

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ОДНОРЕАКТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ В НИТРИЛЫ

© 2023 г. Е. Н. Шубина^{1,2}, В. П. Кашпарова^{2,*}, В. С. Букурова¹,
Я. В. Катария², И. Ю. Жукова^{1,**}

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

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова,
ул. Просвещения 132, Новочеркасск, 346428 Россия

*e-mail: kashparova2013@mail.ru; **e-mail: iyuzh@mail.ru

Поступило в редакцию 1 августа 2023 г.

После доработки 13 сентября 2023 г.

Принято к печати 15 сентября 2023 г.

Разработан однореакторный электрокаталитический метод окислительной трансформации спиртов в нитрилы в двухфазной водно-органической среде: хлористый метилен–водный раствор гидрокарбоната натрия. В предлагаемых условиях каталитическая система 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил–пиридиновое основание при участии иодида аммония позволяет превратить широкий спектр спиртов в нитрилы с выходом 81–99% без применения катализаторов на основе токсичных металлов, опасных реагентов и/или окислителей. В синтезе иодид аммония одновременно является источником азота и иода, а также выполняет функцию компонента фоновых электролитов.

Ключевые слова: спирты, нитрилы, электрокаталитический синтез, иодид аммония, нитроксильный радикал, пиридиновое основание

DOI: 10.31857/S0044460X23100037, **EDN:** PLXYDP

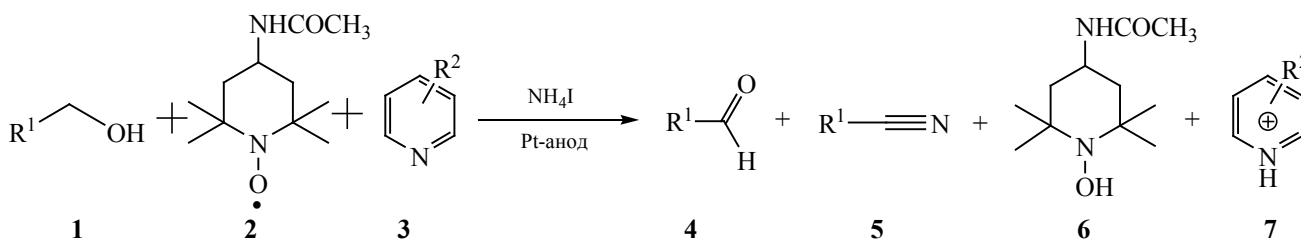
Нитрилы – важные промежуточные продукты, используемые в органических превращениях для синтеза карбоновых кислот, аминов, амидов, кетонов и сложных эфиров [1–5]. Они также являются востребованными соединениями, широко используемыми в качестве синтонов различных химических реактивов, полимерных материалов, фармацевтических препаратов и продуктов агрохимии [6, 7]. Известные методы синтеза нитрилов, такие как дегидратация амидов и альдоксимов, гидроцианирование алкенов, а также классические синтетические методы, включая реакцию Зандмейера, обмен галогена на группу CN и др. [8–13], имеют некоторые недостатки, такие как высокая температура синтеза, низкая селективность и выход, длительное время реакции, а также использование

токсичных цианидов металлов и органических растворителей, что нецелесообразно с точки зрения экологии.

Исследованиям по превращению спиртов и альдегидов в нитрилы в последние 10–15 лет уделяется пристальное внимание [14–20], поскольку наличие большого количества этих субстратов позволяет получить доступ к разнообразным нитрилам. В данной области исследований достигнут определенный прогресс, но необходимость использования опасных реагентов или дорогих металлосодержащих катализаторов ведет к ограничению применения подобных методов.

В настоящее время особый интерес вызывает разработка эффективных и селективных методов

Схема 1.



электроорганического синтеза. Они обладают рядом преимуществ: высокая экономия реагентов, селективность, безотходность или минимизация образования отходов, возможность превращения субстрата в целевой продукт без выделения промежуточных соединений в отличие от традиционных многостадийных органических синтезов [21, 22]. Электросинтез органических веществ относят к методам зеленой химии, так как химически активные частицы, полученные электрогенерированием *in situ*, могут заменить токсичные и/или опасные реагенты [17, 23].

Стабильные нитроксильные радикалы ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМРО) являются универсальными катализаторами окисления, широко применяемыми в органическом синтезе, включая окисление спиртов, альдегидов, сульфидов, аминов [24, 25]. ТЕМРО электрохимически или под действием полученного *in situ* терминального окислителя может быть превращен в активные катионы оксоаммония (ТЕМРО^+), являющиеся эффективными окислителями спиртов и других органических соединений [17, 21, 25, 26]. Электрокаталитическое превращение спиртов и альдегидов в нитрилы в присутствии ТЕМРО, как экологически чистый метод, представляет особый интерес. Однако почти все представленные в научной литературе работы по электрохимическому синтезу нитрилов посвящены трансформации ароматических субстратов [21, 26, 27]. Более проработаны методы получения нитрилов электрокаталитическим превращением альдегидов [27]. Но по сравнению с альдегидами, спирты более дешевые, доступные и устойчивые соединения, при электроокислении которых могут быть получены альдегиды. Тем не менее, примеры одnoreакторного

получения нитрилов из спиртов алифатического и жирно-ароматического ряда практически отсутствуют. В связи с чем поиск простых экономически и экологически приемлемых одnoreакторных способов превращения спиртов разных рядов в нитрилы является актуальным.

Используемая в работе медиаторная система была ранее разработана нами для электромедиаторного превращения спиртов в карбонильные соединения, прежде всего для селективного окисления первичных спиртов до альдегидов [28, 29]. Так как в научной литературе имеется достаточное количество примеров по ТЕМРО-опосредованному превращению альдегидов в нитрилы в присутствии различных источников азота [21, 26, 27], было принято решение модифицировать данную систему путем внесения источника азота и испытать ее для одnoreакторной окислительной трансформации спиртов в нитрилы.

Предпринятая попытка одnoreакторного электросинтеза нитрилов из алифатических спиртов под действием каталитической системы 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил-иодид калия-пиридин (4-AcNH-ТЕМРО-KI-Py), где в качестве источника азота был использован гидроксиламин солянокислый позволила получить соответствующие нитрилы с выходом до 70% [30]. По имеющимся у нас сведениям, данная работа является первым примером одnoreакторной электрокаталитической трансформации спиртов в нитрилы в двухфазной водно-органической среде в мягких условиях.

В настоящей работе мы усовершенствовали этот метод заменив иодид калия и $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ на иодид аммония, который является не только источником азота, но одновременно выполняет функции

Таблица 1. Подбор оптимальных условий электрокаталитического превращения спиртов в нитрилы на примере октанола-1 в присутствии 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила^а

№ опыта	Реагенты			Конверсия спирта, %	Выход продуктов реакции ^б , %, после пропускания 4 F электричества	
	источник азота	пиридиновое основание	KI		нитрил	альдегид
1	NH ₄ F	—	—	7	0	7
2		—	+	100	24	76
3		Пиридин	—	10	0	10
4 ^в		Пиридин	+	100	80	20
5	NH ₄ Cl	2,6-Лутидин	+	100	88	12
6		Коллидин	+	100	87	13
7		—	—	10	0	10
8		—	+	100	19	81
9	NH ₄ Br	Пиридин	—	15	0	15
10 ^в		Пиридин	+	100	70	30
11		2,6-Лутидин	+	100	80	20
12		Коллидин	+	100	76	24
13	NH ₄ I	—	—	45	0	45
14		—	+	100	26	74
15		Пиридин	—	40	0	40
16 ^в		Пиридин	+	100	81	12
17	NH ₄ I	2,6-Лутидин	+	100	80	20
18		Коллидин	+	100	82	18
19		—	—	100	78	22
20		Пиридин	—	100	95	—
21	NH ₄ I	2,6-Лутидин	—	100	99	—
22		Коллидин	—	100	98	—

^а Состав электролита: 0.4 М. спирта, 0.04 М KI (при наличии), 0.04 М. пиридинового основания, 0.04 М. 4-АсNH-ТЕМПО, 0.4–0.5 М. источника азота, 0.6 М. NaHCO₃ водн. фаза—CH₂Cl₂ (2:1). Условия электролиза: плотность тока – 0.05 А/см², температура электролита – 25°, перемешивание, электроды – Pt.

^б По данным ГХ-МС.

^в В этих условиях также образуется 3–7% симметричного сложного эфира (по данным ГХ-МС).

компонента фонового электролита и прекурсора для образования иода, необходимого для превращения нитроксильных радикалов в катионы оксо-аммония и последующей трансформации спиртов **1** в нитрилы **5** через промежуточное образование альдегидов **4** (схема 1).

Анализ литературных данных показал, что это первый пример непрямого электрохимического превращения спиртов в нитрилы в результате корпоративного действия электрогенерируемого I₂, 4-АсNH-ТЕМПО⁺ и образующегося *in situ* NH₃ в двухфазной водно-органической среде (H₂O–

CH₂Cl₂, 2:1), в отличие от известных примеров превращения спиртов в нитрилы в органических растворителях [27, 31, 32]. Использование двухфазной системы способствует переходу промежуточных соединений и продукта реакции в органическую фазу и препятствует процессу окисления альдегида до карбоновой кислоты.

Предварительно для определения оптимальных условий электрокаталитического превращения спиртов в нитрилы, мы на примере модельного спирта октанола-1 исследовали влияние галогенидов аммония (NH₄F, NH₄Br, NH₄Cl, NH₄I), пири-

диновых оснований (пиридин, 2,6-лутидин, коллидин) и их структуры, наличие KI в электролите на конверсию октанола-1 и выход октанитрила (табл. 1).

Непрямое электрохимическое окисление октанола-1 с использованием NH_4Cl или NH_4F в качестве источника азота и компонента фонового электролита после пропускания 4 F привело к получению октанала с выходом не более 10%, октанитрил в этих условиях не образуется (табл. 1, оп. № 1, 7). Такой результат объясняют данные циклической вольтамперометрии (ЦВА). При проведении ЦВА-исследований на Pt-электроде в растворе 0.1 М. NaHCO_3 установлено, что потенциал окисления 4- AcNH-TEMPO составляет 0.66 В (относительно Ag/AgCl) [33], а потенциал окисления хлорид-ионов в водной среде выше потенциала разряда фона (более 1.1 В относительно Ag/AgCl).

Известно использование нитроксильных радикалов ряда TEMPO в качестве самостоятельного медиатора окисления спиртов [34], но системы с различными добавками, способными также выполнять роль медиатора, более перспективны [35, 36], так как позволяют интенсифицировать процесс окисления в целом. Таким образом, при отсутствии в реакционной среде сокатализатора, способного стать источником терминального окислителя для превращения нитроксильных радикалов в активные катионы оксоаммония, в предлагаемых нами условиях окисление спиртов протекает медленно, поэтому конверсия спирта и выход альдегида после пропускания 4 F довольно низкие (табл. 1, оп. № 1, 7).

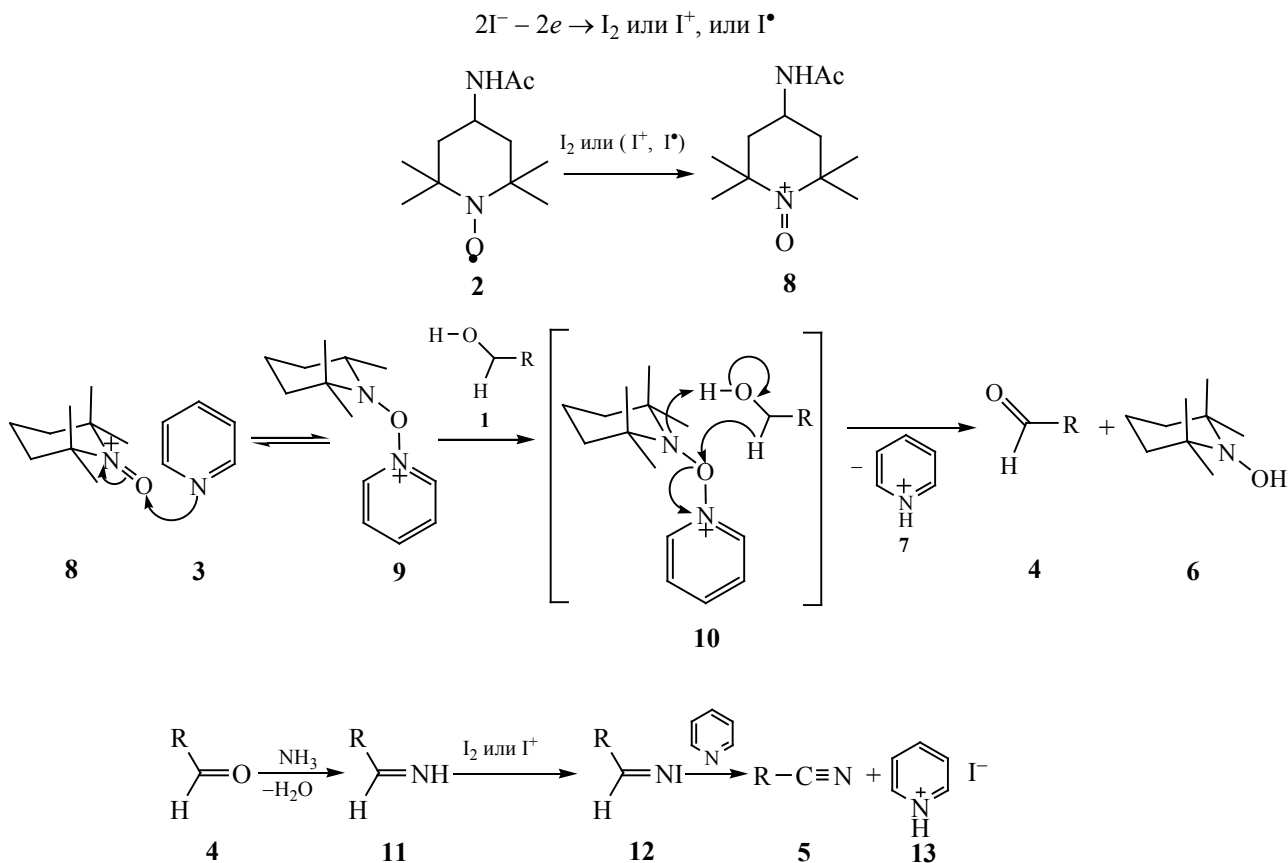
Применение NH_4Br также приводит к получению только октанала, но с выходом до 45% после пропускания 4 F (табл. 1, оп. № 13). Потенциал окисления бромид-ионов, согласно данным ЦВА, в 0.5 М. NaHCO_3 равен 0.75 В (относительно Ag/AgCl), что позволяет в водной фазе получить терминальный окислитель Br_2 (или другие активные формы брома), способный превратить нитроксильные радикалы в активные катионы оксоаммония. С этим, по-видимому, связано увеличение выхода альдегида в присутствии NH_4Br .

Добавка каталитического количества KI (10 мол%) к описанным выше системам способствует трансформации спиртов в нитрилы. По-

тенциал окисления иодид-иона на Pt-электроде в 0.5 М. растворе NaHCO_3 , по данным ЦВА, составляет 0.55 В (относительно Ag/AgCl). Таким образом, из исследованных галогенидов аммония наиболее легко электрохимически окисляется иодид-ион до I_2 (или других его активных форм). Последние окисляют 4- AcNH-TEMPO до 4- AcNH-TEMPO^+ (катионы оксоаммония), которые способствуют быстрому превращению спирта в промежуточное соединение – альдегид. Это согласуется с ранее полученными данными ЦВА-исследований, согласно которым, при добавлении каталитического количества KI (10 мол%) к системе, содержащей спирт и нитроксильные радикалы, происходит рост каталитического тока в 10–12 раз [33]. Образующийся на аноде I_2 , вероятно, далее также участвует в превращении промежуточных альдиминнов, образующихся в результате взаимодействия альдегидов с источником азота (схема 2), в нитрилы. В этих условиях после пропускания 4 F конверсия октанола-1 составила 100%, а октанитрил получается с выходом 19–26% (табл. 1, оп. № 2, 8, 14). Применение NH_4I в качестве источника азота и I_2 позволило превратить октанол-1 в октанитрил с выходом до 78 % (табл. 1, оп. 19).

Известно, что Ru ускоряет химическое окисление спиртов до карбонильных соединений солями оксоаммония [37]. В результате исследований нами установлено, что в присутствии Ru или его гомологов (2,6-лутидина; коллидина) скорость окисления модельного спирта до альдегида растет, и нитрил образуется с максимальным выходом (табл. 1). Строение пиридиновых оснований не оказывает существенного влияния на выход нитрила. Исключением является Ru, так как в его присутствии образуется незначительное количество симметричного сложного эфира (3–7% на исходный спирт). После пропускания 4 F электричества при использовании NH_4I и любого из изученных пиридиновых оснований основным продуктом электрокаталитического окисления октанола-1 (при конверсии спирта 100%) являлся октанитрил с выходом по веществу – 95–99% (табл. 1, оп. № 20–22). Так как скорость превращения спирта в нитрил практически не зависит от структуры пиридинового основания, а количество симметричного сложного эфира незначительно, то

Схема 2.



в синтетических целях можно использовать более доступный и дешевый Py.

Несмотря на то, что выход нитрила практически количественный в расчете на исходный спирт, выход по току в оптимизированных условиях умеренный (45–50%) в расчете на двухэлектронный процесс. Это может быть связано с участием электрохимически образующегося I_2 (или других его активных форм) не только в окислении нитроксильных радикалов до катионов оксоаммония, но также и в химическом превращении альдегида в нитрил через промежуточное образование N-иодальдимина из альдимина. Вероятно, дополнительное количество электричества (2 F) расходуется на образование I_2 , участвующего в дальнейшем превращении альдимина в N-иодальдимин и далее в нитрил. Предполагаемый механизм электрокаталитического превращения спиртов в нитрилы си-

стемой 4-AcNH-TEMPO-Py- NH_4I представлен на схеме 2.

Образующийся *in situ* на аноде I_2 (или другие активные формы иода, такие как Γ^- или Γ^+) окисляют нитроксильный радикал **2** до катиона оксоаммония **8**, который взаимодействует со спиртом **1** и пиридиновым основанием **3**, образуя энергетически выгодный промежуточный комплекс **10** [37].

Образование I_2 и/или его активных форм, подтверждают данные методов ЦВА и электронной спектроскопии. На рис. 1 представлены ЦВА окисления иодид-иона на платиновом электроде в карбонатном буфере (pH 8.6). Первый диффузионный ток на ЦВА относится к окислению иодид-иона до молекулярного иода: $2\Gamma^- - 2e \leftrightarrow \text{I}_2$. Потенциал окисления иодид-иона на Pt составляет $E_{\text{pal}} 0.55 \text{ В}$ (относительно Ag/AgCl). Окисление протекает квазиобратимо, так как отношение величин токов

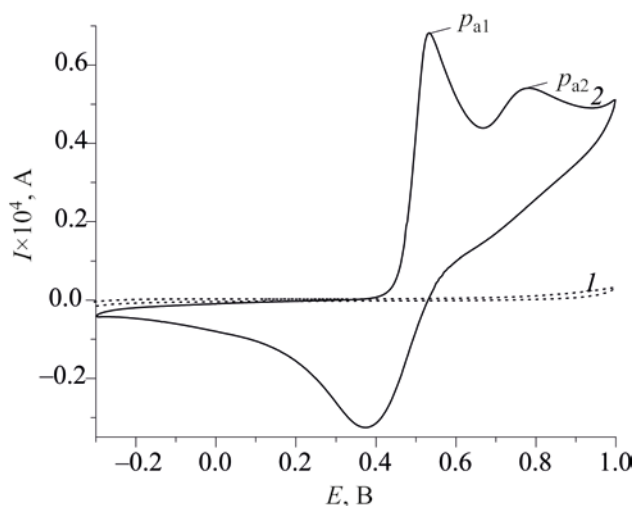


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы платинового электрода в 0.5 М. растворе гидрокарбоната натрия (1) и при добавлении 2×10^{-3} М. иодида калия (2). Скорость развертки потенциала – 0.1 В/с, температура электролита – 25°C.

пиков не равно единице ($I_{pc}/I_{pa} \neq 1$) и разность значений потенциалов анодного и катодного пиков ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) больше 60 мВ [38]. Иодид-ион в большинстве фоновых электролитов при окислении дает вторую анодную волну [37]. В нашем случае на ЦВА также присутствует второй пик окисления (E_{pa2} 0.80 В, относительно Ag/AgCl), который является необратимым, что говорит о быстром превращении образующихся частиц. Мы полагаем, что в данной области потенциалов в слабощелочных средах происходит окисление I_2 до иона иодония (I^+) [39, 40], и электродная реакция, соответствующая второму анодному пику, может быть представлена как: $I_2 - 2e \leftrightarrow 2I^+$.

Спектрофотометрические исследования (рис. 2) показали различия в спектральных характеристиках I_2 и его активных форм в воде и хлористом метиле (CH_2Cl_2). В более полярном растворителе – воде – в спектре при 460 нм присутствует полоса поглощения, соответствующая молекулярному иоду, что не противоречит данным работы [41, 42]. В спектре раствора I_2 в CH_2Cl_2 наблюдаются гиперхромный и одновременно батохромный сдвиг полосы поглощения, относящейся к молекулярному иоду (504 нм). В зависимости от полярности растворителя в спектре также имеются дополнительные полосы поглощения при 220, 360 и

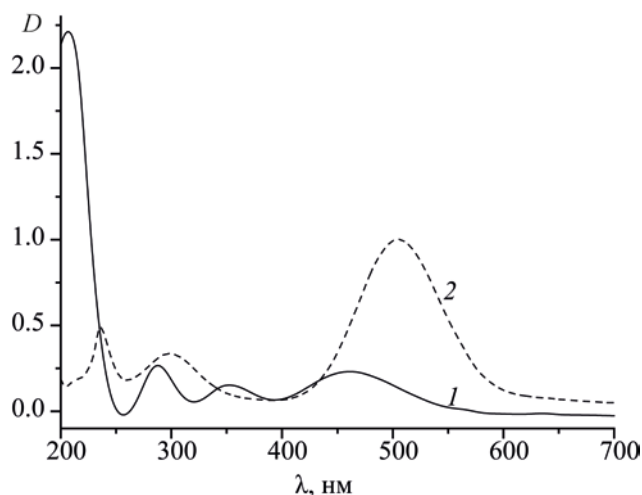


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 10^{-3} М. раствора иода в воде (1) и дихлорметане (2).

290 нм (H_2O) и 240 и 300 нм (CH_2Cl_2). Появление в спектрах дополнительных интенсивных полос связано с внутримолекулярным переносом заряда. Вероятно, вода, как более полярный растворитель, поляризует молекулу I_2 , способствует ее диссоциации и образованию ионов I^+ (290 нм) и иодид-ионов (220 нм), а также других менее устойчивых форм иода, таких как I_3^- или I^* (360 нм) [42, 43], а в CH_2Cl_2 диссоциация I_2 , в соответствии с теорией батохромного сдвига, дает полосы поглощения, пики которых относятся к иодид-аниону (240 нм) и иону I^+ (300 нм) [44]. Таким образом, электронные спектры растворов I_2 как в H_2O , так и в CH_2Cl_2 подтверждают возможность существования различных форм иода в этих растворителях, а, следовательно, и вероятность их участия в реакциях превращения спирта в нитрил.

Косвенным подтверждением роли не только молекулярного иода, но и других его активных форм в образовании нитрила, является низкий выход последнего при проведении химического окислительного превращения спиртов каталитической системой 4-АсNH-ТЕМПО– I_2 –Ru при участии NH_4I . В этом случае методом ГХ-МС был обнаружен соответствующий альдегид и незначительное количество нитрила (до 15%).

Таблица 2. Непрямое электрохимическое окисление спиртов до нитрилов каталитической системой 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил–пиридин при участии иодида аммония^а

Спирт	Состав продуктов реакции после пропускания 4 F, (%) ^б	
	альдегид	нитрил
Гексанол-1	–	98
Гептанол-1	–	96
Октанол-1	–	99(92) ^г
Нонанол-1	–	95
Ундеканол-1	7	93
Додеканол-1	8	92(84) ^г
2-Фенилэтанол	10	90(81) ^г
3-Фенилпропанол-1	7	93
Бензиловый	–	95(87) ^г
<i>n</i> -Метоксибензиловый	19	81
<i>o</i> -Метоксибензиловый	18	82
<i>m</i> -Метоксибензиловый	16	84(80) ^г
<i>n</i> -Метилбензиловый	15	85
<i>n</i> -Бромбензиловый	16	84
<i>n</i> -Хлорбензиловый	15	85
<i>m</i> -Хлорбензиловый	13	87(81) ^г
<i>n</i> -Нитробензиловый	16	84(79) ^г
Тиофеновый	41	58
5-Гидроксиметилфурфурол	50	15 ^в
2-Гидроксиметилфуран	45	25 ^в

^а Условия реакции приведены в общей методике окисления спиртов до нитрилов.

^б Согласно данным ГХ-МС.

^в Остальное – неидентифицированные продукты окисления.

^г Выход по выделению.

При исследовании влияния пиридиновых оснований (Ру, 2,6-лутидин, коллидин) установлено, что их роль неоднозначна. Вероятно, она заключается не только в образовании энергетически выгодного промежуточного комплекса **10** между катионом оксоаммония **8**, пиридиновым основанием **3** и спиртом **1** [38], способствующего ускорению окисления последнего **1** до альдегида **4**, но и, возможно, в стабилизации активных форм I₂ (например, иона I⁺) в виде комплекса [45]. Анодно генерируемые, а также способные образовываться в основной среде (рН 8–9) ионы иодония (в виде IO⁺), являются более сильными окислителями, чем I₂ или анионы I₃[–] [46]. Стабилизированная форма иона I⁺ может принимать непосредственное участие в дальнейшем превращении альдегида в нитрил, а также участвовать в мягком окислении спиртов, чувствительных к действию молекуляр-

ного I₂ и/или к длительному электролизу, например, таких как 5-гидроксиметилфурфурол (табл. 2) [44]. Роль пиридинового основания, по-видимому, заключается не только в образовании промежуточного комплекса **10**, но также и в дегидрогалогенировании иодальдимида **12** до нитрила **5** (схема 2), что приводит к увеличению скорости реакции практически в 3 раза и, в конечном итоге, к увеличению выхода целевого продукта **5** (табл. 1).

Моделирование реакции образования из нитроксильных радикалов **2** активного катиона оксоаммония **8** на поверхности анода в присутствии Ру косвенно подтверждает образование энергетически выгодного переходного комплекса **9** между катионом оксоаммония **8** и пиридиновым основанием **3**, так как на ЦВА регистрируется рост каталитического тока в 2 раза, а также исчезновение обратного пика, отно-

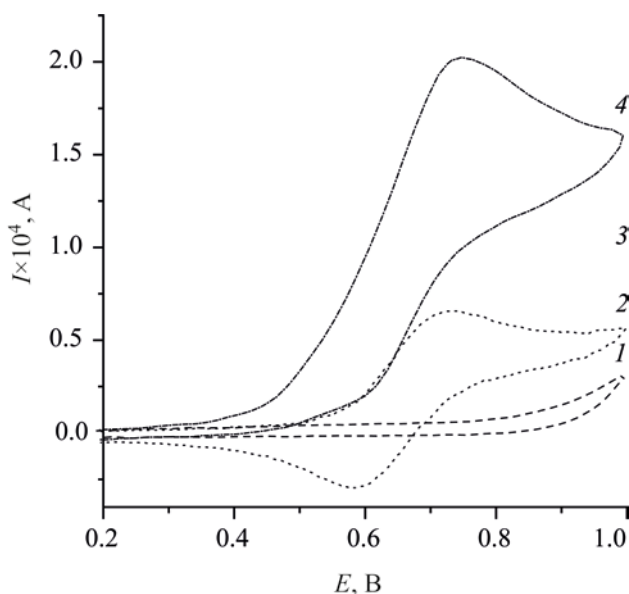


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы платинового электрода в 0.5 М. растворе гидрокарбоната натрия (фон): 1 – фон; 2 – фон + 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (10^{-3} М.); 3 – фон + 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (10^{-3} М.) + пиридин (10^{-3} М.); 4 – фон + 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (10^{-3} М.) + пиридин (10^{-3} М.) + октанол-1 (5×10^{-3} М.). Скорость развертки потенциала – 0.1 В/с, температура электролита – 25°C.

сящегося к восстановлению катиона оксоаммония **8** (рис. 3). Добавка спирта **1** к электролиту, содержащему катионы оксоаммония **8** и Ру, приводит к дальнейшему росту каталитического тока, что может свидетельствовать об образовании нового энергетически выгодного переходного комплекса **10** между пиридиновым основанием **3**, катионом оксоаммония **8** и спиртом **1**. В подобном комплексе реализуется быстрый перенос гидрид-иона на катион оксоаммония **8** и протона на пиридиновое основание **3** [37]. Распад комплекса **10** дает альдегид **4**, гидроксиламин **6** и соль пиридинового основания **13** (схема 2).

Далее альдегид **4** реагирует с аммиаком, который получается в результате гидролиза NH_4I в щелочной среде в объеме электролита, с образованием альдимины **11**. Последний взаимодействует с I_2 (или другими активными формами иода) и дает промежуточный N-иодальдимин **12** [47, 48], который в результате элиминирования молекулы

HI с участием пиридинового основания **3** превращается в соответствующий нитрил **5**. Методом ГХ-МС подтвердить образование промежуточных альдимины **11** и иодальдимины **12** не удалось, что, вероятно, связано с возможным их быстрым химическим превращением в нитрилы.

Гидроксиламин **6** при окислении I_2 регенерирует катион оксоаммония **8**, таким образом каталитический цикл замыкается. Окисление гидроксиламина **6** до исходного нитроксильного радикала **2** возможно и на аноде. В свою очередь, катион оксоаммония **8** как химически, так и электрохимически, может восстанавливаться до гидроксиламина **6**, который окисляется в следующем цикле.

В предлагаемых условиях в присутствии каталитической системы 4-АсNH-ТЕМПО–Ру и источника азота NH_4I удалось превратить спирты разных рядов в нитрилы (табл. 2). При окислении спиртов жирного ряда и бензилового спирта выход соответствующих нитрилов достигает 95–99%. Ароматические и жирно-ароматические спирты в исследованных условиях превращаются в нитрилы несколько медленнее, чем спирты жирного ряда (табл. 2). Неустойчивый к действию I_2 и к длительному электролизу гетероциклический спирт 5-гидроксиметилфурфурол в предлагаемых условиях частично подвергается полимеризации, что объясняет низкий выход образующегося нитрила.

Таким образом, разработан простой эффективный одnoreакторный электрокаталитический метод превращения спиртов разных рядов в нитрилы при участии системы 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил–пиридин в присутствии иодида аммония в мягких условиях в двухфазной водно-органической среде. Легкодоступный и экологически безвредный иодид аммония одновременно являлся источником иода и аммиака *in situ*, а также компонентом фонового электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (4-АсNH-ТЕМПО) и другие реактивы были приобретены у Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки.

Газовую хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) осуществляли на хроматографе Agilent

7890A, снабженном масс-селективным детектором Agilent 5975C (ЭУ, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP-5MS. Для идентификации пиков полученных хроматограмм масс-спектры анализируемых веществ сравнивали с масс-спектрами библиотеки NIST. Управление прибором, сбор и обработку данных осуществляли при использовании пакета программ MSD ChemStation. Для количественного анализа использовали площади пиков анализируемых веществ, которые измеряли при помощи автоинтегратора в программе MSD ChemStation. Хроматографический метод анализа подробно описан в работе [49]. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) выполняли на оксиде алюминия второй степени активности по Брокману или пластинках Silufol UV-254, элюент – хлористый метилен, проявитель – пары иода. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DRX 500 с частотой 500 и 125 МГц соответственно в CDCl_3 или DMSO . ИК спектры (ATR-IR) регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Varian 640 в интервале $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. ЦВА-Исследования проводили с помощью потенциостата ElinsP-8nano в нераздельной трехэлектродной стеклянной ячейке объемом 20 мл. Платиновый электрод Hanna HI 3230B (площадь поверхности – 0.16 см^2) использовали в качестве рабочего электрода, платиновую проволоку как вспомогательный электрод и хлор-серебряный ЭВЛ-1М3.1 как электрод сравнения. Раствор гидрокарбоната натрия (0.5 М., pH 8.6) использовали в качестве фонового электролита. Скорость развертки потенциала – 0.1 В/с , температура электролита – 25°C . Измерение величины pH электролита осуществляли при помощи pH-метра ОР 211/1. Спектрофотометрический анализ растворов проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 в интервале длин волн $200\text{--}700\text{ нм}$. Учитывая высокую концентрацию реагентов в реакционной смеси и высокие коэффициенты экстинкции реагентов, исследуемые растворы разбавляли в соответствующих растворителях (CH_2Cl_2 , H_2O).

Общая методика окисления спиртов до нитрилов. Электролиз проводили в бездиафрагменном электролизере емкостью 150 мл, снабженном водяной рубашкой охлаждения, механической мешалкой и термометром. Анод и катод – платиновые пластинки, площадью 16 и 8 см^2 соответственно. Температура электролита – $20\text{--}25^\circ\text{C}$. В электро-

лизер помещали 0.04 моля спирта, 0.004 моля пиридинового основания (пиридин, 2,6-лутидин или коллидин), 0.004 моля (0.85 г) 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, растворенных в 40 мл хлористого метилена, и 0.06 моля (5.0 г) гидрокарбоната натрия, 0.05 моля (7.25 г) NH_4I , растворенных в 80 мл дистиллированной воды (pH водной фазы 8.6). Необходимым условием являлось использование источника азота в соотношении спирт:источник азота = 1:1.2. Синтез проводили при плотности тока 0.06 А/см^2 (сила тока 1 А) и заканчивали после пропускания 4 F электричества. После окончания синтеза электролит обрабатывали насыщенным раствором тиосульфата натрия (20 мл) для удаления избытка иода (иодкрахмальная проба). Водный и органический слои разделяли. Водный слой экстрагировали хлористым метиленом ($2\times 20\text{ мл}$), органические вытяжки объединяли, сушили безводным Na_2SO_4 . Далее отделенный органический слой упаривали в роторном испарителе и анализировали методом ГХ-МС.

Для выделения соответствующего нитрила полученный после упаривания органический слой предварительно экстрагировали гексаном для удаления 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила ($2\times 10\text{ мл}$), затем подвергали очистке при помощи колоночной хроматографии. Колонку размером $20\times 200\text{ мм}$ заполняли силикагелем (Silica Gel 60, $40\text{--}60\text{ мкм}$), в качестве элюента использовали смесь этилацетата с гексаном (1:15). Полноту очистки контролировали с помощью ТСХ. Подтверждение строения полученных нитрилов проводили с помощью спектральных методов (ЯМР и ИК). Спектральные характеристики полученных продуктов идентичны описанным в литературе [50–52].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шубина Елена Николаевна ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0125-0522>

Кашпарова Вера Павловна ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1089-3119>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили на лабораторном оборудовании Центра коллективного пользования

«Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках научного проекта № 16237ГУ/2021 и Министерства науки и высшего образования РФ (проект 2019-0990).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar S., Dixit S.K., Awasthi S.K. // *Tetrahedron Letters*. 2014. Vol. 55. N 28. P. 3802. doi 10.1016/j.tetlet.2014.05.050
- Mukherjee A., Srimani D., Chakraborty S., Ben-David Y., Milstein D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. N 28. P. 8888. doi 10.1021/jacs.5b04879
- Battilocchio C., Hawkins J.M., Ley S.V. // *Org. Lett.* 2014. Vol. 16. P. 1060. doi 10.1021/ol403591c
- Kamitanaka T., Yamamoto K., Matsuda T., Harada T. // *Tetrahedron*. 2008. Vol. 64. P. 5699. doi 10.1016/j.tet.2008.04.029
- Fatiadi A.J. *Preparation and Synthetic Applications of Cyano Compounds*. New York: Wiley, 1983. P. 1057. doi 10.1002/9780470771709.ch9
- Anbarasan P., Schareina T., Beller M. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. N 10. P. 5049. doi 10.1039/C1CS15004A
- Ragab F.A., Abdel Gawad N.M., Georgey H.H., Said M.F. // *Eur. J. Med. Chem.* 2013. Vol. 63. P. 645. doi: 10.1016/j.ejmech.2013.03.005
- Bini L., Muller C., Wilting J., Chrzanowski L., Spek A.L., Vogt D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. N 42. P. 12622. doi 10.1021/ja074922e
- Yang S.H., Chang S. // *Org. Lett.* 2001. Vol. 3. N 26. P. 4209. doi 10.1021/ol0168768
- Beletskaya I.P., Sigeev A.S., Peregudov A.S., Petrovskii P.V. // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689. N 23. P. 3810. doi 10.1016/j.jorganchem.2004.07.019
- Schareina T., Zapf A., Mägerlein W., Muller N., Beller M. // *Tetrahedron Lett.* 2007. Vol. 48. N 7. P. 1087. doi 10.1016/j.tetlet.2006.12.087
- Prasad P.K., Sudalai A. // *Adv. Synth. Catal.* 2014. Vol. 356. N 10. P. 2231. doi 10.1002/adsc.201301155
- Sundermeier M., Zapf A., Beller M., Sans J. // *Tetrahedron Lett.* 2001. Vol. 42. N 38. P. 6707. doi 10.1016/S0040-4039(01)01390-9
- Rajender R.K., Uma Maheswari C., Venkateshwar M. // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50. N 18. P. 2050. doi 10.1016/j.tetlet.2009.02.057
- Zolfigol M.A., Hajjami M., Ghorbani-Choghamarani A. // *Bull. Korean. Chem. Soc.* 2011. Vol. 32. P. 4191. doi 10.5012/bkcs.2011.32.12.4191
- Zhongquan F., Chen Ch., Zhenlu Sh., Meichao L. // *Chem. J. Chinese Univ.* 2018. Vol. 39. N 1. P. 78. doi 10.7503/cjcu20170245
- Zhongquan F., Xianjing Y., Chen Ch., Zhenlu Sh., Meichao L. // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164. N 4. G54. doi 10.1149/2.1561704jes
- Zhu C., Ji L., Wei Y. // *Synthesis*. 2010. Vol. 18. P. 3121. doi 10.1055/s-0030-1258162.
- Enthaler S., Weidauer M., Schröder F. // *Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53. N 7. P. 882. doi 10.1016/j.tetlet.2011.12.036
- Sridhar M., Reddy M.K.K., Sairam V.V. // *Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53. N 27. P. 3421. doi org/10.1016/j.tetlet.2012.04.057
- Rodrigues R.M., Thadathil D.A., Ponmudi K., George A., Varghese A. // *ChemistrySelect*. 2022. Vol. 7. N 12. P. e202200081. doi 10.1002/slct.202200081
- Dong F., Chen H., Malapit Ch.A., Prater M.B., Li M., Yuan M., Lim K., Minter Sh.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142. N 18. P. 8374. doi 10.1021/jacs.0c01890
- Francke R., Little R.D. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. N 8. P. 2492. doi 10.1039/C3CS60464K
- Cao Q., Dornan L.M., Rogan L., Louise Hughes N., Muldoon M.J. // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 4524. doi 10.1039/C3CC47081D
- Ciriminna R., Pagliaro M. // *Org. Proc. Res. Dev.* 2010. Vol. 14. P. 245. doi 10.1021/op900059x
- Chen Q.G., Fang C.J., Shen Z.L., Li M.C. // *Electrochem. Commun.* 2016. Vol. 64. P. 51. doi 10.1016/j.elecom.2016.01.011
- Yang X., Fan Zh., Shen Zh., Li M. // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 226. P. 53. doi 10.1016/j.electacta.2016.12.168
- Каган Е.Ш., Кашпарова В.П., Жукова И.Ю., Кашпаров И.И. // *ЖПХ*. 2010. Т.83. Вып. 4. С. 693; Kagan E.S., Kashparova V.P., Zhukova I.Yu., Kashparov I.I. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. Vol. 83. N 4. P. 745. doi 10.1134/S1070427210040324
- Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Жукова И.Ю., Ильчибаева И.Б., Смирнова Н.В., Каган Е.Ш. // *Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол.* 2019. Т. 62. № 9. С. 33. doi 10.6060/ivkkt.20196209.5923
- Кашпарова В.П., Шубина Е.Н., Ильчибаева И.Б., Кашпаров И.И., Жукова И.Ю., Каган Е.Ш. // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. № 5. С. 446. doi 10.31857/S0424857020050059; Kashparova V.P., Shubina E.N.,

- Il'chibaeva I.B., Kashparov I.I., Zhukova I.Yu., Kagan E.Sh.* // Russ. J. Electrochem. 2020. Vol. 56. P. 422. doi 10.1134/S1023193520050055
31. *Vatèle J.-M.* // Synlett. 2014. Vol. 25. N 9. P. 1275. doi 10.1055/s-0033-1341124
32. *Fan Z., Yang X., Chen C., Shen Z., Li M.* // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164. N 4. P. 54. doi 10.1149/2.1561704jes
33. *Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P.* // Chem Asian J. 2016. Vol. 11. N 18. P. 2578. doi org/10.1002/asia.201600801
34. *Semmelhack M.F., Chou C.S., Cortes D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. N 13. P. 4492. doi10.1021/ja00351a070
35. *Bobbitt J.M., BrüCkner C., Merbouh N.* // Org. React. 2009. P. 103. doi 10.1002/0471264180.or074.02
36. *Ciriminna R., Pandarus V., Béland F., Xu Y.-J., Pagliaro M.* // Org. Proc. Res. Develop. 2015. Vol. 19. N 11. P. 1554. doi10.1021/acs.oprd.5b00204
37. *Bobbitt J.M., Bartelson A.L., Bailey W.F., Hamlin T.A., Kelly C.B.* // J. Org. Chem. 2014. N 79. P. 1055. doi 10.1021/jo402519m
38. *Sandford C., Edwards M.A., Klunder K., Hickey D.P., Li M., Barman K., Sigman M.S., White H.S., Minter, S.D.* // Chem. Sci. 2019. Vol. 10. P. 6404. doi10.1039/c9sc01545k
39. *Яралиев Я.А.* // Усп. хим. 1982. № 6. С. 990; *Yaraliev Y.A.* // Russ. Chem. Rev. 1982. Vol. 51. N 6. P. 566. doi 10.1070/RC1982v051n06ABEH002866
40. *Kolthoff I.M., Jordan J.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 1571. doi 10.1023/A:1016626006594
41. *Bernal-Uruchurtu M.I., Kerenskaya G., Janda K.C.* // Int. Rev. Phys. Chem. 2009. Vol. 28. N 2. P. 223. doi 10.1080/01442350903017302
42. *Алукер Н.Л., Herrmann M.* // Опт. и спектр. 2021. Т. 129. Вып. 5. С. 659. doi 10.21883/OS.2021.05.50895.303-20
43. *Gardner J.M., Abrahamsson M., Farnum B.H., Meyer G.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 44. P. 16206. doi 10.1021/ja905021c
44. *Кашипарова В.П., Леонтьева Д.В., Клушин В.А., Жукова И.Ю., Смирнова Н.В.* // Инженерный вестник Дона. 2016. № 4.
45. *Ward J.S., Gomila R.M., Frontera A., Rissanen K.* // RSC Adv. 2022. Vol. 12. P. 8674. doi 10.1039/d2ra01390h
46. *Verhoeff J.C., Barendrecht E.* // Electrochim. Acta. 1978. Vol. 23. N 5. P. 433. doi 10.1016/0013-4686(78)87042-X
47. *Talukdar S., Hsu J.L., Chou T.C.* // Tetrahedron Lett. 2001. Vol. 42. P. 1103. doi 10.1016/S0040-4039(00)02195-X
48. *Qu Q., Gao X., Gao J., Yuan G.* // Sci. China Chem. 2015. Vol. 58. N 4. P. 747. doi 10.1007/s11426-015-5331-z
49. *Kashparova V.P., Klushin V.A., Zhukova I.Yu., Kashparov I.S., Chernysheva D.V., Il'chibaeva I.B., Smirnova N.V., Kagan E.Sh., Chernyshev V.M.* // Tetrahedron Lett. 2017. Vol. 58. N 36. P. 3517. doi 10.1016/J.TETLET.2017.07.088
50. *Hayness W.M., Lide D.R., Bruno T.J.* Handbook of chemistry and physics. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2014. 2666 p.
51. *Kim J., Stahl S.S.* // ACS Catal. 2013. Vol. 3. N 7. P. 1652. doi 10.1021/cs400360e; <http://pubs.acs.org>
52. *OdanChem.* <https://www.odanchem.org/>

Highly Efficient One Pot Electrocatalytic Method for Transforming Alcohols to Nitriles

E. N. Shubina^{a,b}, V. P. Kashparova^{b,*}, V. S. Bukurova^a, Ya. V. Kataria^b, and I. Yu. Zhukova^{a,**}

^a Don State Technical University, Rostov-on-Don, 344000 Russia

^b M.I. Platov South Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

*e-mail: kashparova2013@mail.ru; **e-mail: iyuzh@mail.ru

Received August 1, 2023; revised September 13, 2023; accepted September 15, 2023

A one pot electrocatalytic method was developed for the oxidative transformation of alcohols into nitriles in a two-phase aqueous-organic medium: methylene chloride–aqueous sodium bicarbonate solution. Under the proposed conditions, the catalytic system 4-acetylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl–pyridine base with the participation of ammonium iodide makes it possible to convert a wide range of alcohols into nitriles with good to excellent yields (81–99%) without the use of catalysts based on toxic metals, hazardous reagents and/or oxidizing agents. In the synthesis, ammonium iodide is simultaneously a source of nitrogen and iodine, and also functions as a component of the background electrolyte.

Keywords: alcohols, nitriles, electrocatalytic synthesis, ammonium iodide, nitroxide radical, pyridine base