

В. А. Лаврентьев, И. В. Смолянинов, Е. В. Шинкарь

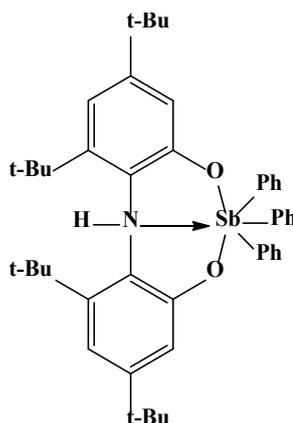
Астраханский государственный технический университет,
414056, Россия, г. Астрахань, ул. Татищева, 16, корп. 5,
berberova@astu.org

КОМПЛЕКС СУРЬМЫ (V) С ОРГАНИЧЕСКИМ ЛИГАНДОМ КАК ЭЛЕКТРОМЕДИАТОР ОКИСЛЕНИЯ ТИОЛОВ В ДИСУЛЬФИДЫ*

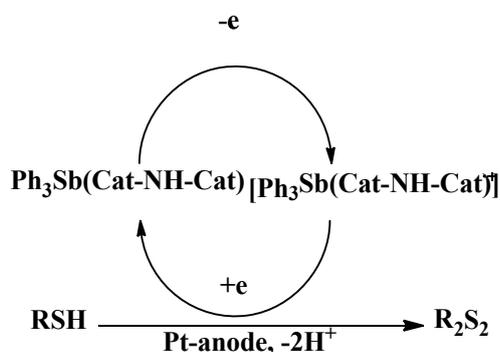
Ключевые слова: комплекс сурьмы (V), гексантиол, циклогексантиол, 4-метокситиофенол, дисульфиды, медиатор перенос электрона, окислительная активация, электролиз.

В последнее время металлорганические соединения достаточно широко применяют для реализации каталитических и медиаторных процессов с участием органических соединений в ходе электролиза. Преимуществами электросинтеза являются мягкие условия протекания химических превращений (25 °С, 1 атм.) и высокая селективность реакций. К достоинствам медиаторных превращений относят цикличность и возможность снижения перенапряжения электрохимического процесса по сравнению с прямым электросинтезом. Наиболее выгодное использование медиатора переноса электрона достигается в случае, если он способен быстро и с высокой степенью регенерироваться на электроде. Эффективность медиатора определяется стабильностью его активированной формы, взаимодействующей с субстратом [1].

В настоящей работе рассмотрен комплекс сурьмы(V) с тридентатным N,N-бис-(2-гидрокси-ди-3,5-трет-бутилфенил)аминовым лигандом ($\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-NH-Cat})$) в качестве медиатора окисления тиолов различного строения (гексантиол I, циклогексантиол II, 4-метокситиофенол III) до дисульфидов, широко применяемых в качестве ускорителей вулканизации, антиоксидантов, пластификаторов, агентов для улучшения свойств топлив и смазочных масел [2].



Ранее была изучена окислительная активация комплекса сурьмы(V) в органических растворителях (CH_3CN , ДМФА, CH_2Cl_2) на стеклоуглеродном электроде [3]. Исследования показали, что комплекс $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-NH-Cat})$ на первой стадии электрохимического одноэлектронного окисления превращается в катион-радикальную форму. Также ранее нами были изучены реакции медиаторного окисления арен- и алкантиолов до дисульфидов с количественным выходом в присутствии трис-о-семихинолятного комплекса хрома (III) [4].



Окислительная активация тиолов (RSH) I-III в CH_2Cl_2 на Pt протекает при потенциалах ($E_{\text{па}}$): I – 2,10 В; II – 1,92 В; III – 1,82 В. В присутствии $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-NH-Cat})$ косвенная активация RSH позволила получить симметричные дисульфиды (R_2S_2), анодные потенциалы которых равны 1,60 В, 1,54 В и 1,72 В соответственно. Такой метод синтеза R_2S_2 является успешной альтернативой каталитическому окислению RSH кислородом воздуха при 354 К в органических растворителях или газообразным хлором (298 К).

При проведении электролиза смеси тиола (I-III) и комплекса сурьмы(V) в CH_2Cl_2 в анаэробных условиях (90 мин) при мольном соотношении $\text{Ph}_3\text{Sb}(\text{Cat-NH-Cat})/\text{RSH} = 1:1$, потенциале окисления медиатора (1,25 В) заметно снижается анодное перенапряжение процесса (ΔE) по сравнению с прямым окислением RSH до симметричных дисульфидов: I – 0,85 В; II – 0,67 В; III – 0,57 В. Степень превращения исследуемых тиолов в R_2S_2 зависит от строения RSH и составляет: I – 58,1 %; II – 64,7 %; III – 62,3 %.

Таким образом, в работе впервые предложен энергоемкий и экологически безопасный метод непрямого синтеза дисульфидов симметричного строения на основе тиолов с применением комплекса сурьмы(V) в качестве медиатора электрохимического процесса.

Список литературы

1. Будникова Ю. Г. Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Монография. М.: ИНФРА-М, 2016. 440 с.
2. Коваль И. В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 776–792.
3. Смолянинов И. В., Поддельский А. И., Берберова Н. Т. // Электрохимия. 2011. Т. 47, № 11. С. 1295–1303.

4. Охлобыстин А. О., Охлобыстина А. В., Шинкарь Е. В. и др. // Доклады Академии наук. 2010. Т. 435, № 3. С. 1–5.

** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-08003 мк.*

УДК 547.812.4

Н. А. Леонова, Ю. Е. Рыжкова, М. Н. Элинсон

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр., 47,
natasch.leonova@yandex.ru*

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ‘ONE-POT’ ТРАНСФОРМАЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ, *N,N'*-ДИМЕТИЛБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ И КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ*

Ключевые слова: электролиз, мультикомпонентный процесс, *N,N'*-диметилбарбитуровая кислота, койевая кислота.

Электрокаталитические и электрохимически индуцированные многокомпонентные реакции являются одним из наиболее интересных способов «идеального синтеза» [1]. Мультикомпонентная стратегия синтеза пересекается с PASE-стратегией (Pot, Atom, Step Economic) [2], которая постулирует сокращение синтетических стадий и операций по выделению, а также предполагает экономию атомов (в идеальном случае все атомы реагентов должны присутствовать в конечном соединении).

Производные барбитуровой кислоты применяются в качестве анестетиков и противосудорожных средств [3, 4], а также противоопухолевых препаратов [5].

Производные койевой кислоты проявляют антибактериальную [6], противовоспалительную [7] и противосудорожную [8] активность.

В настоящем исследовании мы обнаружили новую электрохимически индуцированную мультикомпонентную трансформацию бензальдегидов **1a-i**, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты и койевой кислоты в ранее неизвестные 5-[[3-гид-рокси-6-(гидроксиметил)-4-оксо-4*H*-пиран-2-ил](арил)метил]-1,3-диметилпирими-дин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)трионы **2a-i** с выходом 65–88 % и с эффективностью по току 325–440 % (Схема 1).

Электролиз протекает в спиртах в присутствии NaBr в режиме постоянного тока в бездиафрагменном электролизере, снабженном графитовым анодом и железным катодом (Рисунок 1).