiO(OH) анод, Ti катод, концентрации аминифуразанов и NaOH 0.02 и 0.2 М соответственно, $j_a = 6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $Q_m = 2 \text{ F / моль аминифуразана}$, $T = 25^\circ\text{C}$. Количество пропущенного электричества: ^b $Q/Q_m = 1$; ^c $Q/Q_m = 2.5$; ^d $Q/Q_m = 3$.

Таким образом, были разработаны удобные, низкзатратные методы получения практически значимых органических кислот и азосоединений с использованием электрогенерируемого NiO(OH) в качестве редокс-медиатора. Данные процессы протекают в условиях «парного» электролиза, пригодны для масштабирования, не требуют использования больших количеств токсичных химических окислителей и потому являются технологически и экологически привлекательными.

Все поставленные цели и задачи решены. Отметим, что в условиях «парного» электролиза в наших процессах, помимо целевого продукта, образуется водород. Это также полезный продукт и в случае реализации тех или иных наших разработок не в лабораторном, а в укрупненном масштабе, водород может быть направлен потребителю. Например, так, как это уже реализуется в процессе промышленного получения хлора и щелочи электролизом водного раствора NaCl.

Выводы

1. Разработан комплекс новых подходов к электросинтезу широкого ряда практически ценных веществ и их прекурсоров в условиях «*парного*» электролиза. Эти подходы, реализованные, как правило, в водных растворах, позволяют отказаться от использования неводных сред, токсичных окислителей (соли тяжелых металлов, HNO_3 и др) и открывают возможность организации технологически и экологически привлекательных процессов прикладной направленности.
2. Изучены закономерности электрохимического хлорирования серии аминосодержащих структур в водном растворе NaCl . На этой основе разработаны эффективные (выход 50–90%), малоотходные методы электросинтеза ряда ценных реагентов органического синтеза: хлорамина, *N*-хлоралкиламинов, *N*-хлорсукцинимида, натриевых солей *N*-хлорамидов арилсульфокислот.
3. Впервые, с участием электрогенерированных *N*-хлорпроизводных, успешно реализованы разработки новых малоотходных методов синтеза таких практически значимых соединений как: гидразин, фенилгидразин, 1,2-диалкилдиазиридины, тиокарбаматы (выход 50–70%).
4. Впервые осуществлено электрогалогенирование пиразолов в водной среде (Pt анод, диафрагменный гальваностатический электролиз растворов NaCl , NaBr или KI):
 - а. разработаны эффективные методы получения 4-хлорпиразолов (выход 4–93%) и 4-бромпиразолов (выход 55–94%). Показано, что при хлорировании пиразолов наличие в цикле донорного заместителя повышает, а акцепторного – уменьшает выход целевого продукта. В случае бромирования пиразолов присутствие донорных заместителей благоприятствует протеканию реакции, а наличие акцепторных – заметно не влияет на этот процесс.
 - б. при использовании систем $\text{KI-KIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ и $\text{I}_2\text{-KIO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ впервые разработан эффективный метод электрохимического иодирования пиразолов с выходом целевых продуктов 74–94%, в том числе при иодировании пиразолов с акцепторными заместителями. Примеры использования данного метода для иодирования других классов ароматических веществ указывают на его универсальность.
5. Разработаны ранее не известные методы количественного электросинтеза натриевых солей *N*-хлорамидов арилсульфокислот (хлорамины Б, Т и ХБ) – крупнотоннажных промышленных продуктов. На укрупненной установке осуществлено моделирование этих процессов и создан лабораторный технологический регламент получения хлораминов Б, Т и ХБ. Предложены новые принципы организации промышленного процесса, позволяющие увеличить выход целевых продуктов на 20–30%, по сравнению с существующей технологией.

6. Впервые, используя NiO(OH) как редокс-медиатор непрерывно регенерируемый в ходе электролиза:

а. развиты эффективные (выход 70–90%) методы синтеза практически значимых адипиновой, глутаровой, арилалкановых и пиразол-4-карбоновых кислот электрокаталитическим окислением доступных спиртов или карбонильных соединений;

б. успешно реализован электрокаталитический метод окислительного *N–N* сочетания аминопиразолов и аминофуразанов в соответствующие азопиразолы и азофуразаны (выход целевых продуктов 11–95%).

7. На основе взаимодействия электрогенерированных *N*-хлораминов с 2-меркаптобензотиазолом разработаны общие принципы организации удобного, малоотходного, экологически привлекательного метода получения бензотиазолсульфенамидов (ускорители вулканизации каучуков).

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Обзоры:

1. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Окисление органических соединений на NiOOH электроде // *Электрохимия* **2010**, Т. 46, № 11, с. 1283-1298.
2. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электрохимическое галогенирование органических соединений (обзор) // *Электрохимия* **2013**, Т. 49, № 6, с. 563-596.

Статьи в рецензируемых журналах (в порядке обсуждения):

3. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, Б.И. Уграк / Электросинтез 4-хлорзамещенных пиразола и его алкилзамещенных // *Электрохимия* **2008**, Т. 44, № 12, с. 1418-1425.
4. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, Б.И. Уграк / Электросинтез 4-хлорпиразолкарбоновых кислот // *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, № 2, с. 1493-1497.
5. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, Б.И. Уграк / Электросинтез 4-бромзамещенных пиразола и его производных // *Электрохимия.* **2010**, Т. 46, № 2, с. 131-137.
6. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, Б.И. Уграк / Электросинтез 4-иодпиразола и его производных // *Изв. АН. Сер. хим.* **2010**, № 8, с. 1512-1518.
7. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Эффективное иодирование пиразолов различного строения в гетерофазной среде // *Изв. АН. Сер. хим.* **2013**, № 4, с. 1043-1050.
8. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Новый подход к электрохимическому иодированию аренов на примере получения 4-иодпиразолов различного строения // *Изв. АН. Сер. хим.* **2014**, № 2, с. 360-367.
9. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Закономерности электрохимического хлорирования и бромирования *N*-замещенных и *N*-незамещенных пиразолов *Химия гетероцикл. соединений.* **2013**, № 11, с. 1726-1738.
10. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Эффект «аномального» протекания электрохимического галогенирования пиразолов и его причины // *Изв. АН. Сер. хим.* **2012**, № 1, с. 206-207.

11. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, А.В. Сметанин / Электрохимическое хлорирование аминов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1990**, № 3, с. 620-625.
12. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез алкилхлораминов из гидрохлоридов соответствующих аминов // *Электрохимия* **1998**, Т. 34, № 10, с. 1217-1221.
13. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез монохлорамина непрямой метод. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1998**, № 10, с. 2011-2013.
14. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, С.Д. Шамшинов / Электрохимический синтез N-хлорсукцинимиды // *Электрохимия*. **1992**, Т. 28, № 4., с. 523-526
15. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Препаративный электросинтез натриевых солей N-хлораминов арилсульфокислот // *Электрохимия*. **1995**, Т. 31, № 10, с. 1146-1150
16. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Разработка принципов малоотходного процесса получения хлораминов Т, Б и ХБ на основе электрохимических методов // *Электрохимия*. **2000**, Т. 36, № 11, с. 1406-1416.
17. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Непрямой электрохимический синтез 1,2-диалкилдиазиридинов // *Электрохимия* **1999**, Т. 35, № 5, с. 582-586.
18. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Прямой электрохимический синтез диазиридинов // *Электрохимия*. **2002**, Т. 38, № 11, с. 1349-1356.
19. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электрохимический синтез тиокарбаматов // *Электрохимия*. **2000**, Т. 36, № 2, с. 183-189.
20. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Непрямые методы электросинтеза гидразина // *Электрохимия*. **1999**, Т. 35, № 5, с. 578-581.
21. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электрохимические стадии в новом методе синтеза фенилгидразина // *Электрохимия*. **1998**, Т. 34, № 10, с. 1222-1225.
22. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез арилалкановых кислот окислением соответствующих арилалканолов на Ni аноде в среде водной щелочи // *Изв. АН. Сер. хим.* **2007**, № 3, с. 481-485.
23. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Окисление пиразолов, содержащих 2-гидроксиэтильную группировку, на NiO(OH) электроде в водном растворе щелочи // *Электрохимия*. **2011**, Т. 47, № 11, с. 1320-1322.
24. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез тетразолилуксусной кислоты // *Электрохимия*. **1996**, Т. 32, № 1, с. 96-99.
25. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез адипиновой кислоты в условиях бездиафрагменного электролиза // *Изв. АН. Сер. хим.* **2004**, № 3, С. 657-660.
26. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез глутаровой кислоты и закономерности электрокаталитического окисления циклоалканолов на NiOOH аноде в водной NaOH // *Изв. АН. Сер. хим.* **2009**, № 12, с. 2348-2353.
27. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез 1,3,5-триметилпиразол-4-карбоновой кислоты окислением 1,3,5-триметил-4-формилпиразола на Ni аноде в водном растворе щелочи // *Электрохимия*. **2005**, Т. 41, № 10, с. 1275-1277.
28. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез пиразол-4-карбоновых кислот

окислением 4-формилпиразолов на NiO(OH) электроде в водном растворе щелочи // *Изв. АН. Сер. хим.* **2012**, №6, с. 1139-1143.

29. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva V.A. Kokorekin V.A. Petrosyan. / A new synthesis of azopyrazoles by oxidation of *C*-aminopyrazoles on a NiO(OH) electrode // *Mendeleev Communications*. **2015**, Vol. 25, № 6, p. 479-481.
30. B.V. Lyalin, V.L. Sigacheva V.A. Kokorekin V.A. Petrosyan / Electrosynthesis of azopyrazoles via the oxidation of *N*-alkylaminopyrazoles on a Ni(OH) anode in aqueous alkali. –A green method for *N-N* homocoupling // *Tetrahedron Lett* **2018**, Vol. 59, № 28, p. 2741-2744.
31. A.B. Sheremetev, B.V. Lyalin, A.M. Kozeev, N.V. Palysaeva, M.I. Struchkova, K. Yu. Suponitsky / A practical anodic oxidation of aminofurazans: an environmentally friendly route // *RSC. Adv.* **2015**, Vol. 5, № 47, p. 37617-37625.

Авторское свидетельство на изобретение:

32. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, И.А. Авруцкая / Способ получения *трет-*бутилхлорамина // Pat. 1.721.045 (SU), С. А. 1993, Vol. 118, 101512d.

Тезисы докладов на конференциях:

33. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез *N*-хлораминов // Тезисы докладов на XII всесоюзном совещании по электрохимии органических соединений, Москва, Караганда, 1990, с. 44 // устный доклад
34. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, В.Т. Новиков, И.А. Авруцкая / Технологические аспекты хлорирования *t*-BuNH₂ при электролизе раствора NaCl // Тезисы докладов V Всесоюзной научной конференции. Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов, Баку, 1991, с. 55-56 // стендовый доклад
35. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез натриевых солей *N*-хлораминов бензолсульфокислот // Тезисы докладов V Всесоюзной научной конференции. Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов, Баку, 1991, с. 140-141 // стендовый доклад.
36. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электрохимические стадии в синтезе гидразина // Тезисы докладов на XIII совещании по электрохимии органических соединений, Москва, Тамбов, 1994, с. 82 // устный доклад
37. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электрохимические стадии в синтезе фенилгидразина // Тезисы докладов на XIII совещании по электрохимии органических соединений, Москва, Тамбов, 1994, с. 83 // стендовый доклад
38. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Непрямые методы электросинтеза диазиридинов // Тезисы докладов на XIII совещании по электрохимии органических соединений, Москва, Тамбов, 1994, с. 84 // устный доклад

39. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, Е.Б. Колесова / Электросинтез тетразолилуксусной кислоты // Тезисы докладов на XIII совещании по электрохимии органических соединений, Москва, Тамбов, 1994, с. 86 // стендовый доклад.
40. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез монохлорамина // Тезисы докладов на XIII совещании по электрохимии органических соединений, Москва, Тамбов, 1994, с. 86-87 // стендовый доклад.
41. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электрохимическая генерация хлораминов и их использование в органическом синтезе // Тезисы докладов всероссийской научно-практической конференции. Электрохимия органических соединений, Астрахань, 2002, с. 56-57 // устный доклад.
42. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез адипиновой кислоты окислением циклогексанола на NiOOH аноде в среде водной щелочи // Тезисы докладов XVI Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений. Новочеркасск, 2006, с. 49-50 // устный доклад.
43. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез 1,3,5-триметилпиразол-4-карбоновой кислоты окислением соответствующего 4-формилпиразола на NiOOH аноде // Тезисы докладов XVI Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений. Новочеркасск, 2006, с. 50-51 // стендовый доклад.
44. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Электросинтез глутаровой кислоты в условиях бездиафрагменного электролиза // Тезисы докладов XVI Всероссийского совещания по электрохимии органических соединений. Новочеркасск, 2006, с. 51-52 // стендовый доклад.
45. В.А. Петросян, Б.В. Лялин / Развитие метода «Paired» электросинтеза и механизмы реализованных процессов // Тезисы докладов Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (25–30 октября 2009 г), Москва, 2009, с. 63 // устный доклад.
46. Б.В. Лялин, В.А. Петросян, Б.И. Уграк / Электросинтез 4-галогензамещенных пиразола и его производных // Тезисы докладов Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (25–30 октября 2009 г), Москва, 2009, с. 269 // стендовый доклад.
47. Б.В. Лялин, В.А. Петросян. / Электрохимическое получение галогенпиразолов – полупродуктов синтеза практически ценных веществ. Влияние природы галогена (Cl, Br, I) на закономерности процесса // Тезисы докладов XVII Совещания по электрохимии органических соединений (с международным участием), Тамбов, 2010, с. 97-98 // устный доклад.
48. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Синтез практически важных кислот электроокислением доступных спиртов или карбонильных соединений на NiO(OH) аноде // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции (с

- международным участием). «Успехи синтеза и комплексообразования». Москва, 23-27 апреля 2012. Т. 1, с. 29 // устный доклад
49. Б.В. Лялин, В.А. Петросян / Новые примеры электроиндуцированных процессов замещения водорода в аренах (S_N^H An реакции) // Тезисы докладов III Всероссийской научной конференции (с международным участием). «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва, 21-25 апреля 2014 г. Т 1, с. 28 // устный доклад.
50. Б.В. Лялин, В.Л. Сигачева, В.А. Кокорекин, В.А. Петросян / Электрохимическая трансформация *N*-алкил-3-аминопиразолов в азопиразолы // Тезисы докладов VIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 19-23 сентября 2016 г, Плес, с. 118 // стендовый доклад.
51. Б.В. Лялин, В.Л. Сигачева, В.А. Кокорекин, В.А. Петросян / Новый метод электрокаталитической трансформации аминогетаренов в азогетарены // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 26-30 сентября 2016, Т. 1, с. 468 // устный доклад.
52. Б.В. Лялин, В.Л. Сигачева, В.А. Петросян / «Green» метод *N-N* сочетания. Электроокислительная трансформация аминогетаренов в азогетарены с участием редокс-медиаторов в водной среде // Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 2018, с. 26-27 // устный доклад.