

УДК 541.138:547

**N-ХЛОР(БРОМ)-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛГЕКСАГИДРОПИРИДИНЫ:
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ***Е. Н. Шубина, С. А. Пруцакова, Г. А. Аль-Кубати, И. Ю. Жукова*

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Рассмотрено электрохимическое галогенирование 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина в двухфазной системе дихлорметан-водный раствор хлорида или бромида натрия (рН водной фазы нейтральный), позволившее получить после пропускания через электролит 2 F электричества N-хлор (или бром)-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридины с высоким выходом по веществу (90–95 %) и току (75–90 %). Увеличение продолжительности синтеза (пропускание до 4 F электричества) ведет к образованию 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридин-1-оксила. Полученные в результате электрохимического галогенирования соединения достаточно устойчивы, в условиях отсутствия влаги и при температуре 5–10°C они сохраняют свою структуру длительное время. Предварительные исследования N-галогензамещенных ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина в качестве катализаторов-медиаторов в опосредованном электроокислении спиртов показали превращение последних в карбонильные соединения с хорошим выходом по веществу при соотношении субстрат/катализатор-медиатор — 10/1.

Ключевые слова: N-хлор (бром)-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридины, 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридин-1-оксил, электросинтез, устойчивость, катализатор-медиатор, электрохимическое окисление, спирты.

**N-CHLORINE(BROMINE)-2,2,6,6-TETRAMETHYLHEXAHYDROPYRIDINES:
ELECTROSYNTHESIS, PROPERTIES AND USAGE***E. N. Shubina, S. A. Prutsakova, G. A. Al-Kubati, I. Y. Zhukova*

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The paper considers the electrochemical halogenation of 2,2,6,6-tetramethylhexahydropyridine in the two-phase system dichloromethane - an aqueous solution of sodium chloride or bromide (the pH of the aqueous phase is neutral), which made it possible to obtain after passing through the electrolyte 2 F of electricity N-chlorine(or bromine)-2,6,6,6-tetramethylhexahydropyridines with high substance yield (90–95%) and current yield (75–90%). An increase in the duration of the synthesis (transmission of electricity to 4 F) leads to the formation of 2,2,6,6-tetramethylhexahydropyridine-1-oxyl. The compounds obtained as a result of electrochemical halogenation are quite stable, in the absence of moisture and at a temperature of 5–10°C they retain their structure for a long time. Preliminary studies of the N-halogenated of 2,2,6,6-tetramethylhexahydropyridine family as catalysts-mediators in the indirect electrooxidation of alcohols showed the transformation of alcohols into carbonyl compounds with a good material yield at a substrate/catalyst-mediator ratio of 10/1.

Keywords: N-chlorine(bromine)-2,2,6,6-tetramethylhexahydropyridines, 2,2,6,6-tetramethylhexahydropyridine-1-oxyl, electrosynthesis, consistency, catalyst-mediator, electrochemical oxidation, alcohols.

Введение. Амины (или пространственно-затрудненные амины (ПЗА)) и N-галогенамины из ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина — находят разное технологическое применение. При действии окислителя ПЗА выполняют роль прекурсоров в отношении иминоксидов

(нитроксильных радикалов (НР)) ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина [1–3], применяемых в реакциях окисления спиртов до карбонильных структур и функциональных производных карбоновых кислот [4, 5]. Они используются как акцепторы катионов водорода [6], являются основными участниками в процессах стабилизации полимеров против деструкции [7, 8]. Следует отметить, что ПЗА ряда гексагидропиридина также предлагается использовать для снижения содержания CO_2 в земной атмосфере с целью решения проблемы глобального потепления, а также связывания CO_2 в природных газах, адсорбируя последний растворами ПЗА [9, 10] и др.

Химические методы синтеза N-галогенаминов требуют применения небезопасных в использовании галогенов (хлора или брома), хлористого тионила, концентрированных кислот, что делает синтезы трудоемкими и неэкологичными [11, 12]. Галогенамины ряда гексагидропиридина находят применение в оргсинтезе для окисления фенолов, как аминирующие и галогенирующие реагенты [13–15]. Таким образом, области технического и лабораторного применения ПЗА и N-галогенаминов ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина разнообразны.

Первый электрохимический синтез N-хлораминов описан в работе [16]. Химические варианты синтеза N-хлор-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридинов основаны на взаимодействиях в щелочной среде соответствующих аминов с гипохлоритом натрия [17]. В сравнении с N-галогенаминами жирного ряда, методы синтеза N-галогенпроизводных ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина отличаются простотой. Также известно, что отдельные хлорамины нестабильны и при хранении образуют соли и/или смолообразные продукты. Например, для N-хлор-4-оксо-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина это объясняется реакционной способностью α -водородных атомов в положении рядом с карбонильной группой. В присутствии кислорода или под действием квантов света происходит превращение N-галогенпроизводных ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина в соответствующие НР через образование аминильных радикалов [17], зарегистрированных методом ЭПР [18].

Таким образом, известные химические методы получения некоторых N-галогенаминов из ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина приводят к образованию недостаточно стабильных соединений, хранение и использование которых сопряжено с некоторыми трудностями. Поэтому поиск и разработка оптимальных и эффективных маршрутов синтеза подобных структур является актуальным. С учетом этих данных следует рассмотреть и выполнить экологически более приемлемое электрохимическое галогенирование 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина, установить стабильность полученных продуктов и рассмотреть возможность применения этих структур как катализаторов-медиаторов в процессах окисления спиртов.

Материалы и методы. Для работы использовались реактивы компаний «Acros» или «Aldrich» без дополнительной очистки. Анализ состава электролита проводился методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для подтверждения структуры химических веществ использовались следующие методы: элементный анализ; ИК-спектроскопия; ПМР-спектроскопия; ЭПР-спектроскопия и циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Для подтверждения стабильности N-галогенаминов из ряда ПЗА применялся метод УФ-спектроскопии.

Получение 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (2):

1. Синтез выполнен в бездиафрагменном электролизере ($V=150$ мл), оснащенном рубашкой охлаждения, термометром и механическим перемешивающим устройством [19]. Анод и катод — Pt-пластинки ($S=10 \text{ см}^2$).

Состав электролита: 80 мл воды; 3,6 г (0,02 моль) хлоргидрата 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (1); 2,4 г (0,04 моль) NaCl и 30 мл CH_2Cl_2 .

Технологические условия: $t=20-25^{\circ}\text{C}$, $j=0,1 \text{ A/cm}^2$ ($I=1 \text{ A}$), перемешивание. Окончание электролиза после пропускания 2 F/моль электричества (1,08 А·ч).

Выделение продукта: по завершении электросинтеза оргслоем отделяют, водный — дополнительно экстрагируют CH_2Cl_2 (2×30 мл). Экстракты CH_2Cl_2 объединяют, сушат Na_2SO_4 (безводн.), CH_2Cl_2 отгоняют, а остаток в виде жидкости перегоняют в вакууме, т. кип. $65-67^{\circ}\text{C}$ (7 мм рт. ст.), $n_d^{20}=1,4805$. Выход продукта (2) — 2,56 г (72 %). Найдено, в %: С, 61,52; Н, 10,34; N, 8,22; Cl, 19,69 %. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCl}$. Вычислено, в %: С, 61,51; Н, 10,32; N, 7,99; Cl, 19,98. ИК-спектры полученного и заведомого 1-хлор-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (2) идентичны [20].

2. Синтез проводят аналогично варианту 1, но в диафрагменном электролизере [19]. Анод и катод — Pt-пластинки ($S_a=10 \text{ cm}^2$; $S_k=6 \text{ cm}^2$). В анодное пространство ячейки помещают 70 мл воды; 3,6 г (0,02 моль) хлоргидрата 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина; 2,4 г (0,04 моль) NaCl и 30 мл CH_2Cl_2 . В катодное пространство — 30 мл 5 % раствора NaCl. Выделение продукта (2) проводят, как описано в методике 1. Выход (2) — 3,1 г (85 %).

Получение 1-Бром-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (3):

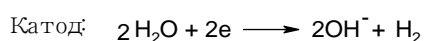
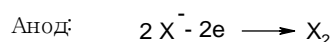
1. Синтез проводили аналогично методу получения соединения (2). В качестве исходных веществ используют 4,5 г (0,02 моль) бромгидрата 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина; 4,8 г (0,04 моль) KBr.

Технологические условия: $t=20^{\circ}\text{C}$, $j=0,05 \text{ A/cm}^2$ ($I=0,5 \text{ A}$), активное перемешивание. Окончание электролиза после пропускания 2 F/моль электричества (1,08 А·ч).

Выделение продукта: по завершении электросинтеза оргслоем отделяют, водный слой дополнительно экстрагируют CH_2Cl_2 (2×20 мл). Экстракты CH_2Cl_2 объединяют, сушат Na_2SO_4 (безводн.), CH_2Cl_2 отгоняют и получают 3,6 г (82 %) желтого масла, медленно кристаллизующегося на воздухе. Выход 1-бром-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (3) 3,6 г (82 %), т. пл. $32-34^{\circ}\text{C}$ (из гексана). Проба смешения с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления [20].

2. Синтез проводят аналогично варианту 1, но в диафрагменном электролизере [19]. Анод и катод — Pt-пластинки ($S_a=10 \text{ cm}^2$; $S_k=6 \text{ cm}^2$). В анодное пространство ячейки помещают 70 мл воды; 4,5 г (0,02 моль) бромгидрата 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина; 4,8 г (0,04 моль) KBr и 30 мл CH_2Cl_2 . В катодное — 30 мл 5 % раствора KBr. Выделение продукта (3) проводят, как описано в методике 1. Выход продукта (3) — 4,1 г (90 %).

Обсуждение результатов. Электросинтез N-галогенпроизводных ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (2, 3) из 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (1) (схема 1) проводили как в электролизере с диафрагмой, так и без диафрагмы на электродах из платины (Pt). Плотность тока поддерживали в пределах $0,1-0,15 \text{ A/cm}^2$ (при хлорировании) и $0,05-0,1 \text{ A/cm}^2$ (при бромировании); для получения целевых продуктов пропускали 2 F электричества. В качестве электролита использовали двухфазную систему дихлорметан-водный раствор хлорида или бромида натрия (NaCl или NaBr); pH среды — нейтральный.



Раствор:

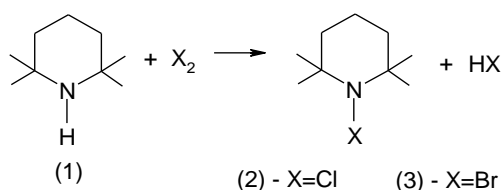


Рис 1. Электрохимическое галогенирование 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (1)

1-Галогенамины (2, 3) получили с выходом по веществу (90–95 %) и току (75–90 %).

В электролизере с разделенными катодным и анодным пространствами выход целевых продуктов оказался на 10–15 % больше, чем в бездиафрагменном электролизере. Строение полученных веществ подтверждено данными элементного анализа и ПМР-спектроскопии.

Единственным продуктом реакции электрохимического галогенирования ПЗА (1) в электролизере без диафрагмы (рН 6–7) после пропускания 2 F электричества являются 1-хлор (2) или 1-бром (3) 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридины. Было замечено, что увеличение продолжительности синтеза и пропускание до 4 F электричества ведет к образованию 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридин-1-оксила (4) и оксоаммониевой соли (ОС) (5) (рис. 2), которые были зафиксированы визуально (по окраске электролита), данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) и ЭПР-спектроскопии.

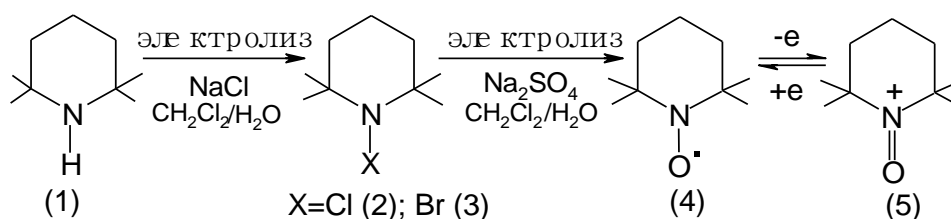


Рис. 2. Электрохимическое превращение 2,2,6,6- тетраметилгексагидропиридина (1) в НР (4) и ОС (5)

Полученные в результате электрогалогенирования ПЗА (1) соединения (2, 3) (рис. 1) являлись достаточно устойчивыми и сохраняли свою структуру длительное время в условиях отсутствия влаги и при температуре 5–10°C.

Для определения стабильности соединения (2) использовали УФ-спектроскопию (при λ_{\max} =285 нм), определение свободного хлора проводили иодометрическим методом (ГОСТ 1.1086–76). Расхождение между аналитическими данными этих методов не превышало 5 %. Увеличение кислотности среды (рН раствора) вело к повышению скорости распада N-галогенаминов. В водно-метанольных растворах стабильность этих соединений практически не изменялась.

Использование в качестве катализаторов-медиаторов N-галогензамещенных ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина в электроокислительных процессах вторичного спирта — циклогексанола показало превращение последнего в кетон с достойным выходом по току и веществу. Выход циклогексанона зависел от состава электролита и продолжительности электролиза (т. е. количества пропущенного электричества). Максимальный выход по веществу целевого продукта (90–95 %) получен через 3 F при соотношении субстрат/катализатор-медиатор — 10/1. При отсутствии N-хлорамина (2) или N-бромамина (3) в электролите циклогексанол практически не окислялся. Предположительно окислителем в предлагаемом электрохимическом процессе являлась ОС, прекурсором которой выступал НР, образующийся из N-хлор (или бром)-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина (рис. 2).

Предварительные исследования электрохимического окисления некоторых первичных спиртов (бензиловый спирт, бутанол) в тех же условиях позволили получить альдегиды, выход которых был ниже (65–70 %), в сравнении с выходом кетонов. С теоретической точки зрения целесообразным является продолжение исследований в этой области и расширение спектра первичных и вторичных спиртов для изучения процессов их опосредованного электрохимического окисления N-галогенаминами ряда 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина.

Выводы. Показано, что N-хлор(бром)-2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридины, а также 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридин-1-оксил могут быть получены экологически более приемлемым электрохимическим способом с высоким выходом по веществу и току. Определены условия стабильности N-галогенаминов 2,2,6,6-тетраметилгексагидропиридина и установлено, что данные соединения могут быть использованы вместо иминоксильных радикалов как катализаторы-медиаторы в реакциях непрямого электроокисления спиртов.

Библиографический список

1. Kolyakina, E. V. Aliphatic amines: Properties and Application / E. V. Kolyakina, V. V. Polyanskova, D. F. Grishin // Polym. Sci. Ser. A. — 2007. — Vol. 49. — P. 876–884.
2. Schwetlick, K. Industrial Processes of Polymerization / K. Schwetlick, W. D. Habicher // Polym. Degrad. Stab. — 2002. — Vol. 78. — P. 35-39.
3. Grimaldi, S. Acyclic Phosphonylated Nitroxides: A New Series of Counter-Radicals for Cliving Controlled Free Radical Polymerization / S. Grimaldi, J. P. Finet, F. Le Moigne // Macromolecules. — 2000. — Vol. 33. — P. 1141–1147.
4. Catalytic oxidation of alcohols: recent advances / M. N. Kopylovich, A.P.C. Ribeiro, E.C.B.A., Alegria [et al.]. — Advances in Organometallic Chemistry. — 2015. — P. 91–174.
5. Tojo, G. Oxidation of alcohols to aldehydes and ketones / G. Tojo, M. I. Fernandez // Springer Science+Business Media, Inc., 2006. — 394 p.
6. Park, J. Y. Effect of Steric Hindrance on Carbon Dioxide Absorption into New Amine Solutions: Thermodynamic and Spectroscopic Verification through Solubility and NMR-Analysis/ J. Y. Park, S. J. Yoon, H. Lee // Environ. Sci. Technol. — 2003. — Vol. 37. — P. 1670–1675.
7. Synthesis and Evaluation of Sterically Hindered 1,1-Diadamantyl Nitroxide as a Low-Temperature Mediator for the Stable Free Radical Polymerization Process/ A. Debuigne, Chan-Seng Delphine, Lichun Li, Hamer Gord — Macromolecules. — 2007. — Vol. 40. — P. 6224–6232.
8. Bradamante, S. Amino, Nitroso, Nitro and Related Groups / S. Bradamante // Wiley Interscience: New York. — 1996. — 397 p.
9. Gijnsman, P. Properties of Sterically Hindered Amines/ P. Gijnsman, M. Gitton-Chevalier // Polym. Degrad. Stab. — 2003. — P. 483–489.
10. One-Electron Oxidation of Sterically Hindered Amines to Nitroxyl Radicals: Intermediate Amine Radical Cations, Aminyl, α -Aminoalkyl and Aminylperoxyl Radicals / O. Brede [et al.]. — J. Phys. Chem. A. — 1998. — Vol. 102. — P. 1457–1464.
11. Общая органическая химия. — Москва : Химия, 1982. — Т. 3. — С. 388–395.
12. Corbett, R. E. Synthetic Methods of N-halo derivatives Amines / R. E. Corbett, W. S. Metcalf, F. G. Soper // J. Amer. Chem. Soc. — 1970. — № 74. — P. 1927–1935.
13. Применение 1-галогенпроизводных ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина в качестве окислителей и галогенирующих агентов / В. П. Кашпарова, Е. Ш. Каган, И. Ю. Жукова, Е. П. Ивахненко // Журнал прикладной химии, 2004. — Т. 77. — № 6. — С. 978–980.
14. Jolley, E. K. A general and atom-efficient continuous-flow approach to prepare amines, amides and imines via reactive N-chloramines / E. K. Jolley, M. R. Chapman, A. J. Blacker // Beilstein J. Org. Chem. — 2018. — Vol. 14. — P. 2220–2228.
15. Kovacic, P. Chemistry of N-Bromamines and N-Chloramines. Chem. / P. Kovacic, M.K. Lavery, K.W. Field // Rev. — 1970. — Vol. 70. — № 6. — P. 639–665.
16. Лялин, Б. В. Электрохимический синтез хлораминов / Б. В. Лялин, В. А. Петросян // Тезисы докл. XII Всесоюз. совещ. по электрохимии органических соединений. — Караганда-Москва. — 1990. — С. 29–30.

17. Механизм электрохимического окисления пространственно-затрудненных аминов ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина / Е. Ш. Каган, И. Ю. Жукова, В. В. Янилкин [и др.]. — Электрохимия, 2011. — Т. 47. — № 11. — С. 1283–1288.

18. Gerson, F. Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals / F. Gerson, W. Huber // J. Am. Chem. Soc., 2004. — 464 p.

19. Томилин, А. П. Препаративная органическая электрохимия / А. П. Томилов [и др.]. — Учеб. пособие. 2-е изд. перераб. и доп. — Новочеркасск : ЮРГТУ, 2002. — 153 с.

20. Кашпарова, В. П. Электрохимический синтез N-галогенпроизводных соединений ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина / В. П. Кашпарова, И. Ю. Жукова, Е. Ш. Каган // Изв. вузов Сев.-Кавк. регион. Естеств. Науки. — 2001. — № 2. — С. 73–75.

Об авторах:

Жукова Ирина Юрьевна, заведующая кафедрой «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), доктор технических наук, профессор, iyuzh@mail.ru

Шубина Елена Николаевна, ассистент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), elenapapina1995@mail.ru

Пруцакова София Александровна, магистрант кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), sofiya.pruitsakova@gmail.com

Аль-Кубати Гамдан Абдулфарет, магистрант кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344023, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Страны Советов, 1), ghamqub@gmail.com

Authors:

Zhukova, Irina Yu., Head, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), Dr.Sci., Professor, iyuzh@mail.ru

Shubina, Elena N., Assistant Professor, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), elenapapina1995@mail.ru

Pruitsakova, Sofiya A., Master's degree student, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), sofiya.pruitsakova@gmail.com

Al-Kubati Gamdan Abdulfaret, Master's degree student, Department of Chemical Technologies of the Oil and Gas Complex, Don State Technical University (1, Strany Sovetov sq., Rostov-on-Don, 344003, RF), ghamqub@gmail.com