 © 2009 Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского

УДК 541.138.2 : 542.91 : 547.3

# Органический электросинтез с использованием медиаторных систем окисления †

**Ю.Н.Огибин, М.Н.Элинсон, Г.И.Никишин**

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук*
*119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499)135 – 5328*

Рассмотрены и обобщены данные по применению в органическом электросинтезе медиаторных окислительных систем, активируемых под действием электрического тока (анодного или параллельного анодного и катодного). Электрохимическая активация систем такого типа позволяет успешно проводить промотируемые ими процессы в каталитическом варианте и легко их масштабировать. Продемонстрированы преимущества электрохимических процессов, катализируемых медиаторными окислительными системами, с экологической и химической точек зрения. Приведены примеры использования медиаторов органической и неорганической природы для окисления различных классов органических соединений в условиях электролиза.
Библиография — 297 ссылок.

## Оглавление

| | | |
|---|---|---|
| I. | Введение | 99 |
| II. | Общие закономерности действия редокс-медиаторов | 99 |
| III. | Электроокисление с участием медиаторов на основе ионов металлов | 101 |
| IV. | Электроокисление в присутствии галогенид-анионов | 119 |
| V. | Электроокисление с применением других неорганических реагентов | 131 |
| VI. | Электроокисление, катализируемое органическими медиаторами | 136 |
| VII. | Заключение | 146 |

## I. Введение

Применение в органической химии редокс-медиаторов (от лат. mediator — «переносчик») приобрело в настоящее время важное значение в плане разработки новых методов синтеза, более эффективных и экологичных по сравнению с традиционными. Электроокислительные процессы с участием таких реагентов позволяют осуществлять превращения органических соединений при более низких окислительных потенциалах, чем их стандартные потенциалы окисления, в мягких условиях в присутствии каталитических количеств медиатора, регенерирующегося в ходе процесса, а также повышать эффективность и селективность реакции при одновременном снижении энергозатрат. При использовании медиаторов субстрат окисляется в результате взаимодействия с генерированной на электроде окисленной формой медиатора (так называемое «непрямое» электроокисление).

В настоящем обзоре обобщены литературные данные по использованию в органическом синтезе непрямого электрохимического окисления органических соединений, опубликованные в основном за последние 15 лет. Более ранние сведения по этой тематике содержатся в монографиях [1–3] и обзорных статьях [4–8]. Представленный в недавно вышедшей монографии [9] и статьях [10–12] материал недостаточно полно отражает накопленные к настоящему времени сведения, особенно достижения российских химиков-электрооргаников. Цель данного обзора — восполнить этот пробел и продемонстрировать современные тенденции в области применения непрямого электроокисления органических субстратов, катализируемого различными медиаторами и медиаторными системами.

## II. Общие закономерности действия редокс-медиаторов

В последние два десятилетия непрямое электроокисление органических соединений является предметом интенсивных исследований. Интерес к нему во многом обусловлен поиском и разработкой на его основе методов органического синтеза, перспективных для промышленного применения.

**Ю.Н.Огибин**. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИОХ РАН. Телефон: (499)137 – 3842, e-mail: ogibin@ioc.ac.ru
**М.Н.Элинсон**. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (499)137 – 3842, e-mail: elinson@ioc.ac.ru
**Г.И.Никишин**. Член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией того же института. Телефон: (499)135 – 5328, e-mail: nika@ioc.ac.ru
Область научных интересов авторов: органическая химия, органический синтез, электросинтез органических соединений, химия органических свободных радикалов, пероксидов, карбоновых кислот.

**Дата поступления 23 июня 2008 г.**

† Обзор приурочен к 75-летию Института органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук.

Во многих случаях такой процесс характеризуется гораздо более высокими скоростью, селективностью и выходом целевых продуктов по сравнению с прямым электроокислением, когда происходит непосредственный перенос электрона от субстрата на поверхность электрода.

В условиях анодного окисления медиаторы (M) играют роль либо посредников при переносе электронов от органического субстрата (RH) на анод без образования интермедиатов с компонентами реакционной среды (внешнесферное окисление, редокс-катализ), либо реагентов, превращающихся при переносе электрона в окислители (внутрисферное окисление, химический катализ). В последнем случае конечные продукты образуются, например, в результате отрыва электрогенерированными химическими окислителями атомов водорода от субстратов.

Общий механизм промотирования медиаторами процесса анодного окисления органических соединений включает следующие стадии.

1. Электрогенерирование окисленной (активной) формы медиатора ($M_{ox}$).

$$M \longrightarrow M_{ox}.$$

2. Внешнесферное одноэлектронное окисление субстрата активной формой медиатора с регенерированием исходной формы последнего или внутрисферное одноэлектронное окисление субстрата с отрывом атома H.

$$M_{ox} + RH \rightleftharpoons M + RH^{+\bullet}$$

или

$$M_{ox} + RH \rightleftharpoons [M_{ox}\cdot RH] \longrightarrow MH^{+} + R^{\bullet}.$$

3. Депротонирование продукта внешнесферного окисления субстрата (B — основание).

$$RH^{+\bullet} + B \longrightarrow R^{\bullet} + BH^{+}.$$

4. Регенерирование медиатора.

$$MH^{+} + B \longrightarrow M + HB^{+}.$$

5. Образование продуктов окисления.

$$R^{\bullet} \longrightarrow \text{продукты окисления.}$$

Ионы переходных металлов в высоких степенях окисления обычно реагируют с субстратами (например, с аренами и алкиларенами) как внешнесферные окислители. Типичные представители медиаторов — предшественников внутрисферных химических окислителей — анионы галогенводородных, азотной и иодной кислот, а также органические соединения (например, *N*-гидроксифталимид) и нитроксильные радикалы (например, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксил (ТЕМПО)).

Особое место в ряду медиаторов непрямого электроокисления занимают системы на основе пероксида водорода, генерированного из молекулярного кислорода, и ионов переходных металлов (например, ионов меди, ванадия и др.), выступающих в качестве реальных медиаторов. В этом случае в окислении принимает участие катодный ток, который в большинстве процессов прямого и непрямого анодного окисления органических соединений нерационально расходуется на образование водорода за счет восстановления протонов. Электроокисление с участием катодного тока некоторые исследователи называют «катодным окислением»‡. Промотирование непрямого катодного окисления органических субстратов включает следующие реакции:

1. Генерирование пероксида водорода катодным восстановлением молекулярного кислорода.

$$O_2 + 2H^{+} \longrightarrow H_2O_2.$$

2. Гомолитическое разложение электрогенерированного $H_2O_2$ под действием медиатора (иона металла в низшем валентном состоянии $M^{n+}$).

$$H_2O_2 + M^{n+} \longrightarrow HO^{\bullet} + HO^{-} + M^{(n+1)+}.$$

3. Окисление субстрата образующимися гидроксильными радикалами (например, или в результате отрыва атома водорода от субстрата, или в результате присоединения к субстрату в случае ароматических соединений).

$$RH + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

или

$$ArH + HO^{\bullet} \longrightarrow HO\dot{A}rH.$$

4. Превращение радикальных интермедиатов под действием окисленной формы медиатора ($M^{(n+1)+}$) в продукты с регенерированием исходной формы последнего.

$$R^{\bullet}(\text{или } HO\dot{A}rH) + M^{(n+1)+} \longrightarrow \text{продукты окисления} + M^{n+}.$$

Непрямое электроокисление органических субстратов и электрорегенерирование медиаторов могут протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях (при иммобилизации медиатора на поверхности анода или твердых подложек). В обоих случаях использование медиатора приводит к уменьшению перенапряжения электрохимического процесса и повышению его эффективности и селективности. По своей сути медиатор является окислителем, регенерируемым электрохимически, что позволяет применять его не в стехиометрическом, а в каталитическом количестве, и тем самым избавиться от необходимости утилизации отработанных реагентов, представляющих серьезную проблему для окружающей среды.

Существуют два основных варианта проведения электролиза с участием медиаторов — «in-cell»- и «ex-cell»-процессы. В первом случае окисление субстрата электрогенерированной активной формой медиатора осуществляют в одну стадию непосредственно в электролизере, а во втором — в две стадии с использованием отдельного реактора. Варианты проведения процессов непрямого электроокисления, общие принципы действия различных медиаторов и медиаторных систем, а также многие другие аспекты применения таких методик описаны в публикациях [1–12].

Для обеспечения эффективного протекания электрохимического окисления медиаторы и медиаторные системы должны удовлетворять трем основным требованиям, таким как:

1) химическая стабильность окисленной формы медиатора в условиях электролиза (при превращении даже незначительной части $M_{ox}$ в результате побочных реакций в соединения, не способные к электрорегенерированию $M_{ox}$, происходит быстрая утрата каталитической активности медиатора);

‡ См., например, W.Li, T.Nonaka. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 529 (1999).

2) высокая скорость и (по возможности) необратимость переноса электрона от медиатора на электрод и реакции активированной формы медиатора с субстратом (в противном случае потребуется использование электродов с большой поверхностью и увеличится вероятность протекания побочных реакций);

3) хорошая растворимость в электролите при проведении электролиза в однофазной системе.

В большей степени этим требованиям (особенно в отношении первого пункта) отвечают медиаторы неорганической природы. Активированные формы органических медиаторов, которыми обычно являются радикалы или катион-радикалы, часто вступают в необратимые побочные реакции. Самую многочисленную группу неорганических медиаторов электроокисления органических соединений составляют электрохимически регенерируемые соединения и комплексы переходных металлов, содержащие ионы $Ce^{4+}$, $Mn^{3+}$, $Co^{3+}$, $Cr^{6+}$, $V^{5+}$, $Fe^{3+}$, $Pd^{2+}$, $Tl^{3+}$, $Ag^{2+}$, $Os^{8+}$, $Ru^{4+}$ и $Ru^{8+}$. Среди прочих неорганических медиаторов наиболее широко используются соли галогенводородных и гипогалогеновых кислот. Из органических медиаторов с наилучшей стороны зарекомендовали себя триариламины, 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-*N*-оксильные радикалы и бензохиноны, например 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ).

Ниже приведены конкретные примеры использования различных медиаторов в органическом электросинтезе.

## III. Электроокисление с участием медиаторов на основе ионов металлов

### 1. Непрямое электроокисление боковых цепей алкилзамещенных аренов и гетаренов

В последние два десятилетия опубликовано более шестидесяти работ, посвященных методам получения ароматических альдегидов, кетонов и карбоновых кислот путем непрямого анодного окисления алкилзамещенных (гет)аренов с участием ионов металлов в качестве редокс-медиаторов. Детально изучены основные теоретические и практические аспекты таких процессов, на их основе созданы многотоннажные производства замещенных бензальдегидов.[3,9] В то же время полученные результаты лишь частично освещены в обзорах[4–6,11] и монографиях[1–3,7,8].

Из редокс-медиаторов на основе ионов металлов наиболее эффективной в непрямом окислении алкиларенов оказалась медиаторная пара $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ (см.[13–34]). Кроме нее используются также пары $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ (см.[35–61]), $Co^{3+}/Co^{2+}$ (см.[61–63]), $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ (см.[64–66]) и др.[67–72] Процессы, катализируемые медиаторной парой $Ce^{4+}/Ce^{3+}$, протекают в водных растворах серной и метансульфоновой кислот умеренной концентрации (1–2 моль·л$^{-1}$), для других пар применяют более кислые растворы (>4 моль·л$^{-1}$). Из-за ограниченной растворимости ароматических соединений в водных растворах кислот «in-cell»-процесс непрямого электроокисления проводят в двухфазной водно-органической системе; он протекает в основном на границе раздела фаз и лишь в небольшой степени в водной и органической фазах. Для активации этой реакции применяют межфазный катализатор (например, при электросинтезе фенилацетальдегида из этилбензола с участием Mn-медиатора в качестве катализатора использовали гексадецилтриметиламмонийбромид[57]) или ультразвуковое (УЗ) облучение. Так, при окислении ксилолов, катализируемом Mn-медиатором, использование ультразвука позволяет повысить скорость электролиза и выход толуиловых альдегидов.[58]

На выход окисленной формы медиатора по току, а также на селективность превращения исходных субстратов в целевые продукты (химический выход, или выход по веществу) сильно влияет количество аренов, растворенных в водной фазе, так как их олигомеризация и полимеризация на поверхности анода приводит к его пассивации. С целью подавления этих побочных реакций, которые присущи также «ex-cell»-процессам непрямого окисления аренов, был разработан ряд приемов, позволяющих существенно уменьшить содержание аренов в водной фазе или полностью их удалить из электролита. В одностадийном процессе используют органические растворители — дихлорметан, дихлорэтан (ДХЭ), бензол и др.,[16,17,30,37] — а в двухстадийном процессе добавляют активированный уголь либо экстрагируют арены из водной фазы гексаном, дихлорметаном или другим растворителем.[34,37] Так, экстракция позволила повысить эффективность электрорегенерирования $Mn^{3+}$ в «ex-cell»-процессе получения 4-хлорбензальдегида из 4-хлортолуола с 45 до 93–100%.[51]

Общую скорость электрохимического процесса определяет наиболее медленная стадия — окисление алкиларена электрогенерированной активной формой медиатора. Для ускорения этой стадии (и процесса в целом) используют нагревание и более концентрированные водные растворы кислот. Среди алкиларенов, не содержащих других заместителей, кроме алкильных, наиболее легко и селективно окисляется толуол, среди замещенных алкиларенов — алкокситолуолы, за ними следуют ксилолы, алкилтолуолы с высшими первичными, вторичными и третичными алкильными группами, наименее реакционноспособны хлор- и нитрозамещенные алкиларены.[14,22] Окисление алкилтолуолов с высшими первичными и вторичными алкильными группами происходит преимущественно по алкильной группе с образованием ароматических кетонов, например 4-изопропилтолуол превращается в 4-метилацетофенон.[15,29] В табл. 1 приведены примеры непрямого электроокисления различных алкилзамещенных аренов и метилпиридина с участием редокс-медиаторов на основе ионов металлов. Эти реакции позволяют получать целевые продукты с хорошими выходами и селективностью.

### 2. Окисление ароматических ядер

Непрямое анодное и катодное окисление аренов и гетаренов по ароматическому ядру, катализируемое медиаторами на основе ионов металлов, наиболее успешно применяется в синтезе хинонов.[73–92] При получении 1,4-бензохинона из бензола с использованием в качестве медиаторов сульфатов 3d-металлов (марганца, церия, серебра, кобальта, железа и меди) наилучшие результаты показала соль серебра: выход бензохинона по току составил 67% (в 3 раза больше, чем при использовании других сульфатов).[75] Еще более высокий выход бензохинона по току (83–86%) был достигнут при катализе этой реакции перхлоратом серебра в 2–4 М $HClO_4$ при анодной плотности тока 1.3 мА·см$^{-2}$ (табл. 2, пример № 1). Эффективность процесса определяется также анодным потенциалом, оптимальное значение которого 1.18 В (относительно насыщенного каломельного электрода (н.к.э.)). При более высоких анодных потенциалах резко увеличивается расход тока на электролиз воды и снижается выход целевого продукта.

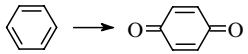
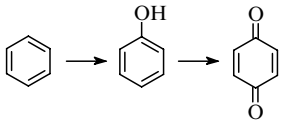
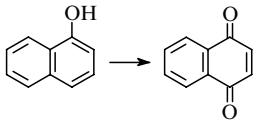
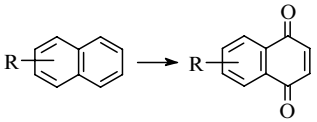
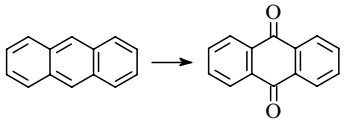
При электросинтезе бензохинона из бензола эффективность процесса может быть существенно повышена, как продемонстрировано в работе[75], за счет участия катодного тока. Использовать катодный ток для получения бензохинона удалось в катализируемом ионами меди непрямом катодном окислении бензола при участии молекулярного

**Таблица 1**. Получение ароматических альдегидов, кетонов и карбоновых кислот непрямым анодным окислением алкилзамещенных аренов и гетаренов с участием медиаторов на основе ионов металлов.

| Реакция | Пример, № | Выход , % | Медиатор | Условия синтеза | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | процесс | электролизер | электролит | |
| $PhMe \longrightarrow PhCHO$ | 1 | 91 (88) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 14, 15 |
| | 2 | 59 – 90 (60 – 70) | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 53, 56, 59 |
| | 3 | 60 (60) | $Co^{3+}/Co^{2+}$ | A | БЭ | AcOH, AcONa [a] | 63 |
| | 4 | 71 | $V^{5+}/V^{4+}$ | A | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 69 |
| $PhMe \longrightarrow PhCH_2OH$ | 5 | 78 | $MoO_4^{2-}/MoO_4^{-}$ | A | БЭ | MeOH, KOH | 71 |
| | 6 | 78 | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 72 |
| $PhEt \longrightarrow PhCH_2CHO$ | 7 | 57 | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, n-$C_{16}H_{33}NMe_3Br$ | 56 |
| $PhCH_2R \longrightarrow PhC(O)R$ (R = Alk) | 8 | 40 (38) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 14, 15 |
| $C_6H_4Me_2 \longrightarrow MeC_6H_4CHO$ (Изомеры: *орто*, *мета*, *пара*) | 9 | 71 (88) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 15 |
| $4\text{-}EtC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}EtC_6H_4CHO + 4\text{-}AcC_6H_4Me$ | 10 | 10 + 70 | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$ | 15 |
| $4\text{-}Bu^tC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}Bu^tC_6H_4CHO$ | 11 | 88 | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 14, 15 |
| | 12 | 84 (63) | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 40 |
| $4\text{-}Pr^iC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}Pr^iC_6H_4CHO + 4\text{-}AcC_6H_4Me$ | 13 | 19 + 53 | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | БЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$ | 15 |
| $4\text{-}MeOC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}MeOC_6H_4CHO$ | 14 | 98 (94) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | A | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 13 |
| | 15 | 71 (89) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 14, 15 |
| | 16 | 89 (83) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 33 |
| | 17 | 98 (92) | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | A | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 13 |
| $XC_6H_4Me \longrightarrow XC_6H_4CHO$ (X = 2-Cl, 4-Cl, 4-Br, 4-F) | 18 | 86 (88) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 14, 15 |
| | 19 | 78 (91) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 30 |
| | 20 | 80 – 90 (60 – 84) | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 47, 50 |
| $4\text{-}BrC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}BrC_6H_4CO_2H$ | 21 | 81 | $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 66 |
| $4\text{-}O_2NC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}O_2NC_6H_4CHO$ | 22 | 40 ( > 90) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 20 |
| $4\text{-}O_2NC_6H_4Me \longrightarrow 4\text{-}O_2NC_6H_4CO_2H$ | 23 | 81 (54) | $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, $Bu_4^nNHSO_4$ | 64 |
| $4\text{-}MeC_5H_4N \longrightarrow 4\text{-}(AcO)_2CHC_5H_4N$ | 24 | 45 – 68 (22 – 34) | $Co^{3+}/Co^{2+}$ | A | БЭ | $Ac_2O$, AcOK | 62 |
| $RC_5H_4N(\rightarrow O) \longrightarrow HO_2CC_5H_4N$ (R = 2-Me, 3-Me, 4-Me) | 25 | 49 – 68 | $Ru^{4+}/Ru^{2+}$ | A | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 68 |

**Примечание**. Здесь и далее приняты следующие обозначения: A — «in-cell»-процесс, B — «ex-cell»-процесс; БЭ — бездиафрагменный электролизер, ДЭ — диафрагменный электролизер; прочерк означает, что данные в оригинальной работе или реферате не указаны; в колонке «выход» приведен химический выход продукта, в скобках — выход по току. [a] В присутствии кислорода.

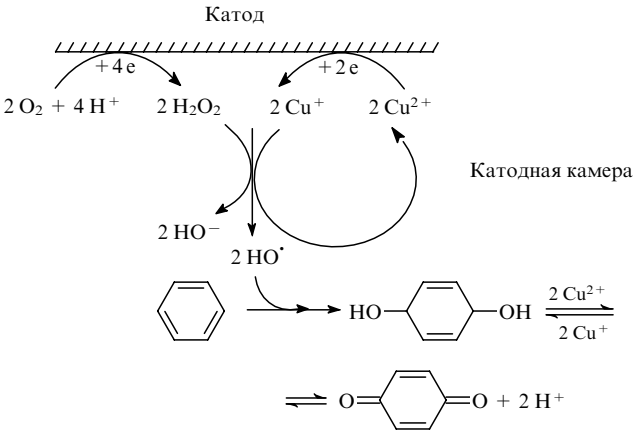
**Таблица 2**. Непрямое анодное окисление аренов по ароматическому ядру, катализируемое медиаторами на основе ионов металлов.

| Реакция | Пример, № | Выход продукта, % | Медиатор | Условия синтеза | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | процесс | электролизер | электролит | |
|  | 1 | > 90 (67 – 86) | $Ag^{2+}/Ag^{+}$ | A | ДЭ | $H_2O$, $H_2SO_4$ или $HClO_4$, PhH | 75 |
| | 2 | > 90 (~ 160) | $Ag^{2+}/Ag^{+}$, $Cu^{2+}/Cu^{+}/O_2$ [a] | A | БЭ | $HClO_4$, $H_2O$ | 75 |
| | 3 | 45 | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, ДХЭ | 84 |
| | 4 | – | $Cu^{2+}/Cu^{+}/O_2$ | A | БЭ | $HClO_4$, $H_2O$ | 87 |
|  | 5 | – | $Cu^{2+}/Cu^{+}/O_2$ [b] | A | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 88 |
|  | 6 | – | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 79 |
|  | 7 | 84 – 98 (85 – 95) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, ДХЭ | 14, 15 |
| | 8 | 93 | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 84 |
| | 9 | 91 (88) | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | B | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$ | 14, 15 |
| | 10 | 31 | $Ru^{4+}/Ru^{3+}$ | A | БЭ | MeCN, $H_2O$, $Bu^n_4NClO_4$ | 80 |
| (R = H, 2-Me, 2-$Bu^t$, 1-$NO_2$) | 11 | 69 (60 – 70) | $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ | A | БЭ | $HClO_4$, MeCN | 81 |
|  | 12 | 98 (152) | $V^{5+}/V^{4+}$, $H_2O_2/O_2$ [c] | A | БЭ | $HClO_4$, $H_2O$ | 76 |
| | 13 | 97 | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 84 |
| | 14 | 95 (89) | $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | БЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$ | 14, 15 |
| | 15 | > 90 (61) | $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | A | ДЭ | $MeSO_3H$, $H_2O$, ДХЭ, ДБС | 78 |
| | 16 | (78) | $Ru^{4+}/Ru^{3+}$ | A | БЭ | MeCN, $H_2O$, $Bu^n_4NClO_4$, KCl | 89 |

[a] Электросинтез с использованием параллельного непрямого анодного и катодного окисления и редокс-пар $Ag^{2+}/Ag^{+}$ и $Cu^{2+}/Cu^{+}$ в качестве анодного и катодного медиаторов; [b] электролиз с использованием катодного тока; [c] электросинтез с использованием параллельного непрямого анодного и катодного окисления и редокс-пар $V^{5+}/V^{4+}$ и $H_2O_2/O_2$ в качестве анодного и катодного медиаторов; ДБС — додецилбензилсульфонат.

кислорода. В этом электрохимическом процессе бензол окисляется под действием гидроксильных радикалов, генерируемых в результате реакций ионов меди(I) с пероксидом водорода, образующимся при взаимодействии $O_2$ с протонами. Таким образом, участие катодного тока сводится к электрорегенерированию ионов $Cu^+$ и к генерированию пероксида водорода (схема 1).

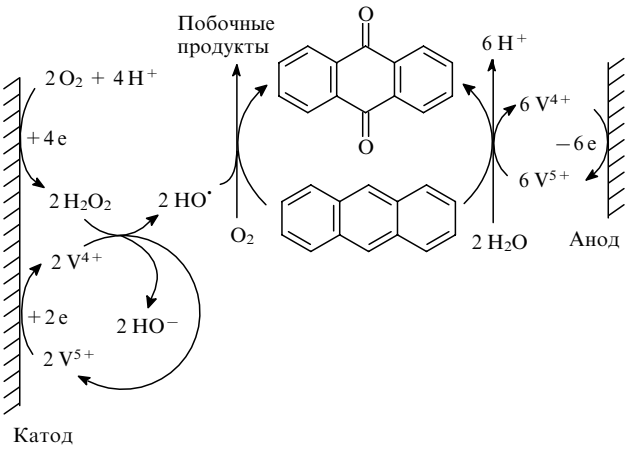
**Схема 1**




Процесс, представленный на схеме 1, проводят с непрерывной экстракцией бензохинона из католита (экстрагент — избыток бензола) при поддержании кислотности среды в интервале pH от 3.5 до 4.6. Выход бензохинона в этом процессе составил 75–89% от теоретического. Сочетание анодного и катодного процессов синтеза бензохинона в одном электролизере, названное авторами «дуэтным электросинтезом» (duet electrosynthesis), почти вдвое повысило выход бензохинона по току (до ~160%) (см. табл. 2, пример № 2).

Вскоре после этого путем параллельного непрямого окисления антрацена в бездиафрагменном электролизере был осуществлен электросинтез антрахинона. В качестве анодных и катодных медиаторов были использованы редокс-пары $V^{5+}/V^{4+}$ и $H_2O_2/O_2$ (схема 2; см. табл. 2, пример № 12).[76]

**Схема 2**

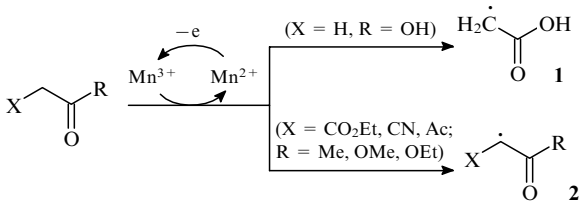



Известные в настоящее время альтернативные методы электросинтеза хинонов основаны исключительно на катализируемом цериевыми, марганцевыми и другими медиаторами непрямом анодном окислении аренов в диафрагменном или бездиафрагменном электролизере в «ex-cell»- и «in-cell»-вариантах (см. табл. 2).

## 3. Окислительное сочетание CH-кислот с алкенами под действием электрогенерируемых ионов марганца и церия

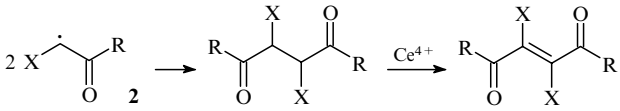
Электрогенерируемый *in situ* триацетат марганца используется для окислительного сочетания уксусной кислоты, эфиров ацетоуксусной, малоновой и цианксусной кислот, 1,3-дикарбонильных соединений и α-нитрокетонов с алкенами, циклоалкенами, арилалкенами и диенами.[93–106] В табл. 3 приведены примеры таких реакций. Разработка данного метода была вызвана потребностью заменить широко используемый традиционный химический способ, требующий расхода двух и более эквивалентов $Mn(OAc)_3$. Этот окислитель можно легко регенерировать *in situ* анодным окислением образующегося $Mn(OAc)_2$ в уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия или калия. Реакция протекает при анодном потенциале ~1 В (отн. н.к.э.).

В данных условиях большинство органических соединений (за исключением фенолов и анилинов) не окисляется непосредственно на аноде. Однако возможно их непрямое окисление в гомогенной среде, катализируемое медиаторной парой $Mn^{3+}/Mn^{2+}$. Например, из уксусной кислоты или активных метиленовых соединений генерируются радикалы **1** или **2**.




Последующие реакции этих радикалов с алкенами, циклоалкенами, арилалкенами и диенами приводят к целевым продуктам (см. табл. 3). Необходимое условие эффективного протекания процесса состоит в том, чтобы скорость химической стадии была близка к скорости электрорегенерирования $Mn^{3+}$. Это достигается проведением электросинтеза при нагревании, обычно при 60–110°C. Тот факт, что процесс протекает как в диафрагменном, так и в бездиафрагменном электролизере примерно с одинаковой эффективностью, свидетельствует о том, что катодного восстановления $Mn(OAc)_3$ практически не происходит. Основные результаты исследований таких реакций обобщены в статье [100] и обзоре [11].

Отметим, что радикалы **2** в отсутствие алкенов рекомбинируются с образованием насыщенных димеров. Последние в результате окислительного дегидрирования под действием электрогенерированных ионов $Ce^{4+}$ превращаются в непредельные димеры (см. табл. 3, пример № 20).[106]




В отличие от $Ce(NO_3)_4$ аммонийнитратный комплекс $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ способен дегидрировать только димерные производные эфира цианксусной кислоты (X = CN, R = OMe).

## 4. Электрохимическая трансформация спиртов, углеводов и алкенов в карбонильные соединения и карбоновые кислоты

Прогресс в развитии электрохимических превращений спиртов, гликолей, углеводов и их производных, а также алкенов в карбонильные соединения и карбоновые кислоты достигнут благодаря эффективному катализу реакций медиаторными

**Таблица 3**. Непрямое электроокислительное сочетание СН-кислот с олефинами с участием медиаторов на основе ионов марганца и церия.

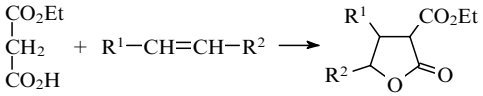
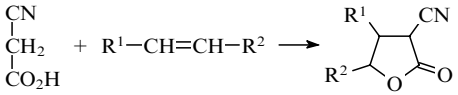
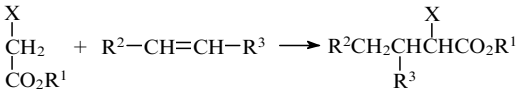
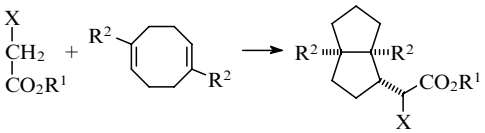
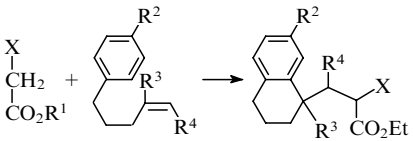
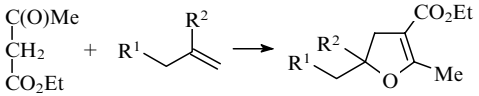
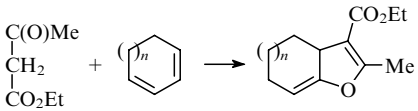
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия [a] | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | $T$, °C | |
| | *Катализатор* — $Mn(OAc)_3$ | | | | | |
|  ($R^1$ = Ph: $R^2$ = H, Ph; $R^1$ – $R^2$ = $(CH_2)_4$) | 1 | 65 – 66 (29 – 72) | БЭ | AcOH, AcONa | 25 | 101 |
|  ($R^1$ = H, Alk; $R^2$ = H, Ph; $R^1$ – $R^2$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 3 – 10)) | 2 | 60 (60) | БЭ | AcOH, AcOK | 60 | 99 |
|  ($X$ = CN, $CO_2R^1$; $R^1$ = Me, Et; $R^2$ = Alk, $R^3$ = H; $R^2$ – $R^3$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 3 – 10)) | 3 | 50 – 60 (50 – 60) | ДЭ | AcOH, $Ac_2O$, AcONa | 95 – 97 | 93, 95, 99 |
|  ($X$ = CN, $CO_2R^1$; $R^1$ = Me, Et; $R^2$ = H, Me) | 4 | 76 – 78 (50 – 51) | ДЭ | AcOH, AcOEt, AcONa | 25 – 60 | 94, 98, 99 |
|  ($X$ = CN, $CO_2R^1$; $R^1$ = Me, Et; $R^2$ = H, Me, F; $R^3$, $R^4$ = H, Me) | 5 | 37 – 79 (24 – 52) | ДЭ | AcOH, AcOEt, AcONa | 50 | 94, 96 |
|  ($R^1$ = Alk; $R^2$ = H, Me) | 6 | (80 – 86) | ДЭ | AcOH, AcOEt, AcONa | 40 | 94 |
|  ($n$ = 1, 3) | 7 | 41 – 43 (27 – 28) | ДЭ | AcOH, AcOEt, AcONa | 40 | 94 |

**Таблица 3** (продолжение).

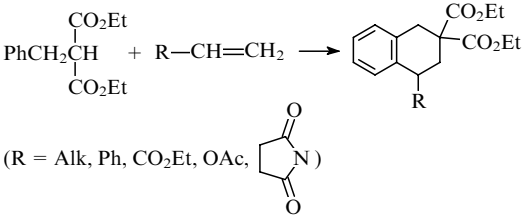
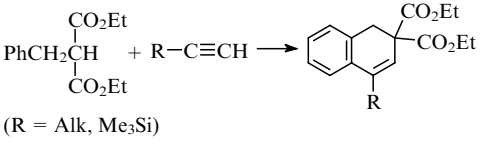
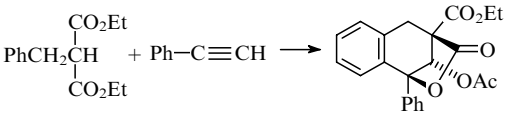
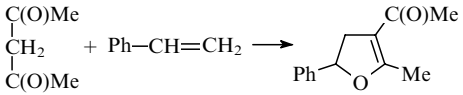
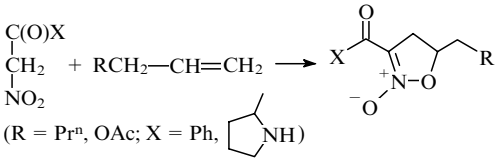
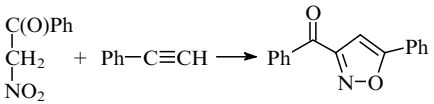
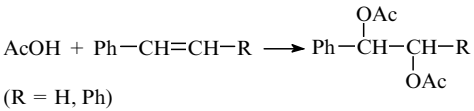
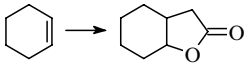
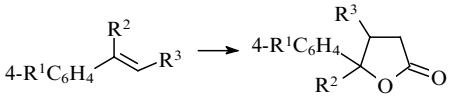
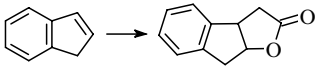
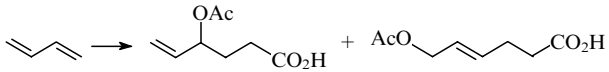
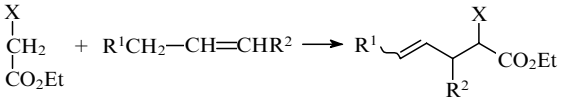
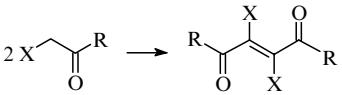
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия [a] | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | *T*, °C | |
| *Катализатор* — $Mn(OAc)_3$ | | | | | | |
|  | 8 | 64 – 68 | ДЭ | AcOH, AcOK | 70 | 98 |
|  | 9 | 70 | ДЭ | AcOH, AcOK | 70 | 98 |
|  | 10 | 77 | ДЭ | AcOH, AcOK | 70 | 98 |
|  | 11 | 40 | БЭ | AcOH, AcOK | 60 | 99 |
|  | 12 | 37 – 59 (32 – 59) | ДЭ | AcOH, $Bu_4^nNBF_4$ | 60 | 100 |
|  | 13 | 49 (49) | ДЭ | AcOH, $Bu_4^nNBF_4$ | 60 | 100 |
|  | 14 | 49 – 60 (26 – 54) | БЭ | AcOH, AcONa | 70 | 101 |

**Таблица 3** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия [a] | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | $T$, °C | |
| *Катализатор* — $Mn(OAc)_3$ | | | | | | |
| AcOH +  | 15 | 50 (22) | БЭ | AcOH, AcONa | 70 | 101 |
| *Катализатор* — $Mn(OAc)_3 - Cu(OAc)_2$ | | | | | | |
| AcOH +  ($R^1$ = H, Cl, Me; $R^2$ = H, Me; $R^3$ = H, Ph, $CO_2Et$, $CH_2OH$) | 16 | > 90 (58 – 80) | ДЭ | AcOH, $Ac_2O$, AcONa | 95 – 97 | 93 |
| AcOH +  | 17 | > 90 (58 – 80) | ДЭ | AcOH, $Ac_2O$, AcONa | 95 – 97 | 93 |
| AcOH +  | 18 | (84) [b] | ДЭ | AcOH, $Ac_2O$, AcOK | 100 | 95 |
|  ($X$ = CN, $CO_2Et$; $R^1$ = Alk, $R^2$ = H; $R^1 - R^2$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 2 – 9)) | 19 | ~ 50 (44 – 48) | ДЭ | AcOH, AcOEt, AcONa | 40 – 60 | 93 |
| *Медиаторная пара* $Ce(NO_3)_4/Ce(NO_3)_3$ | | | | | | |
|  ($X$ = Ac, $CO_2Me$, CN; R = Me, OMe) | 20 | 49 – 84 (48 – 76) | ДЭ | MeCN, $HNO_3$ | – | 106 |

[a] Во всех случаях был пропущен ток в количестве 2.0 – 2.2 F на 1 моль непредельного соединения (F — число Фарадея, имеющее размерность 96500 Кл · моль$^{-1}$) или CH-кислоты (пример № 20);
[b] соотношение продуктов — 3 : 2.

**Таблица 4**. Получение альдегидов, кетонов и карбоновых кислот непрямым анодным окислением спиртов и их аллиловых эфиров в присутствии рутенийсодержащих редокс-систем.

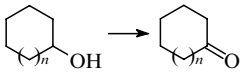
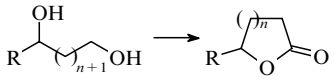
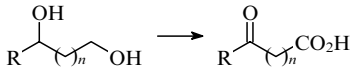
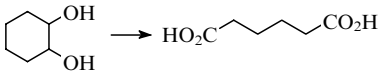
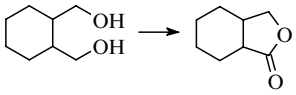
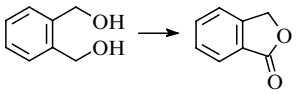
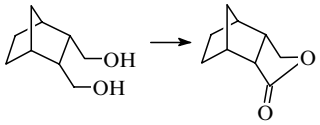
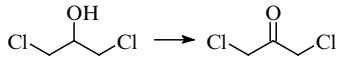
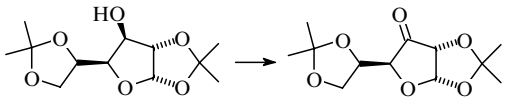
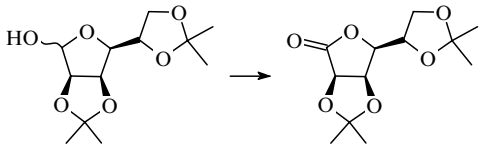
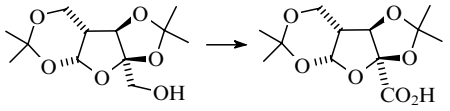
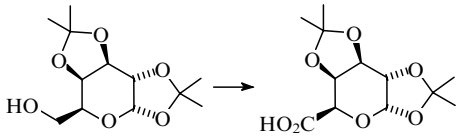
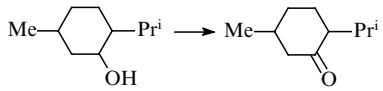
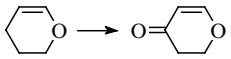
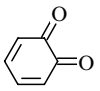
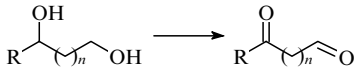
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | электро-лизер | электролит | |
| *Двойная медиаторная система* $RuO_2$ – NaCl [a] | | | | | |
| $RCH_2OH \longrightarrow RCO_2H + RCO_2CH_2R$ (R = Alk) | 1 | 60 – 70 (34 – 46) + + 13 – 16 (7 – 10) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
| $PhCH_2OH \longrightarrow PhCO_2H$ | 2 | 90 (90) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107, 108 |
| $PhCH_2OH \longrightarrow PhCHO$ | 3 | 80 (70) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107, 108 |
| $R^1R^2CHOH \longrightarrow R^1R^2C{=}O$ ($R^1$, $R^2$ = Alk; Alk, Ph) | 4 | 83 – 95 (69 – 79) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  ($n$ = 1, 3, 7) | 5 | 93 – 100 (77 – 83) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 109 |
|  ($n$ = 2, 3) | 6 | 74 – 79 (41 – 63) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  ($n$ > 4) | 7 | 65 – 80 (30 – 56) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  | 8 | 75 (51 – 67) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  | 9 | 79 (54) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  | 10 | 60 (34) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  | 11 | 83 (41) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  | 12 | 98 (98) | ДЭ | $H_2O$, EtOAc | 110 |
| | 13 | 94 (62) | БЭ | $H_2O$, EtOAc | 110 |
| $RCH(OH)CH_2Hal \longrightarrow RC(O)CH_2Hal$ (R = Me, Ph; Hal = Cl, Br) | 14 | 83 – 98 (83 – 98) | ДЭ | $H_2O$, EtOAc | 111 |
| | 15 | 65 – 77 (65 – 77) | БЭ | $H_2O$, EtOAc | 111 |
|  | 16 | 90 (28) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$, $Bu^tOH$ | 107, 112 |
|  | 17 | 92 (57.5) | БЭ | $H_2O$, $Me_2CO$ | 107, 112 |

**Таблица 4** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | |
| *Двойная медиаторная система* $RuO_2$ – NaCl [a] | | | | | |
|  | 18 | 83 (47) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
|  | 19 | 86 (50) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
| RCHO → $RCO_2H$ (R = Alk) | 20 | 80 – 86 (40 – 43) | БЭ | $H_2O$, $CCl_4$ | 107 |
| *Медиаторная система* $RuO_2$ – $Bu^n_4NOH$ – $Bu^n_4NBr$ [b] | | | | | |
| $RCH_2OH$ → RCHO (R = Alk) | 21 | 87 – 92 (35 – 37) | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 113, 114 |
| $R^1R^2CHOH$ → $R^1R^2C{=}O$ ($R^1$, $R^2$ = Alk; Alk, Ph) | 22 | 85 – 94 | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 113, 114 |
|  | 23 | 94 | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 113 |
| *Медиаторная система* $[(bipy)(trpy)Ru(O)]^{2+}$/$[(bipy)(trpy)Ru(OH_2)]^{2+}$ – poly$(RuL_3)^{2+}$ (см.[c]) | | | | | |
| $RCH{=}CHCH_2OBu^n$ → $RCH{=}CHCO_2Bu^n$ (R = H, Me) | 24 | 40 (20 – 27) | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 115 |
|  | 25 | 71 (36 – 47) | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 115 |
| PhOH или $RCH{=}CHCH_2OPh$ →  | 26 | 41 – 47 | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 115 |
|  | 27<br>28 | 47 ($n$ = 0)<br>41 ($n$ = 1) | ДЭ<br>ДЭ | $H_2O$<br>$H_2O$ | 116<br>116 |

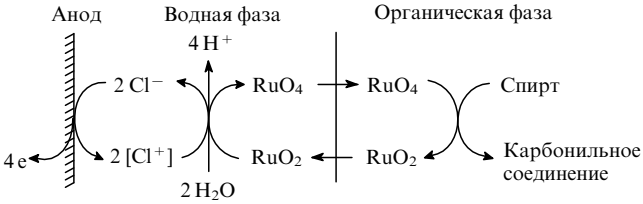
[a] Количество использованного $RuO_2$ — 0.5 – 3 мол.%, pH 4 – 7; [b] 5 мол.% $RuO_2$, pH 10; [c] 5 – 6 мол.% медиатора, pH 8, $[(bipy)(trpy)Ru(O)]^{2+}$ и $[(bipy)(trpy)Ru(OH_2)]^{2+}$ — оксо- и аквакомплексы $Ru^{IV}$ и $Ru^{II}$ соответственно с бипиридиновым (bipy) и терпиридиновым (trpy) лигандами, poly$(RuL_3)^{2+}$ — модифицированный анод, приготовленный полимеризацией на его поверхности *N*-(бипиридилбутил)пиррольного комплекса $Ru^{II}$; эксперименты с этими комплексами проведены при контролируемом потенциале, остальные — при контролируемом токе.

редокс-системами на основе ионов рутения, марганца, церия, хрома и меди. Кроме того, такие процессы осуществлены при участии гидроксидоксида никеля ($Ni^{III}(O)OH$), образующегося и регенерируемого на поверхности Ni-анода в ходе электролиза в щелочной среде и действующего как закрепленный медиатор. Примеры электросинтеза карбонильных соединений и карбоновых кислот с использованием различных медиаторов на основе ионов металлов приведены в табл. 4 – 6.[65, 107 – 133]

В работах[107 – 112] исследовано непрямое электроокисление спиртов, углеводов и их производных в условиях бездиафрагменного электролиза с двойной медиаторной системой $Ru^{VIII}/Ru^{IV}$ – $[Cl^+]/Cl^-$ в двухфазной системе. Последняя состоит из водного раствора NaCl в фосфатном буфере (pH 4) и несмешивающегося с ним органического растворителя (например, $CCl_4$), взятых в объемном соотношении 2 : 1. Данные условия позволяют проводить стадии процесса в разных фазах, исключить контакт субстрата и образующихся продуктов с электродами и тем самым предотвратить нежелательные побочные реакции. Эти условия обеспечивают высокий выход целевого продукта (83 – 94%) при использовании 0.5 – 3 мол.% медиатора по отношению к субстрату. Пример каталитического цикла превращения спиртов в карбонильные соединения с использованием двойной медиаторной системы $RuO_4/RuO_2$ – $[Cl^+]/Cl^-$ в двухфазной водно-органической среде иллюстрирует схема 3.

Аналогичным образом и с сопоставимой эффективностью катализируют непрямое электроокисление спиртов и другие рутениевые медиаторы — $RuCl_3 \cdot (H_2O)_x$, $Ru_3(CO)_{12}$, $RuCl_2(Ph_3P)_3$ и $[Ru_3O(OAc)_6(H_2O)_3]OAc$.[107]

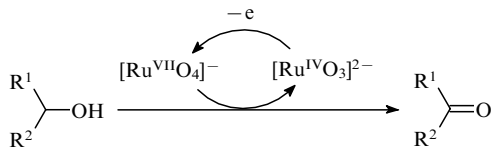
**Схема 3**




Важно отметить, что в условиях окисления алкан-2-олов и вторичных бензиловых спиртов в $CCl_4$ образующиеся метил- и фенилкетоны не подвергаются последующим превращениям: галоформной реакции и хлорированию бензольного кольца. В оптимальных условиях (при pH 7 и при пропускании электричества в количестве 6–7 F) первичные алифатические (в том числе бензиловые) спирты претерпевают более глубокое окисление — до карбоновых (бензойных) кислот. Последние образуются также из соответствующих альдегидов (см. табл. 4, примеры №№ 1, 2 и 20).[107, 178] Строение продуктов окисления диолов зависит от удаленности HO-групп друг от друга (см. табл. 4, примеры №№ 6–11, 27, 28).[107, 116]

Метод непрямого электроокисления алканолов успешно распространен на галогензамещенные спирты и углеводы (см. табл. 4, примеры №№ 12–15).[110, 111] Благодаря простоте выделения целевых продуктов и относительно низким затратам на их получение метод непрямого электроокисления гликолей, углеводов и их производных в карбонильные соединения и карбоновые кислоты имеет весьма существенные преимущества перед стандартными методами окисления, требующими стехиометрических количеств дорогих реагентов.

При проведении электролиза в присутствии Ru-ионов в щелочной среде (например, в водно-ацетонитрильном растворе гидроксида тетрабутиламмония) образуются перрутенатные ионы $[Ru^{VII}O_4]^-$. Под их действием происходит превращение первичных спиртов в альдегиды, вторичных — в кетоны (см. табл. 4, примеры №№ 21–23).[113, 114] В этом случае в электроокислении участвует медиаторная пара $[RuO_4]^-/[RuO_3]^{2-}$:

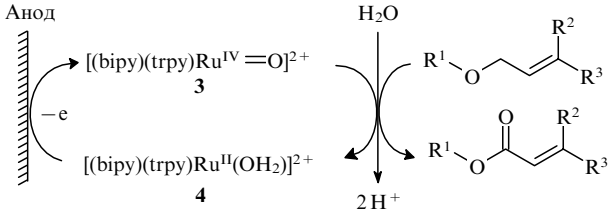



$R^1$, $R^2$ = H, Alk.

Иначе катализируют непрямые электроокислительные превращения спиртов, простых эфиров и фенола ионы оксорутения, стабилизированные пиридиновыми лигандами, например $[(bipy)(trpy)Ru^{IV}O]^{2+}$ (**3**). Окисление субстратов ионами **3** происходит в результате двухэлектронного гидридного переноса и образования быстро окисляющегося на аноде рутениевого аквакомплекса $[(bipy)(trpy)Ru^{II}(OH_2)]^{2+}$ (**4**) ($E_{ox}$ = 0.8 В отн. н.к.э.). Это позволяет использовать медиатор **3** в количестве 5–6.5 мол.% и проводить электролиз в условиях, в которых спирты, простые эфиры и фенол не подвергаются прямому электроокислению. Катализируемое медиаторной парой $[(bipy)(trpy)Ru{=}O]^{2+}/[(bipy)(trpy).Ru(OH_2)]^{2+}$ электрохимическое окисление простых аллиловых эфиров представлено на схеме 4.

С использованием рутениевой редокс-пары **3**/**4** синтезированы бутилакрилат и бутилбут-2-еноат (из аллилбутилового и бут-2-енилбутилового эфиров соответственно), 2,3-дигидропиран-4-он (из дигидро-4*H*-пирана), 1,2-бензохинон

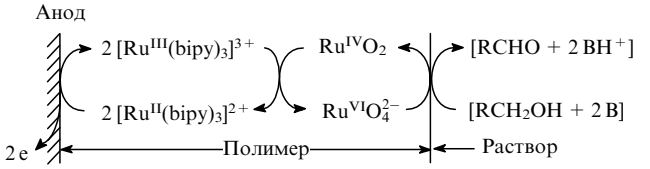
**Схема 4**




(из фенола и аллилфениловых эфиров) и бутан-2(3)-он-1-олы (из бутан-1,2(3)-диолов) (см. табл. 4, примеры №№ 24–26) (см.[115]).

Одно из новых перспективных направлений органического электросинтеза связано с созданием модифицированных электродов с закрепленными на их поверхности редокс-медиаторами, способными непрерывно регенерироваться в процессе электролиза и катализировать окисление органических соединений. К их числу относятся углерод-тканевые электроды, модифицированные полипиррольными пленками с иммобилизованными катионными группами и диспергированными микрочастицами диоксида рутения. Такие микрочастицы оказались удобными и эффективными медиаторами мягкого электроокисления первичных спиртов в альдегиды в водно-органической среде (схема 5).[134–137]

**Схема 5**




Иммобилизованные катионы $[Ru(bipy)_3]^{3+}$ действуют как переносчики электронов при генерировании обладающих более высокой окислительной способностью ионов $RuO_4^{2-}$. Полипиррольные пленки в оптимальных условиях способны выдерживать > 10 000 каталитических циклов без потери активности. Время жизни таких модифицированных электродов определяется скоростью потери ими ионов $RuO_4^{2-}$.

В качестве электродов с закрепленными на поверхности редокс-медаторами, способными непрерывно регенерироваться в процессе электролиза и катализировать электроокисление органических соединений, используют также гидроксидные никелевые аноды.[117–123] На поверхности анода в условиях амперостатического бездиафрагменного электролиза в щелочной водной среде генерируется $Ni^{III}(O)OH$ в виде черной пленки. Гидроксидоксид никеля действует как электрогенерируемый окислитель органических субстратов, превращая первичные спирты и альдегиды в карбоновые кислоты, вторичные спирты — в кетоны, γ-бутиролактон и циклоалкан-1,2-диолы — в дикарбоновые кислоты, γ-замещенные лактоны — в соответствующие кетокарбоновые кислоты, гидроксизамещенные стероиды — в кетостероиды и стероидные карбоновые кислоты (см. табл. 5).

Электрохимические реакции окисления стероидных спиртов селективны,[117, 118] реакционная способность гидроксильных групп уменьшается в ряду: 3β-OH ≈ 3α-OH > 17β-OH ≫ 20β-OH > 11β-OH. Столь существенное различие в реакционной способности OH-групп авторы объясняют тем, что гидроксильные группы в положениях 11β, 17β и 20β находятся на стороне стероидной молекулы, пространственно более затрудненной и менее благоприятной для адсорбции на аноде и для взаимодействия с $Ni^{III}(O)OH$. Специфичность электрогенерируемого $Ni^{III}(O)OH$-медиа-

**Таблица 5**. Получение альдегидов, кетонов и карбоновых кислот непрямым окислением спиртов, лактонов и альдегидов на гидроксидном никелевом аноде.

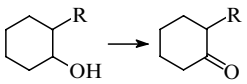
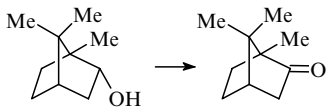
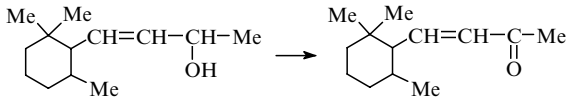
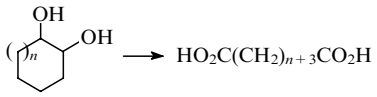
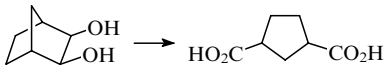
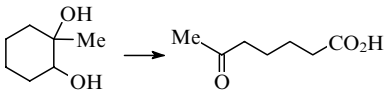
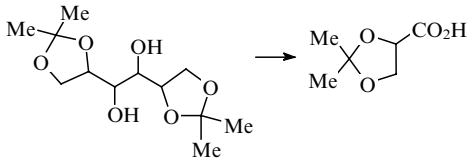
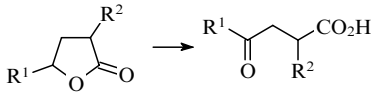
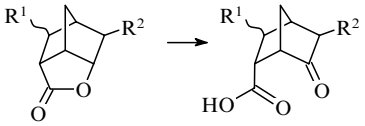
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Ссылки |
|---|---|---|---|
| *Однофазная система* [a] | | | |
| $RCH_2OH \longrightarrow RCO_2H$ (R = Alk) | 1 | 67 – 92 (7 – 37) | 117, 118 |
| $RCH_2OH \longrightarrow RCO_2H$ (R = Ar, фурил) | 2 | 79 – 86 (30 – 46) | 117, 118 |
| $R^1CH(OH)R^2 \longrightarrow R^1C(O)R^2$ ($R^1$, $R^2$ = Alk) | 3 | 73 – 76 (5 – 9) | 117, 118 |
| $ArCH(OH)R \longrightarrow ArCO_2H$ | 4 | 90 (48) | 117, 118 |
|  (R = H, Et) | 5 | 72 – 80 (6 – 53) | 117, 118 |
|  | 6 | 72 – 81 (11 – 12) | 117, 118 |
| $RCH{=}CHCH_2OH \longrightarrow RCH{=}CHCO_2H$ (R = Alk, Ph) | 7 | 90 – 96 | 119 |
| $RCH{=}CH(CH_2)_nCH_2OH \longrightarrow RCH{=}CH(CH_2)_nCO_2H$ ($n$ = 0, R = Alk; $n$ = 1, R = $HO(CH_2)_3$) | 8 | 68 – 82 (7 – 16.5) | 117, 118 |
| $RC{\equiv}C(CH_2)_nCH_2OH \longrightarrow RC{\equiv}C(CH_2)_nCO_2H$ ($n$ = 0: R = H, $HOCH_2$; $n$ = 1, R = H) | 9 | 28 – 51 (10 – 20) | 117, 118 |
|  | 10 | 59 (40) | 117, 118 |
| $HOCH_2(CH_2)_nCH_2OH \longrightarrow HO_2C(CH_2)_nCO_2H$ ($n$ = 4, 8) | 11 | 77 – 85 (24 – 38) | 118 |
|  ($n$ = 1, 2, 3, 7) | 12 | 74 – 84 (74 – 84) | 120 |
|  | 13 | 72 (11) | 120 |
|  | 14 | 70 (37) | 120 |
| $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \longrightarrow HO_2CC{\equiv}CCO_2H$ | 15 | 55 (39) | 117, 118 |
|  | 16 | 70 (18) | 120 |
| Стероидные 3α- и 3β-спирты ⟶ 3α- и 3β-кетостероиды | 17 | 28 – 78 (1 – 5) | 117, 118 |
|  ($R^1$ = H, Me, Ph; $R^2$ = H, All, $CH_2OMe$) | 18 | 92 – 97 (46 – 64) | 121 |

**Таблица 5** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Ссылки |
|---|---|---|---|
| *Однофазная система* [a] | | | |
|  | 19 | 71 – 96 | 121 |
| $RCHO \longrightarrow RCO_2H$ (R = Alk, Ar, Alkenyl, cyclo-$C_6H_{11}$) | 20 | 57 – 98 | 118 |
| *Двухфазная система* [b] | | | |
| $RCH_2OH \longrightarrow RCHO + RCO_2H$ [c] | 21 | 32 – 67 (15 – 40) | 122 |
| $ArCH_2OH \longrightarrow ArCHO$ | 22 | 83 – 86 (43 – 50) | 122 |
| $RCH{=}CHCH_2OH \longrightarrow RCH{=}CHCHO$ | 23 | 36 – 70 (22 – 50) | 122 |
| $Me_2C{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{Me}{\vert}}{C}{=}CHCH_2OH \longrightarrow Me_2C{=}CH(CH_2)_2\underset{\underset{Me}{\vert}}{C}{=}CHCHO$ | 24 | 86 (52) | 122 |
| $PhCH{=}CHCH_2OH \longrightarrow PhCH{=}CHCHO$ | 25 | 75 (60) | 122 |
| $Bu^nOH \longrightarrow Pr^nCO_2H$ [d] | 26 | (166) | 123 |

**Примечание**. Процесс проводили в бездиафрагменном электролизере при комнатной температуре. [a] Раствор NaOH, KOH или $K_2CO_3$ в $H_2O$ или водн. $Bu^tOH$; [b] водн. $K_2CO_3$ – петролейный эфир; [c] добавлена додекановая кислота, соотношение продуктов — (1.5 – 23) : 1; [d] использовано параллельное непрямое анодное и катодное окисление, медиаторы: Ni(O)OH, генерируемый электроокислением Ni-анода в щелочной среде, и система $H_2O_2/O_2$.

тора как окислителя также проявилась в инертности к простым эфирам, связи C=C и ароматического ядра.

Непрямое окисление спиртов на гидроксидном никелевом аноде проводят в условиях бездиафрагменного амперостатического электролиза в щелочной среде при pH 10 – 14. Используют либо одно-, либо двухфазную систему и ток низкой плотности, не превышающей 0.5 $мА \cdot см^{-2}$. При более высокой плотности тока резко снижается выход целевых продуктов по току из-за конкурентного процесса электролиза воды.

Скоростьопределяющей стадией непрямого анодного окисления спиртов в присутствии Ni(O)OH является генерирование радикалов в результате отщепления гидроксидоксидом никеля атома H от адсорбированного спирта. Последующее окисление радикалов на аноде или под действием $Ni^{III}(O)OH$ приводит к образованию конечных продуктов — альдегидов, кетонов и карбоновых кислот:

$$Ni(OH)_2 \xrightarrow[-e]{} Ni(O)OH + H^+,$$

$$R^1CH(OH)R^2 + Ni(O)OH \rightleftharpoons [Ni(O)OH \cdot R^1CH(OH)R^2]_{ads},$$

$$[Ni(O)OH \cdot R^1CH(OH)R^2]_{ads} \longrightarrow [R^1\dot{C}(OH)R^2] + Ni(OH)_2,$$

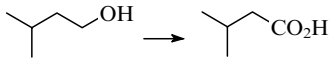
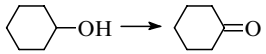
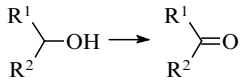
$$[R^1\dot{C}(OH)R^2] \xrightarrow[-H^+]{} R^1C(O)R^2 \xrightarrow{(R^2 = H)} R^1CO_2H.$$

Удлинение углеводородной цепи и увеличение молекулярной массы спиртов снижают их адсорбируемость на аноде. Это существенно замедляет процесс, поэтому электроокисление спиртов, содержащих шесть и более атомов углерода, проводят при нагревании. «Тормозящий» эффект оказывают также заместители, пространственно экранирующие гидроксильную группу. По этой причине первичные спирты окисляются легче, чем вторичные, а алканолы нормального строения и незамещенные циклоалканолы — легче, чем их 2-алкилзамещенные аналоги. Так, гексан-1-ол, октан-1-ол, декан-1,10-диол и циклогексанол окисляются в 1.5, 3, 5 и 10 раз быстрее, чем гексан-3-ол, 2-этилоктан-1-ол, декан-1-ол и 2-этилциклогексанол соответственно. В 2-этилгексан-1,6-диоле окисление менее экранированной гидроксильной группы в положении 6 происходит в 3 раза быстрее, чем OH-группы в положении 1. В еще большей степени влияние экранирующего эффекта заместителей проявилось при синтезе из α-метил-D-глюкозида, глюкозы и сахарозы соответствующих гидроксиальдегидов, которые получаются в результате селективного окисления первичных гидроксильных групп в присутствии вторичных.[117]

В условиях анодного окисления спиртов на гидроксидном никелевом аноде в двухфазной системе $K_2CO_3$ (водн.) – петролейный эфир бензиловые и аллиловые спирты селективно окисляются в альдегиды. В случае первичных алканолов можно направить процесс на преимущественное образование альдегидов путем их экстракции в ходе электролиза в неполярную органическую фазу, что предотвращает дальнейшее окисление до карбоновых кислот (см. табл. 5, примеры №№ 21 – 25).[122] Окисление липофильных спиртов более эффективно протекает в присутствии додекановой кислоты, способствующей межфазному переносу спиртов из раствора к аноду и отводу с его поверхности продуктов окисления.

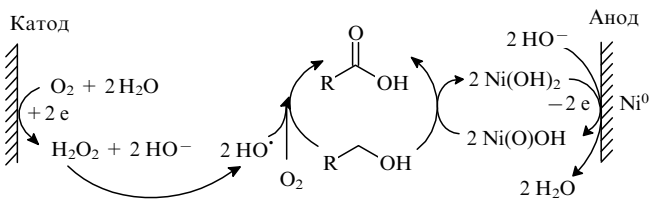
Эффективность электрохимического превращения спиртов в соответствующие карбоновые кислоты существенно повышается благодаря использованию катодного тока. Так, при бездиафрагменном параллельном анодном и катодном окислении *н*-бутанола с использованием Ni(O)OH и $H_2O_2$, электрогенерируемых в щелочной среде в присутствии кислорода, выход масляной кислоты по току повышается от 80 до 166%.[123] На схеме 6 представлены реакции, протекающие в такой электрохимической системе.

**Таблица 6**. Получение альдегидов, кетонов и карбоновых кислот непрямым анодным окислением спиртов, углеводов и их производных в присутствии редокс-систем на основе ионов металлов.

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | процесс | электролизер | электролит | |
| $MeCH(OH)CO_2Et \longrightarrow MeC(O)CO_2Et$ | 1 | > 78 | $Mn^{III}/Mn^{II}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 124 |
| $HOCH_2CH(OH)CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH(OH)CHO$ | 2 | 91 ( > 90) | $Mn^{III}/Mn^{II}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 125 |
| $Bu^nOH \longrightarrow Pr^nCHO$ | 3 | – | $Mn^{III}/Mn^{II}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 126 |
| $RCH{=}CHCH_2OH \longrightarrow RCH{=}CHCHO$ (R = Alk, Ph) | 4 | 73 – 100 | $MnO_2$ или $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, гексан | 127, 128 |
| $PhCH_2OH \longrightarrow PhCHO$ | 5 | 78 | $MnO_2$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, гексан | 127 |
| $PhCH(OH)R \longrightarrow PhC(O)R$ (R = Alk, $CH_2CO_2Et$) | 6 | 76 – 100 | $MnO_2$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, гексан | 127 |
|  | 7 | > 95 | $Cr^{VI}/Cr^{III}$ | – | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ [a] | 129 |
|  | 8 | (72) | $Cr^{VI}/Cr^{III}$ | B | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 130 |
| $ROCH_2Ar \longrightarrow ROH + ArCHO$ | 9 | 77 – 91 | $Mn^{III}/Mn^{II}$ | A | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, $CCl_4$ | 131 |
| (R = Alk) | 10 | – | См.[b] | A | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ [a] | 65 |
| Альдопентозы, кетогексозы $\longrightarrow$ 2-озулозы | 11 | 48 – 55 | $Cu^{II}/Cu^{I}$ | A | БЭ | MeOH, $H_2O$, AcOH | 132 |
| $4\text{-}XC_6H_4CH_2OH \longrightarrow 4\text{-}XC_6H_4CHO$ (X = H, Me, MeO, Cl) | 12 | 65 – 98 | $Pd(OAc)_2$ – бензохинон | A | ДЭ | ДМФА, $Bu^n_4NBF_4$ | 133 |
|  | | | | | | | |
| ($R^1$ = Alk, Ar; $R^2$ = H, Me, PhC(O), $HOCH_2$, Ph; | 13 | 58 – 100 | $Pd(OAc)_2$ – бензохинон | A | ДЭ | ДМФА, $Bu^n_4NBF_4$ | 133 |
| $R^1 - R^2 = (CH_2)_6$) | 14 | 29 | $Pd(OAc)_2$ – бензохинон | A | ДЭ | ДМФА, $Bu^n_4NBF_4$ | 133 |
| $PhCH{=}CHCH_2OH \longrightarrow PhCH{=}CHCHO$ | 15 | 64 | $Pd(OAc)_2$ – бензохинон | A | ДЭ | ДМФА, $Bu^n_4NBF_4$ | 133 |

[a] В качестве межфазного катализатора использовали гидросульфат или перхлорат тетрабутиламмония; [b] двойная медиаторная система на основе ионов хрома(III) и серебра(I).

**Схема 6**




В качестве медиаторов электроокисления спиртов и их производных были успешно использованы редокс-системы на основе ионов марганца, церия, хрома и меди, а также ионов палладия в сочетании с бензохиноном.[65, 124–132] С участием этих медиаторов разработаны следующие процессы:

1) электрокаталитический вариант синтеза из альдопентоз и кетогексоз (D-ксилозы, D-арабинозы, D-рибозы и др.) 2-озулоз — полупродуктов при получении L-аскорбиновой кислоты и родственных соединений (медиатор — ионы меди) (см. табл. 6, пример № 11);[132]

2) общий электрохимический метод селективного окисления первичных и вторичных спиртов в карбонильные соединения в анаэробных условиях (медиатор — система $Pd(OAc)_2$ – бензохинон), который исключает промежуточное образование $H_2O_2$, инициирующего протекание побочных реакций с участием продуктов (см. табл. 6, примеры №№ 12–15).[133]

Другие примеры непрямого анодного окисления спиртов и их производных, катализируемого редокс-системами на основе ионов марганца, церия, хрома и меди, приведены в табл. 6.

## 5. Электроокислительные превращения алкенов и алкинов

Непрямое электроокисление алкенов и алкинов наиболее эффективно катализируют медиаторы на основе соединений палладия,[138–147] рутения,[148–152] серебра,[153, 154] осмия,[155–158] хрома[159, 160] и некоторых других металлов.[161–168] В результате катализируемых такими медиаторами электрохимических реакций Вакера, эпоксидирования, аллильного окисления, аллильного и винильного замещения, α,β-дигидроксилирования, гидрокарбометоксилирования, окислительного расщепления двойной связи алкены превращаются в карбонильные соединения, эпоксиды, эфиры моно- и дикарбоновых кислот и диолы (табл. 7). Катализируемое $Pd(PPh_3)_2(OAc)_2$ и $PdCl_2$ электрохимическое моно- и дикарбоксиметоксилирование алкинов приводит к алк-2-еновым кислотам и эфирам ацетиленкарбоновых и алк-2-ендиовых кислот. Некоторые примеры этих реакций рассмотрены в обзоре[11], и мы приводим их в качестве иллюстрации электрохимических вариантов реакций, широко применяющихся в органическом синтезе.

За последние годы разработан ряд новых препаративных методов электроокислительной трансформации алкенов и алкинов, альтернативных традиционным способам или не имеющих соответствующих химических аналогий.

1. Электрохимический вариант винилирования аренов по типу реакции Хека (медиатор — система $Pd^{II}$ – бензохинон), позволивший расширить область применения этой реакции за счет активации связей C–H аренов и сделать ее экологически более приемлемой (см. табл. 7, пример № 22).[138]

Наиболее успешный из разработанных подходов заключается в использовании аренов с заместителем, выполняющим роль лиганда для дополнительной координации с ионами $Pd^{II}$. Последние за счет внутримолекулярного взаимодействия активируют связи C–H в *орто*-положении арена, способствуя его быстрому винилированию активированным алкеном. В целом этот процесс иллюстрирует схема 7. В качестве примера приведено электроокислительное винилирование *N*-(3-толил)ацетамида (**5**) бутилакрилатом ($R = CO_2Bu^n$) и стиролом (R = Ph) с образованием 2-винилзамещенных *N*-ацетил-1,5-толуидинов **6**.

2. Катализируемое двойной медиаторной системой, содержащей Pd-комплекс и трис(4-бромфенил)амин, непрямое электрохимическое окисление алкенов (схема 8).[146]

**Схема 7**

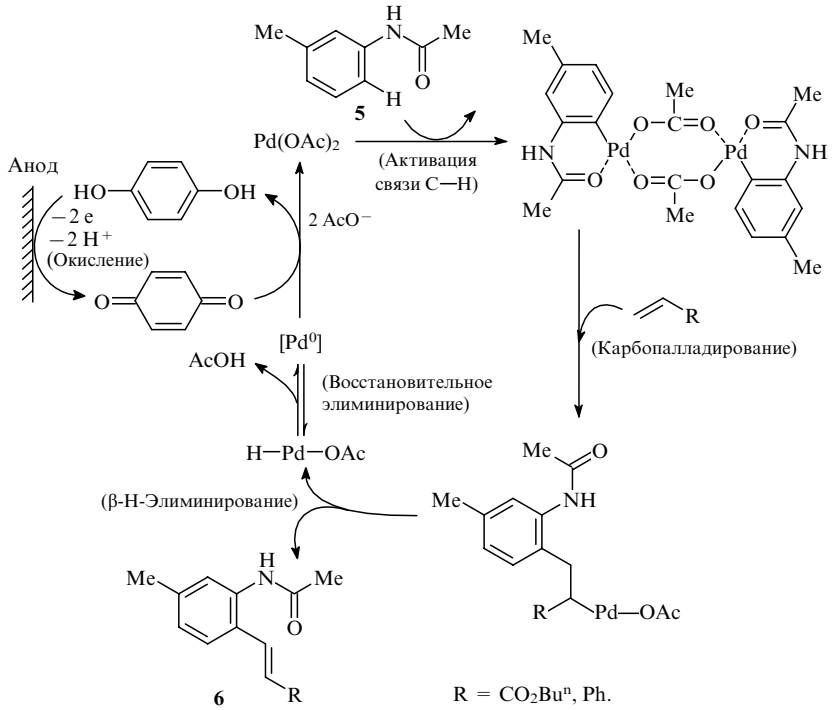


**Таблица 7**. Электроокислительные превращения алкенов и алкинов, катализируемые соединениями металлов и селена, а также медиаторными системами на их основе (реакции проводили в контролируемом по току режиме).

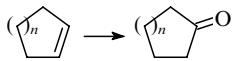
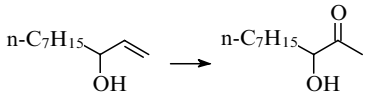
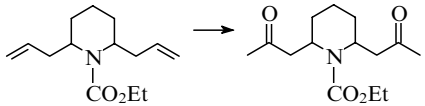
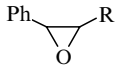
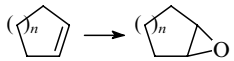
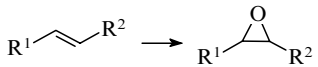
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор [a] | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Окисление алкенов в кетоны (электролит — $Et_4NBF_4$ или $Et_4NOTs$)* | | | | | | |
| $RCH{=}CH_2 \longrightarrow RC(O)Me$ | 1 | 56 – 79 (48 – 59) | $Pd(OAc)_2$ (2) – бензохинон (20) | ДЭ | $MeCN$, $H_2O$ | 139, 144 |
| (R = Alk, Ph; | 2 | 90 (60 – 90) | $Pd(OAc)_2$ (2) – $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$ (5) | БЭ | $MeCN$, $H_2O$ | 146 |
| R = $PhCH_2$, cyclo-Alk) | 3 | 57 – 85 | $Pd(OAc)_2$ (2) – $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$ (5) | БЭ | $MeCN$, $H_2O$ | 146 |
|  | 4 | 75 – 83 (62 – 96) | $Pd(OAc)_2$ (2) – бензохинон (20) | ДЭ | $MeCN$, $H_2O$ | 139, 144 |
| ($n$ = 1, 2) | | | | | | |
|  | 5 | 70 (46 – 70) | $Pd(OAc)_2$ (2) – $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$ (5) | БЭ | $MeCN$, $H_2O$ | 146 |
|  | 6 | 74 (47 – 72) | $Pd(OAc)_2$ (2) – $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$ (5) | БЭ | $MeCN$, $H_2O$ | 146 |
| *Эпоксидирование алкенов* | | | | | | |
| $PhCH{=}CH{-}R \longrightarrow$  + PhCHO | 7 | 18 – 25 | $[Ru(O)(H_2O)_3Cl_2]^+/[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$ (1) | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 150 |
| (R = H, Ph) | | 15 – 20 | | | | |
|  | 8 | 48 – 52 | $[Ru(O)(H_2O)_3Cl_2]^+/[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$ (1) | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 150 |
| ($n$ = 2, 4) | | | | | | |
|  | | | | | | |
| ($R^1$ = H: $R^2$ = Me, Et; $R^1$ = $R^2$ = Me; | 9 | 80 – 95 (80 – 95) | $[Ag^I(Py)_2]^+$ | ДЭ | $H_2O$, AcOH, $CF_3CO_2H$ | 153 |
| $R^1$ = H, $R^2$ = $C_nH_{2n+1}$ ($n$ = 3 – 12); | 10 | > 90 (27 – 72) | $[Ag^I(Py)_2]^+$ | ДЭ | $H_2O$, AcOH, $CF_3CO_2H$ | 153 |
| $R^1$ = Me, $R^2$ = $C_nH_{2n+1}$ ($n$ = 2 – 5)) | 11 | > 90 (82) | $[Ag^I(Py)_2]^+$ | ДЭ | $H_2O$, AcOH, $CF_3CO_2H$ | 153 |
| $RCH{=}CH_2 \longrightarrow$ | 12 | 80 – 87 (21 – 24) | $AgOAc(bipy)_2$ (1 – 5) | ДЭ | $MeCN$, $H_2O$, $H_2SO_4$ | 154 |
| (R = Alk) | | | | | | |

**Таблица 7** (продолжение).

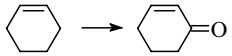
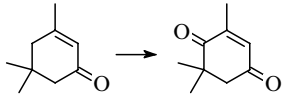
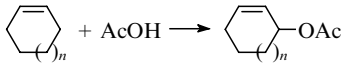
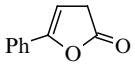
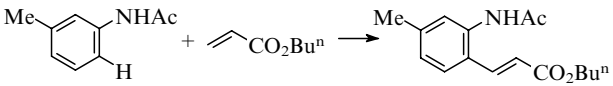
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор [a] | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| | | | *Эпоксидирование алкенов* | | | |
| Эфиры алкеновых и алкендиовых кислот ⟶ ⟶ Эфиры эпоксиалкановых и эпоксиалкандиовых кислот | 13 | 80 – 87 (21 – 24) | $AgOAc(bipy)_2$ (1 – 5) | ДЭ | $MeCN$, $H_2O$, $H_2SO_4$ | 154 |
| $HO_2C$–$CH$=$CH$–$CO_2H$ + $H_2O_2$ + $O_2$ ⟶ $HO_2C$–$CH$(O)$CH$–$CO_2H$ | 14 | – | $VO(acac)_2$ | – | – | 161 |
| | | | *Аллильное окисление алкенов* (pH 6.8 – 8.0) | | | |
| $ArCH_2CH$=$CH_2$ ⟶ $ArC(O)CH$=$CH_2$ | 15 | 65 | $[(bipy)(trpy)Ru(O)]^{2+}$ / $[(bipy)(trpy)Ru(OH_2)]^{2+}$ (5 – 6) [b] | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 148 |
|  | 16 | 47 | $[(bipy)(trpy)Ru(O)]^{2+}$ / $[(bipy)(trpy)Ru(OH_2)]^{2+}$ (5 – 6) [b] | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 148 |
|  | 17 | 14 | $[(bipy)(trpy)Ru(O)]^{2+}$ / $[(bipy)(trpy)Ru(OH_2)]^{2+}$ (5 – 6) [b] | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$ | 148 |
| | | | *Аллильное и винильное замещение алкенов* | | | |
| R–$CH$=$CH_2$ + AcOH ⟶ R–$CH$(OAc)–$CH$=$CH_2$ + R–$CH_2$–$CH$=$CH_2$(OAc) (R = Alk, cyclo-$C_6H_{11}$, Ph) | 18 | 64 – 91 | $Pd(OAc)_2$ (5) – $Cu(OAc)_2$ (10) | ДЭ | AcOH, MeCN | 147 |
|  ($n$ = 1, 2) | 19 | 29 – 72 | $Pd(OAc)_2$ (5) – $Cu(OAc)_2$ (10) | ДЭ | AcOH, MeCN | 147 |
| Ph–$CH_2$–$CH$=$CH$–$CO_2Me$ + ROH ⟶ Ph–$CH$(OR)–$CH$=$CH$–$CO_2Me$ (R = Me, Et, $Pr^i$, Ac) | 20 | 40 – 62 | $(PhSe)_2$ (10) – $Et_4NBr$ (100) | БЭ | ROH, $H_2SO_4$ | 166 |
| Ph–$CH_2$–$CH$=$CH$–$CO_2H$ ⟶  | 21 | – | $(PhSe)_2$ (10) – $Et_4NBr$ (100) | БЭ | MeCN, $H_2SO_4$ | 166 |
|  | 22 | 84 | $Pd(OAc)_2$ – бензохинон | ДЭ | AcOH, $Bu^n_4NBF_4$ | 138 |

**Таблица 7** (продолжение).

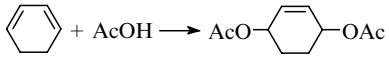
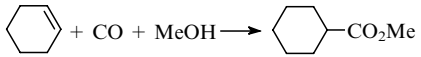
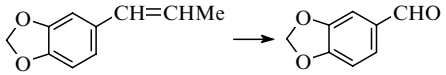
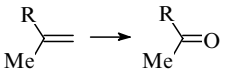
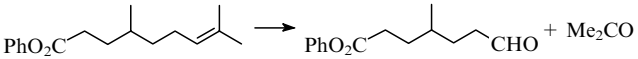
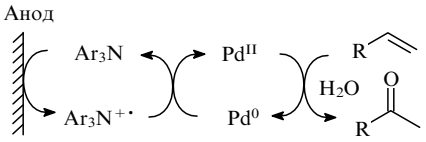
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор [a] | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Превращение алкенов в α,β-диацетаты и α,β-диолы* | | | | | | |
| $PhCH{=}CHR \longrightarrow PhCH(OAc)CH(OAc)R$ (R = H, Ph) | 23 | 49 – 60 (22 – 26) | $Mn(OAc)_2$ (10) | БЭ | AcOH | 101 |
|  | 24 | – | $Pd(OAc)_2$ (0.5 – 3) – бензохинон (3 – 15) | ДЭ | AcOH | 140 |
| $R^1CH{=}CR^2R^3 + H_2O \longrightarrow R^1CH(OH)CR^2(OH)R^3$ ($R^1$ = Alk, Bn, Ph, 2-нафтил, $BnO_2C$, $PhO_2CCH_2$; $R^2$ = H, Me, $EtO_2C$, Ph; $R^3$ = H, Me) | 25 | 88 – 94 (88 – 94) | $OsO_4$ (1.6) – БДХФ – $K_3Fe(CN)_6$ (40) | ДЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$, $K_2CO_3$ | 155 |
| | 26 | 75 – 97 (64 – 83) | $K_2OsO_2(OH)_4$ (0.2) – БДХФ (1) – $K_3Fe(CN)_6$ (1) | БЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$, $K_2CO_3$ | 156 |
| | 27 | 84 – 99 (33 – 39) | $K_2OsO_2(OH)_4$ (0.2) – БДХФ (1) – $I_2$ (1) | БЭ | $H_2O$, $Bu^tOH$, $K_2CO_3$ | 157 |
| *Гидрокарбометоксилирование алкенов* | | | | | | |
| $RCH{=}CH_2 + CO + MeOH \longrightarrow RCHMeCO_2Me + RCH_2CH_2CO_2Me$ ($R = C_nH_{2n+1}$ ($n$ = 6 – 10)) | 28 | 69 – 72<br>23 – 24 | $PdCl_2$ (10) | ДЭ | MeOH | 141 |
|  | 29 | 50 | $PdCl_2$ (10) | ДЭ | MeOH | 141 |
| $PhCH{=}CH_2 + CO + MeOH \longrightarrow PhCHMeCO_2Me + Ph(CH_2)_2CO_2Me$ | 30 | 56<br>19 | $PdCl_2$ (10) | ДЭ | MeOH | 141 |
| *Превращение алкинов в алк-2-еновые кислоты и эфиры ацетиленкарбоновых и алк-2-ендиовых и кислот* | | | | | | |
| $RC{\equiv}CH + CO + MeOH \longrightarrow RC(CO_2Me){=}CCO_2Me$ ($R = C_nH_{2n+1}$ ($n$ = 5 – 12)) | 31 | 25 – 93 | $PdCl_2$ (10) | ДЭ | MeOH | 142 |
| $R^1{-}C{\equiv}C{-}R^2 + CO + MeOH \longrightarrow MeO_2CC(R^1){=}C(R^2)CO_2Me$ ($R^1$, $R^2$ = Alk, Me; Ph, Et) | 32 | 33 – 80 | $PdCl_2$ (10) | ДЭ | MeOH | 142 |
| $RC{\equiv}CH + CO + MeOH \longrightarrow RC{\equiv}CCO_2Me$ (R = $Bu^n$, cyclo-Alk, Ph) | 33 | 70 – 87 | $Pd(PPh_3)_2(OAc)_2$ (10) | БЭ | MeOH, MeCN | 143 |
| *Окислительное расщепление связи C=C в алкенах* | | | | | | |
|  | 34 | 70 | $[O{=}RuSiW_{11}O_{39}]^{5-}$ / $[(H_2O)RuSiW_{11}O_{39}]^{5-} - IO_4^-$ | БЭ | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 149 |
| | 35 | 70 | $Cr_2O_7^{2+} + /Cr^{3+}$ | ДЭ | $H_2O$, $H_2SO_4$ | 159 |

**Таблица 7** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор [a] | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| | | *Окислительное расщепление связи C═C в алкенах* | | | | |
| n-$C_8H_{17}CH{=}CH_2$ ⟶ n-$C_8H_{17}CO_2H$ | 36 | 79 | $RuO_4$ (2.2) – $IO_4^-$ (90) | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $CCl_4$ | 151 |
| ⟶ $HO_2C(CH_2)_{n+3}CO_2H$ ($n$ = 1, 3) | 37 | 62 – 91 | $RuO_4$ (2.2) – $IO_4^-$ (90) | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $CCl_4$ | 151 |
| n-$C_8H_{17}CH{=}CH(CH_2)_7CO_2Me$ ⟶ n-$C_8H_{17}CO_2H$ + $HO_2C(CH_2)_7CO_2H$ | 38 | 51 – 65<br>57 – 62 | $RuO_4$ (2.2) – $IO_4^-$ (90) | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $CCl_4$ | 151 |
|  (R = $PhO_2C(CH_2)_2$, Ph) | 39 | < 91 ( < 73) | $K_2OsO_2(OH)_4$ (4) – $HIO_4$ (50) | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $CCl_4$ | 158 |
|  | 40 | 72 (29) | $K_2OsO_2(OH)_4$ (4) – $HIO_4$ (50) | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $CCl_4$ | 158 |
| ArCH═CHR ⟶ ArCHO + RCHO (R = Me, Ph) | 41 | 62 – 66 ( < 33) | $K_2OsO_2(OH)_4$ (4) – $HIO_4$ (50) | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $CCl_4$ | 158 |
| 4-$MeC_6H_4CH{=}CHC_6H_4Me$-4 ⟶ 4-$MeC_6H_4CH{=}CHC_6H_4CO_2H$-4 | 42 | ( > 70) | $Cr_2O_7^{2+}/Cr^{3+}$ | ДЭ | $H_2O$, $H_2SO_4$ | 160 |
| $R^1CH{=}CHR^2$ ⟶ $R^1CHO$ + $R^2CO_2H$ ($R^1$ = Alk; $R^2$ = H, $(CH_2)_7CO_2H$; $R^1 - R^2$ = $(CH_2)_{10}$) | 43 | 72 – 84 (4 – 5) | $O_3/O_2$ ($PbO_2$-анод) | БЭ | $H_2O$, AcOEt | 152 |

**Примечание**. Приняты следующие сокращения: acac — ацетилацетонат, БДХФ — 1,4-бис(9-*O*-дигидрохинидин)фталазин (лиганд Шарплеса). [a] В скобках указано количество медиатора (в мол.% по отношению к субстрату); [b] эксперименты проведены при контролируемом потенциале 0.8 – 0.95 В отн. н.к.э.

**Схема 8**




Ar = 4-$BrC_6H_4$.

Это электрохимический вариант Вакер-процесса, устраняющий его существенные недостатки — побочное хлорирование исходных алкенов и образующихся кетонов, взрывоопасность газовых смесей алкенов и кислорода, сильную коррозию оборудования из-за воздействия агрессивной реакционной среды (см. табл. 7, примеры №№ 2, 3, 5, 6).

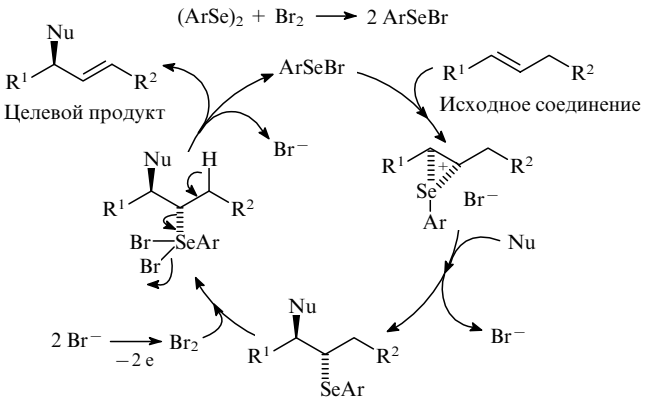
3. Эпоксидирование алкенов, промотируемое медиаторной парой $[Ru(O)(H_2O)_3Cl_2]^+/[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$,[150] пиридиновыми комплексами серебра [153, 154] и медиаторной системой $VO(acac)_2-H_2O_2$ в присутствии $O_2$ (см. табл. 7, примеры №№ 7–14).[161]

4. Pd-Катализируемые гидрокарбометоксилирование алкенов, моно- и дикарбометоксилирование алкинов (см. табл. 7, примеры №№ 28–33).[141–143]

5. Расщепление двойных связей алкенов при участии соединений хрома,[159, 160] двойных медиаторных систем $RuO_4-IO_4^-$, $[O{=}RuSiW_{11}O_{39}]^{5-}/[(H_2O)RuSiW_{11}O_{39}]^{5-}-IO_4^-$,[149, 151] $K_2OsO_2(OH)_4-HIO_4$ (см.[158]) и электрогенерированного озона [152] с образованием альдегидов, кетонов и карбоновых кислот (см. табл. 7, примеры №№ 34–43).

6. Катализируемое диарилдиселенидами энантиоселективное окислительное замещение аллильного атома водорода алкенов на нуклеофильные группы, включающее приводимый на схеме 9 каталитический цикл электрорегенерирования медиатора (см. табл. 7, примеры №№ 20 и 21).[166]

**Схема 9**




## 6. Непрямое электроокисление других классов соединений

В табл. 8 суммированы электроокислительные реакции ряда органических соединений, которые протекают с участием активированных металлов в качестве медиатора. На основе этих реакций разработаны препаративные методы деаллилирования аллиловых эфиров под действием электрогенерированного высокоактивного никеля (примеры №№ 1, 2);[162] изопренилирования альдегидов и кетонов 2-бромметил-1,4-дибромбут-2-еном, промотируемого электрогенерированным высокоактивным цинком (примеры №№ 3, 4);[164] димеризации триметилуксусной кислоты в тетраметиладипиновую кислоту в условиях ультразвукового облучения (электрохимический вариант реакции Фентона с использованием железного анода в качестве источника ионов $Fe^{2+}$) (пример № 5);[167] превращения (арилтиометил)триметилсиланов в алкоксиметиларилсульфиды при участии макроциклического полиаминного комплекса никеля (пример № 6).

Особо следует отметить параллельное непрямое анодное и катодное окисление бис(2-карбоксиэтил)сульфида в соответствующий сульфон (примеры №№ 7, 8) [169] с использованием в качестве медиаторов редокс-систем $Os^{VIII}/Os^{VI}$ (для анодного окисления) и вольфрамат/пероксовольфрамат $W^{VI}O_4^{2-}/W^{IV}O_2(O_2)_2^{2-}$ (для катодного окисления). Этот процесс осуществлен в диафрагменном и бездиафрагменном вариантах с общим выходом целевого продукта по току 161 и 141% соответственно.

Направление реакции электроокисления тиоамидов, катализируемой бис(*n*-метоксифенил)теллуридом(II), зависит от используемого растворителя. Так, в водном ацетонитриле образуются нитрилы, а в этаноле — тиадиазолы (примеры №№ 9, 10).[168]

В виде исключения в эту таблицу включено также катализируемое дифенилдиселенидом превращение арилметилкетонов в α-кетоацетали (пример № 11).[165]

# IV. Электроокисление в присутствии галогенид-анионов

Среди медиаторов неорганического типа наибольшее распространение и известность приобрели соли галогенводородных кислот. Такие медиаторы широко применяются при электрокаталитическом окислении органических соединений, а также в реализованных в последние два десятилетия электрокаталитических каскадных процессах превращения органических соединений по принципу «домино». Их достоинствами являются доступность и дешевизна, а также то обстоятельство, что большинство катализируемых ими процессов осуществляется в бездиафрагменном электролизере. Это существенно упрощает методику проведения эксперимента, его аппаратурное оформление и масштабирование, что в значительной мере расширяет область применения электрокаталитических реакций как в промышленных, так и в лабораторных условиях. В частности, в лабораторных экспериментах в качестве бездиафрагменного электролизера может быть использована стандартная химическая посуда, в которую помещают электроды, а источником постоянного тока служит обычный выпрямитель.

В качестве медиаторных обычно используют пары $I^-/I_2$ и $Br^-/Br_2$, в которых электрохимически генерированные иод и бром являются окислителями. В некоторых случаях применяют и хлорид-ионы, хотя электрогенерированный хлор, являясь более активным реагентом по сравнению с бромом и иодом, часто вызывает побочные реакции, например радикальное хлорирование органического субстрата.

К началу 1990-х годов с участием солей галогенвородных кислот в качестве медиторов был исследован достаточно большой ряд электрокаталитических реакций, в том числе:

— окисление фуранов в 2,5-дигидро-2,5-диметоксифураны;

— димеризация и дегидродимеризация CH-кислот;

— линейная тримеризация и циклическая циклотримеризация CH-кислот;

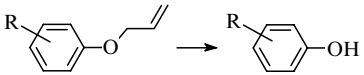
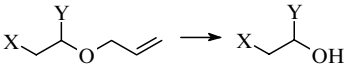
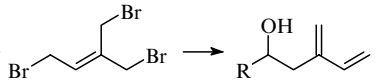
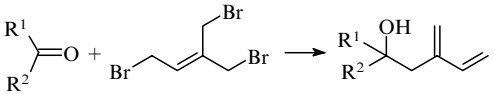
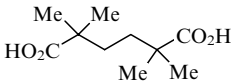
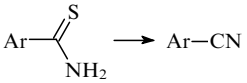
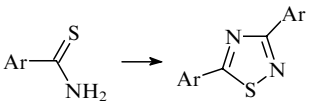
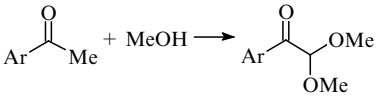
— окисление первичных спиртов в сложные эфиры и вторичных спиртов в кетоны;

— превращение метилкетонов в эфиры карбоновых кислот (галоформная реакция);

— превращение алкилиодидов в ацетамиды;

— эпоксидирование алкенов;

**Таблица 8**. Превращения органических соединений при участии электрохимически активированных металлов, соединений теллура и дифенилдиселенида.

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | процесс | электролизер | электролит | |
|  (R = $MeO_2C$, Ac, N≡C, HC(O), Cl, Br, MeO, PhO, $EtO_2CCH{=}CH$) | 1 | 72 – 100 | Ni (анод) | B | БЭ | ДМФА, AcONa | 162 |
|  (X, Y = H, Ar) | 2 | 69 – 70 | Ni (анод) | B | БЭ | ДМФА, AcONa | 162 |
| RCHO +  (R = H, Alk, Ph, $CH_2{=}CH$, $Me_2C{=}CH$, $PhCH{=}CH$) | 3 | 34 (R = H)<br>67 – 99 | Zn (анод) | B | БЭ | ДМФА | 164 |
|  ($R^1$ = Me, $R^2$ = Et, Ph, $CH_2{=}CH$; $R^1$ – $R^2$ = $(CH_2)_5$) | 4 | 23 – 83 | Zn (анод) | B | БЭ | ДМФА | 164 |
| 2 $Bu^tCO_2H$ + $H_2O_2$ ⟶  | 5 | 34 | Fe (анод) | A [a] | БЭ | $H_2O$, $H_2O_2$, $H_2SO_4$ | 167 |
| $ArSCH_2SiMe_3$ + ROH ⟶ $ArSCH_2OR$<br>(Ar = Ph, 4-$MeC_6H_4$; R = Me, $CH_2{=}CH$) | 6 | 33 – 41 | $Ni^{III}/Ni^{II}$ | A | ДЭ | MeCN, ROH | 163 |
| $(EtO_2C)_2S$ ⟶ $(EtO_2C)_2S{=}O$ | 7 | (141) | $Os^{VIII}/Os^{VI}$ | A | БЭ | $H_2O$ | 169 |
| | 8 | (161) | $WO_4^{2-}/WO_2(O_2)_2^{2-}$ | A | ДЭ | $H_2O$ | 169 |
|  ⟶ Ar–CN<br>(Ar = Ph, 4-$ClC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$) | 9 | 63 – 80 | $(4\text{-}MeOC_6H_4)_2Te^{IV}/(4\text{-}MeOC_6H_4)_2Te^{II}$ | A | ДЭ | MeCN, $H_2O$ | 168 |
|  (Ar = Ph, 4-$ClC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$) | 10 | 71 – 77 | $(4\text{-}MeOC_6H_4)_2Te^{IV}/(4\text{-}MeOC_6H_4)_2Te^{II}$ | A | ДЭ | EtOH, $H_2O$ | 168 |
|  (Ar = Ph, 4-$HOC_6H_4$, 4-$MeOC_6H_4$, 1- и 2-нафтил) | 11 | 57 – 73 | $(PhSe)_2$ | A | ДЭ | MeOH | 165 |

[a] УЗ-Облучение.

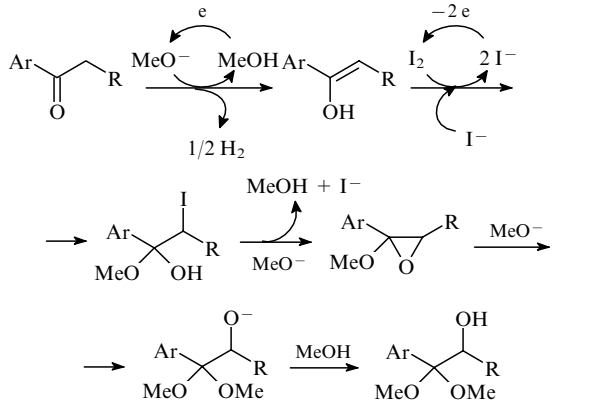
— окисление глюкозы до глюконовой кислоты и другие окислительные превращения в химии сахаров.

Основные результаты этих исследований обобщены в обзорах[5, 6, 10] и монографиях[7, 9, 170, 171]. Новая стратегия электрокаталитического окисления CH-кислот и электрокаталитического синтеза функциональнозамещенных циклопропанов из CH-кислот или из CH-кислот и карбонильных соединений представлена в обобщающей публикации[172]. В данном разделе рассмотрены опубликованные в последние 15 лет работы, посвященные катализируемым галогенид-анионами электрохимическим процессам превращений карбонильных соединений и CH-кислот, а также альдегидов, кетонов и активированных алкенов при совместном электролизе с CH-кислотами. Такие реакции приводят к образованию с высокими выходами и селективностью широкого ассортимента ценных органических соединений.

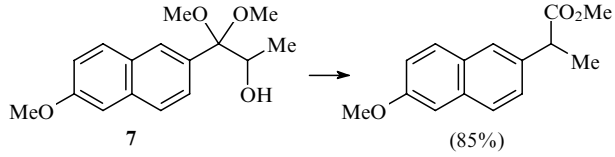
## 1. Анодное окисление карбонильных соединений, катализируемое галогенид-анионами

Электрокатализируемое медиаторной системой NaI – NaOH окисление алкиларилкетонов в метаноле приводит к образованию с высокими выходами α-гидроксикеталей (табл. 9, пример № 1).[173] Реакции на электродах в процессе превращения алкиларилкетонов являются обычными для данной медиаторной системы и включают образование иода на аноде и выделение водорода на катоде с генерированием метилат-ионов (схема 10).

**Схема 10**



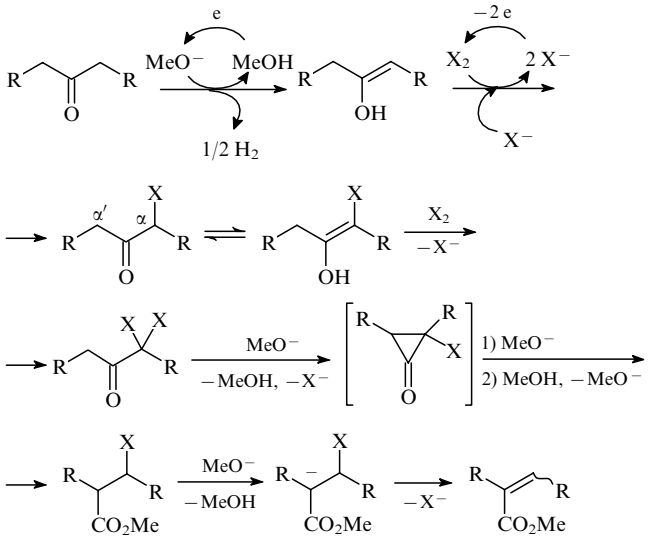

Далее в растворе происходит α-иодирование алкиларилкетонов и присоединение метилат-аниона по карбонильной группе. Последующая внутримолекулярная циклизация с образованием промежуточного эпоксида и его раскрытие вторым эквивалентом метилат-аниона приводят к электрохимически неактивным в этих условиях α-гидроксикеталям. Кетали такого типа — удобные исходные соединения для получения 2-арилпропионовых кислот, известного класса нестероидных анальгетиков и противовоспалительных средств. Так, из α-гидроксикеталя **7** синтезирована 2-(6-метокси-2-нафтил)пропионовая кислота — действующее вещество антиревматического препарата Напросин (Naprosyn).[174]




Направление электрохимического превращения алкилбензилкетонов определяется наличием в их структуре бензильного атома водорода. Из таких кетонов в результате перегруппировки Фаворского образуются метиловые эфиры β-арилкарбоновых кислот (см. табл. 9, пример № 2).[175]

Диалкилкетоны при окислении в аналогичных условиях претерпевают (с высоким выходом как по веществу, так и по току) электрокаталитически индуцированную перегруппировку Фаворского в эфиры α,β-непредельных карбоновых кислот (схема 11; см. табл. 9, пример № 3).[176, 177]

**Схема 11**




Таким образом, направление окисления кетонов зависит от их строения. По мнению авторов,[173] атака метилат-аниона по карбонильной группе алкиларилкетонов облегчена ее повышенной реакционной способностью из-за сопряжения с ароматическим ядром. Вследствие этого первоначально образующийся α-галогеналкиларилкетон превращается в α-гидроксикеталь. В случае алкилбензилкетонов наличие кислой метиленовой группы обусловливает преимущественное α′-депротонирование α-галогенкетона и протекание перегруппировки Фаворского, приводящей к эфирам β-арилкарбоновых кислот. Для диалкилкетонов в аналогичных условиях предпочтительным направлением реакции является α,α-дигалогенирование и последующая перегруппировка Фаворского с образованием эфиров алк-2-еновых кислот.

В условиях электрохимического окисления алициклические кетоны с 5 – 12-членными циклами также ведут себя поразному (см. табл. 9, примеры №№ 4 – 7).[178, 179] Так, циклопентанон селективно и с высокими выходами по веществу и по току превращается в 2,2-диметоксициклопентанон, циклогексанон — в кеталь α-гидроксициклогексанона, а 8- и 12-членные циклоалканоны — преимущественно в метиловые эфиры циклоалк-1-енкарбоновых кислот. Занимающий промежуточное положение по реакционной способности циклогептанон в зависимости от условий реакции образует либо кеталь α-гидроксициклогептанона, либо метиловый эфир циклогекс-1-енкарбоновой кислоты.

Электроокисление 4-замещенных циклогексанонов протекает стереоселективно и приводит к 5-замещенным *цис*-2,2-диметоксициклогексанолам (см. табл. 9, пример № 8).[180, 181] Это первый пример стереоселективного непрямого электроокисления кетонов. Аналогично протекает электрокаталитическое окисление *N*-замещенных пиперидин-4-онов, приводящее к кеталям *N*-замещенных α-гидроксипиперидонов предпочтительно в виде конформеров с аксиальным рас-

**Таблица 9**. Электроокислительные превращения карбонильных соединений и их производных, катализируемые галогенид-ионами (бездиафрагменный электролизер).

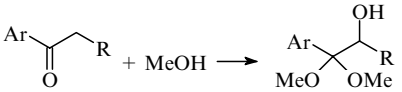
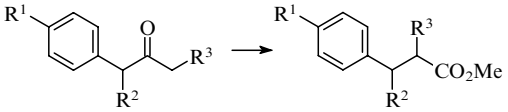
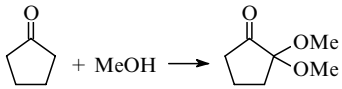
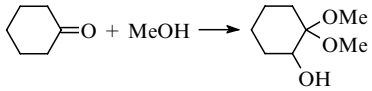
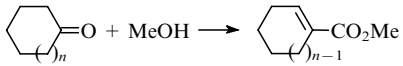
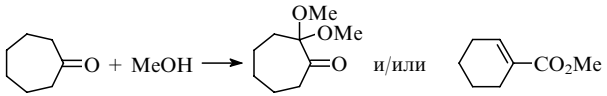
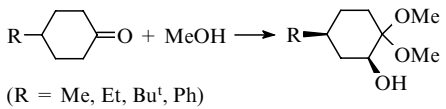
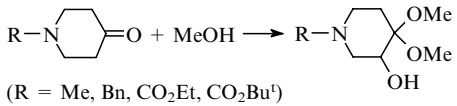
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Реакционная среда | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
|  (Ar = Ph, 4-$MeC_6H_4$, 6-MeO-2-нафтил; R = Alk) | 1 | 75 – 85 (65 – 75) | $I^-$ | MeOH, NaOH | 173, 174 |
|  ($R^1$ = H, MeO, Cl; $R^2$, $R^3$ = H, Me) | 2 | 80 – 90 | $Br^-$, $I^-$ | MeOH, NaOH | 175 |
| ($R^1$, $R^2$ = n-$C_nH_{2n+1}$ ($n$ = 1 – 3, 5, 7), $Bu^i$) | 3 | 70 – 80 (60 – 70) | $Br^-$, $I^-$ | MeOH, NaOH | 176, 177 |
|  | 4 | 80 (80) | $I^-$ | MeOH, NaOH | 178, 179 |
|  | 5 | 85 (60) | $I^-$ | MeOH, NaOH | 178, 179 |
|  ($n$ = 3, 7) | 6 | 65 – 90 (65 – 90) | $I^-$ | MeOH, NaOH | 178, 179 |
|  | 7 | 80 – 85 (80 – 85) | $I^-$ | MeOH, NaOH | 178, 179 |
|  (R = Me, Et, $Bu^t$, Ph) | 8 | 70 – 80 (50 – 60) | $Br^-$, $I^-$ | MeOH, NaOH | 180, 181 |
|  (R = Me, Bn, $CO_2Et$, $CO_2Bu^t$) | 9 | 70 – 95 | $Br^-$, $I^-$ | MeOH, NaOH | 182 |

**Таблица 9** (продолжение).

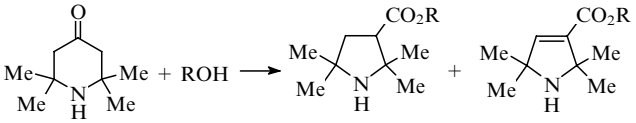
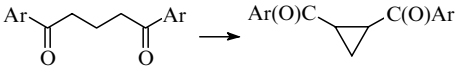
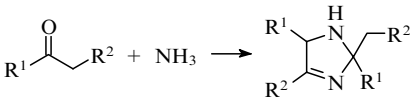
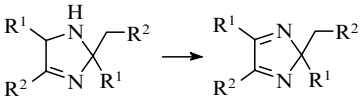
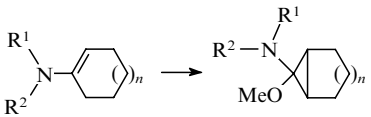
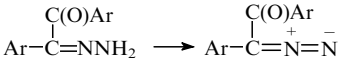
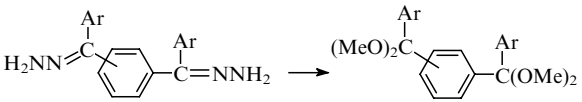
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Реакционная среда | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
|  (R = Me, Et) | 10 | 75 – 90 | $Br^-$, $I^-$ | ROH, MeONa | 182 |
| **11** + MeOH ⟶ **12** | 11 | 68 (40) | $I^-$ | MeOH, MeONa | 182 |
|  (Ar = $RC_6H_4$ (R = 4-Me, 4-MeO, 4-BuO, 4-PhO, 4-Cl , 4-Br), 3,4-$Me_2C_6H_3$, 4-MeO-3-$MeC_6H_3$, 2-MeO-5-$MeC_6H_3$) | 12 | 76 – 89 (63 – 72) | $I^-$ | MeOH, MeONa | 183 |
| $ArC(O)Me + 2\,CN^- \longrightarrow ArC(O)CH(CN)_2$ (Ar = 4-$RC_6H_4$ (R = H, Me, MeO, Cl, $NO_2$)) | 13 | 54 – 89 (30 – 48) | $I^-$ | MeOH, NaCN | 184 |
| $ArC(O)C(O)Ar + MeOH \longrightarrow 2\,ArCO_2Me$ (Ar = $RC_6H_4$ (R = H, 2- и 4-Me, MeO, Cl, 4-$Bu^t$); Ar = 2-фурил, 2-тиенил, 2-пиридил) | 14 | 46 – 94 (12 – 50)<br>43 – 86 (17 – 43) | $I^-$ | MeOH, NaCN | 185 |
|  ($R^1$, $R^2$ = H, Alk; $R^1 – R^2$ = $(CH_2)_4$) | 15 | 76 (74) | $I^-$ | MeOH, $NH_3$ | 186 |
|  | 16 | 43 – 88 (20 – 57) | $I^-$ | MeOH, $NH_3$ | 186 |
|  ($n$ = 1, 2; $R^1$, $R^2$ = Me, Et, Ph; $R^1 – R^2$ = $(CH_2)_m$ ($m$ = 4, 5); $(CH_2)_2O(CH_2)_2$) | 17 | 63 – 74 (63 – 74) | $I^-$ | MeOH, MeONa | 187 |
|  (Ar = 4-$RC_6H_4$ (R = H, Me, MeO, Cl)) | 18 | 76 – 90 (76 – 82) | $I^-$ | MeOH, MeONa | 188 |

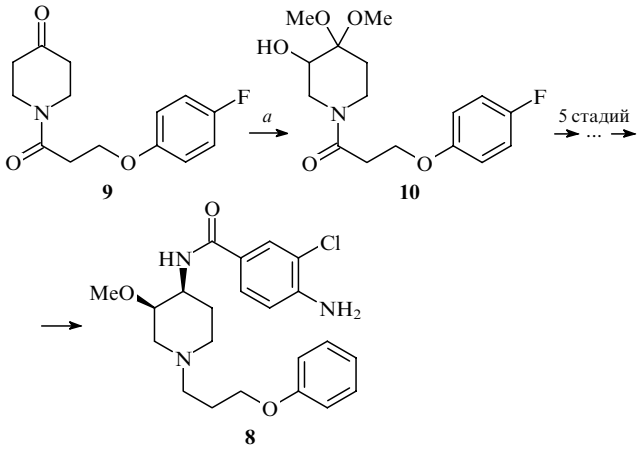
**Таблица 9** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Реакционная среда | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ar-C(=NNH_2)-C(O)Ar \longrightarrow Ar-C(OMe)_2-C(O)Ar$ (Ar = 4-$RC_6H_4$ (R = H, Me, MeO, Cl)) | 19 | 75 – 83 (72 – 80) | $Br^-$ | MeOH, MeONa | 188 |
| $R^1R^2C=N-NHPh \longrightarrow R^1R^2C(N=NPh)(OMe)$ ($R^1$, $R^2$ = H, Alk; $R^1-R^2$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 5, 7, 8)) | 20 | 44 – 74 (30 – 72) | $I^-$ | MeOH | 189 |
|  (Ar = 4-$RC_6H_4$ (R = H, Me, OMe, Cl) (*м*- и *п*-изомеры)) | 21 | 60 – 75 (40 – 75)<br>60 – 85 (47 – 62) | $I^-$ | MeOH, MeONa | 190 |

положением гидроксильной группы (см. табл. 9, пример № 9).[182]

Эффективность этого процесса повышается в присутствии основания. Разработка электрокаталитического метода окисления пиперидин-4-онов позволила оптимизировать синтез соединения **8** — основы прогастрокинетического препарата Цизаприд (Cisapride).[174]

Ключевая стадия химического синтеза соединения **8** — окислительное превращение *N*-ацилированного пиперидин-4-она **9** под действием $PhI(OAc)_2$ в α-гидроксикеталь **10** (выход 36%). Выход продукта **10** в электрокаталитическом синтезе, позволяющем исключить применение дорогостоящего $PhI(OAc)_2$, составил 68%.

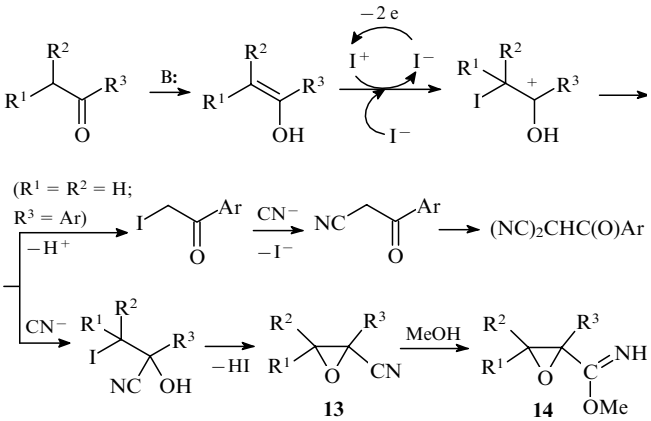



*a* — $PhI(OAc)_2$.

При промотируемом галогенид-анионами непрямом электроокислении триацетонамина реализуется электрокаталитический вариант перегруппировки Фаворского. В результате образуются эфиры 2,2,5,5-тетраметилзамещенных пирролидинкарбоновых (**11**) и 2,5-дигидро-1*H*-пиррол-3-карбоновых кислот (**12**) (см. табл. 9, примеры №№ 10, 11).[182]

Стерическое влияние четырех метильных групп — главная причина изменения направления этого процесса по сравнению с окислением *N*-замещенных пиперидин-4-онов. На соотношение эфиров **11** и **12** влияют строение спирта и количество использованного основания по отношению к субстрату. Электрокаталитически индуцируемая перегруппировка Фаворского триацетонамина открывает удобный одностадийный способ получения эфиров **11** и **12** — исходных соединений в синтезе биологически активных иминоксильных радикалов.[174]

**Схема 12**



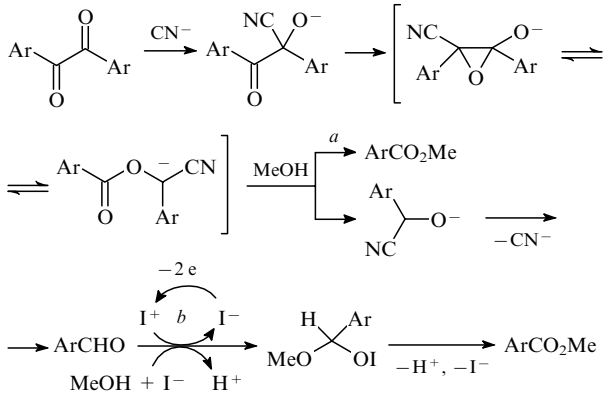

| $R^1-R^3$ | Выход, % | |
|---|---|---|
| | **13** | **14** |
| $R^1$ = H, Me, Et, Ph; $R^2$ = H, Me; $R^3$ = Me, $Pr^n$, Ph, Bn | 47–75 | 14–32 |
| $R^1$ = H, $R^2-R^3$ = $(CH_2)_4$ | 12 | 57 |

При катализируемом иодид-анионами окислении 1,3-диароилпропаны циклизуются в 1,2-диароилциклопропаны с высокими выходами (см. табл. 9, пример № 12).[183]

Помимо систем MHal – MOH (Hal = Br, I; M = Na, K) в качестве катализаторов непрямого электроокисления кетонов использованы галогенид-ионы в сочетании с цианидом натрия или аммиаком. Строение продуктов реакций, промотируемых системой KI – NaCN, определяется структурой исходных кетонов. Например, алканоны превращаются сначала в оксиранкарбонитрилы **13** и затем частично в оксиранкарбоксиимидаты **14** (схема 12), а ацетофеноны — в бензоилмалононитрилы (см. табл. 9, пример № 13).[184]

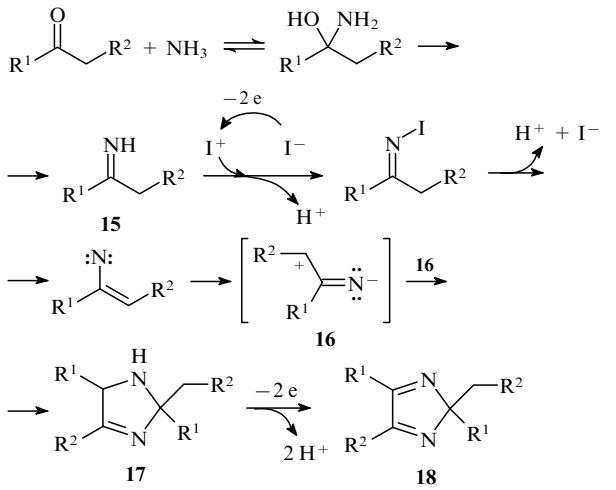
Из ароматических 1,2-дикетонов в аналогичных условиях образуются эфиры арилкарбоновых кислот по двум маршрутам — химическому (путь *a*) и электрохимическому (путь *b*) (схема 13; см. табл. 9, пример № 14).[185]

**Схема 13**

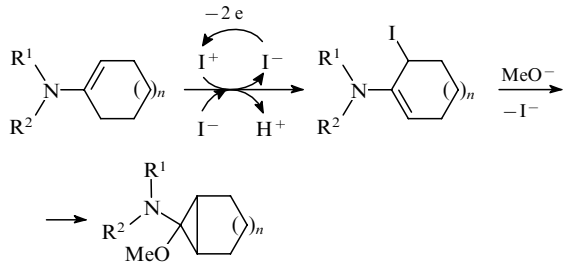



Алканоны в присутствии аммиака и KI при пропускании тока в количестве 0.6 – 1.0 F в результате промежуточного образования кетиминов **15** и их последующего электроокислительного циклосочетания при участии интермедата **16** превращаются в 2,2-диалкил-2,5-дигидро-1*H*-имидазолы **17** (схема 14). Увеличение количества пропущенного электричества до 3.4 – 4.4 F приводит к превращению дигидроимидазолов **17** в соответствующие 2*H*-имидазолы **18** (см. табл. 9, примеры №№ 15, 16).[186]

**Схема 14**



Из производных кетонов, например из енаминов циклоалканонов, в условиях катализируемого иодид-ионами непрямого электроокисления образуются бициклические полуацетали (см. табл. 9, пример № 17).[187]



В аналогичных условиях моногидразоны бензилов превращаются в ароиларилдиазометаны, а при катализе электрохимического процесса бромид-анионами — в моноацетали бензилов (см. табл. 9, примеры №№ 18, 19).[188] Электроокисление фенилгидразонов альдегидов и кетонов приводит к метокси(фенилазо)алканам, а в случае дигидразонов дибензоиларенов — к бис(диацеталям) дибензоиларенов (см. табл. 9, примеры №№ 20, 21).[189–190]

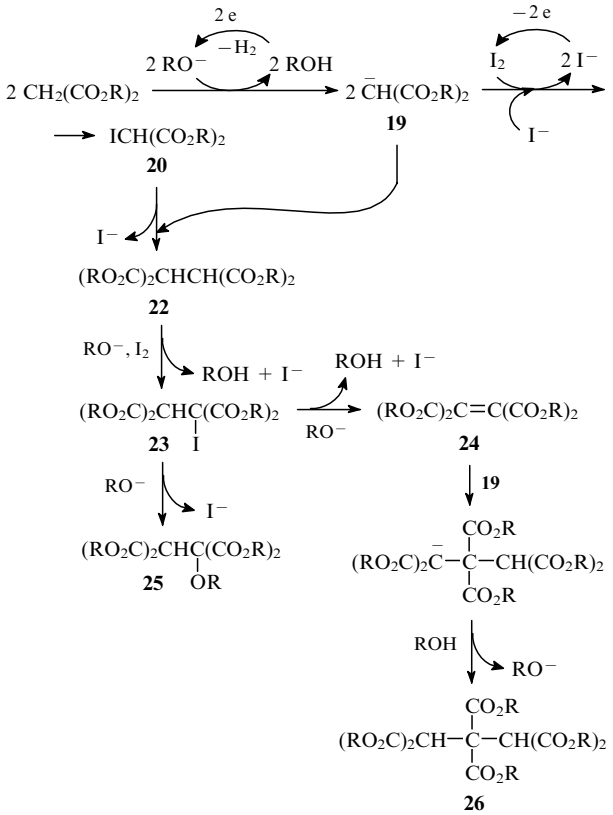
## 2. Электросинтез эфиров поликарбоновых кислот и замещенных циклопропанов

Наряду с карбонильными соединениями и их производными перспективными объектами для электрокаталитических превращений с участием галогенидных медиаторов являются СН-кислоты (малоновый, ацетоуксусный и циануксусный эфиры, малононитрил, их производные и др.). Они используются как непосредственно, так и в сочетании с карбонильными соединениями и активированными алкенами. В 1980-е годы была обнаружена способность малоновых и циануксусных эфиров при электролизе в присутствии солей галогенводородных кислот с высокой селективностью превращаться в производные поликарбоновых кислот алифатического и алициклического рядов.[191–210] Позднее было установлено, что совместный электролиз таких эфиров с карбонильными соединениями приводит в первом случае к эфирам и нитрилам 3-моно- и 3,3-дизамещенных циклопропанполикарбоновых кислот,[211–215] а с активированными алкенами — к функциональнозамещенным циклопропанам и циклическим системам, содержащим циклопропановый, а также пирролиновый или пирролидоновый фрагменты.[216–226] Процессы второго типа являются примерами принципиально нового подхода к построению циклопропанового кольца.

Катализируемые галогенидами щелочных металлов электрохимические превращения СН-кислот начинаются с их катодной активации в результате взаимодействия с катодногенерируемыми алкоголят-анионами (при проведении электролиза в спиртах) или с щелочными металлами (при электролизе в апротонных растворителях) и с одновременным генерированием на аноде химического окислителя — молекулярного галогена. На следующей стадии процесса галоген окисляет (в растворе) активированную СН-кислоту, а затем в зависимости от условий электролиза происходит дегидродимеризация, дегидрирование, конденсация или циклизация интермедиатов с образованием конечных продуктов. В течение последних двух десятилетий на основе малоновых, ацилуксусных и циануксусных эфиров, малононитрила и их производных были разработаны простые и эффективные методы электросинтеза эфиров незамещенных и замещенных этан-1,1,2,2-тетракарбоновых, этилентетракарбоновой, пропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой, 3,3-диметоксиалкан-1,1-дикарбоновых кислот; нитрилов 1,2-диарилэтилен-1,2-дикарбоновых кислот, 3,4-диацетилгексан-2,5-диона (табл. 10, примеры №№ 1–9); а также эфиров незамещенных, 2-моно- и 2,2-дизамещенных циклопропан-1,1,3,3-тетракарбоновых, циклобутан- и циклопентан-1,1,2,2-тетракарбоновых, циклопропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой, 1,2,3-трициано-циклопропан-1,2,3-трикарбоновой кислот (см. табл. 10, примеры №№ 10–14).

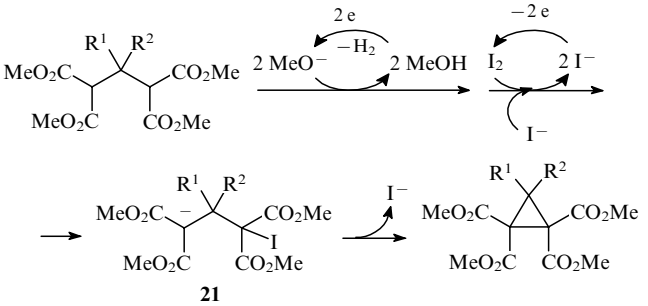
Механизм образования некоторых таких соединений представлен на схемах 15 (превращение малоновых эфиров при их глубоком электроокислении в спиртах в присутствии солей иодистоводородной кислоты [194]) и 16 (электрохимическая циклизация эфиров замещенных пропан-1,1,3,3-тетракарбоновых кислот [203]).

**Схема 15**



R = Me, Et.

**Схема 16**



Оба процесса начинаются с электрогенерирования алкоголят-анионов и молекулярного иода. Далее эти реагенты последовательно депротонируют и иодируют исходные соединения, образуя соответствующие вторичные интермедиаты **19**–**21**. Интермедиаты **19** и **20** конденсируются и через промежуточные эфиры этантетракарбоновой (**22**), иодэтантетракарбоновой (**23**) и этилентетракарбоновой кислот (**24**) при участии электрогенерированных $RO^-$ и $I_2$, а

**Таблица 10**. Электрохимический синтез эфиров поликарбоновых кислот алифатического и алициклического рядов из СН-кислот, катализируемый галогенид-ионами (бездиафрагменный электролизер).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| *Превращение малоновых, ацил- и циануксусных эфиров* | | | | | |
| $2\,CH_2(CO_2Me)_2 \longrightarrow (MeO_2C)_2CHCH(CO_2Me)_2$ | 1 | 94 | NaBr | MeOH, −20°C | 194 |
| $2\,CH_2(CO_2Me)_2 + MeOH \longrightarrow (MeO_2C)_2CHC(OMe)(CO_2Me)_2$ | 2 | 58 | $Bu_4NI$ | MeOH | 194 |
| $RC(O)CH_2CO_2Et \longrightarrow EtO_2CCH(R(O)C)-CH(C(O)R)CO_2Et$ (R = Me, Ph) | 3 | 94–100 | NaI | $Me_2CO$, −20°C | 197 |
| $(MeO_2C)_2CHCH(CO_2Me)_2 \longrightarrow (MeO_2C)_2C{=}C(CO_2Me)_2$ | 4 | ~100 (61) | $NH_4I$ | MeOH, 0°C | 192–194, 201 |
| $3\,CH_2(CO_2Me)_2 \longrightarrow (MeO_2C)_2CH-C(CO_2Me)_2-CH(CO_2Me)_2$ | 5<br>6 | 90 (60)<br>98 (87) | LiBr<br>LiI | MeOH, 50°C<br>MeOH, 50°C | 195, 196<br>195, 196 |
| $R^1$-CH(CO$_2$Me)-C($R^2$)=CH-CO$_2$Me + MeOH ⟶ MeO-C($R^2$)-C(OMe)(CO$_2$Me)-CH($R^1$)-CO$_2$Me ($R^1$ = H, Me, Et; $R^2$ = H, Me) | 7 | 76–89 | NaI | MeOH | 200 |
| $2\,ArCH_2CN \longrightarrow$ (NC)(Ar)C=C(Ar)(CN) (Ar = $RC_6H_4$ (R = H, CN, Cl, Br, F)) | 8 | 60–85 (40–70) | NaBr | MeOH, 0°C | 199 |
| $MeC(O)CH_2C(O)Me \longrightarrow (MeC(O))_2CH-CH(C(O)Me)_2$ | 9 | 95 | NaI | $Me_2CO$, 0°C | 198 |
| $3\,CH_2(CO_2Me)_2 \longrightarrow$ (MeO$_2$C)(CO$_2$Me)C-C(MeO$_2$C)(CO$_2$Me)-C(MeO$_2$C)(CO$_2$Me) | 10 | 60 | NaBr | MeOH, 50°C | 201, 202 |
| $(MeO_2C)_2CH-C(R^1)(R^2)-CH(CO_2Me)_2 \longrightarrow$ ($R^1$)($R^2$)C-C(MeO$_2$C)(CO$_2$Me)-C(MeO$_2$C)(CO$_2$Me) ($R^1$ = $R^2$ = H, Me, $CO_2Me$; $R^1$ = H, $R^2$ = Alk, $CO_2Me$, Ar, Het) | 11 | 68–98 | NaI | MeOH | 203–205, 210 |
| (MeO$_2$C)(MeO$_2$C)CH-(CH$_2$)$_n$-CH(CO$_2$Me)-CO$_2$Me ⟶ (MeO$_2$C)(MeO$_2$C)C-(CH$_2$)$_n$-C(CO$_2$Me) ($n$ = 1–3) | 12 | 75–98 | NaI | MeOH | 206, 207 |

**Таблица 10** (продолжение).

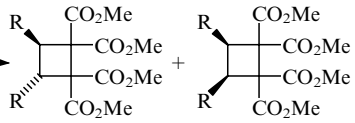
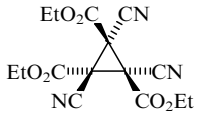
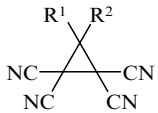
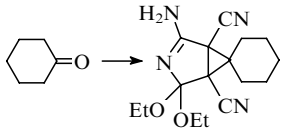
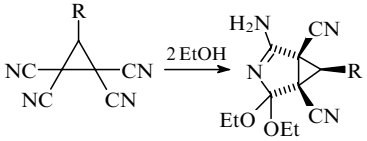
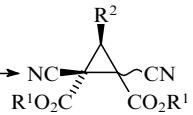
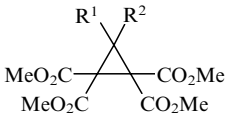
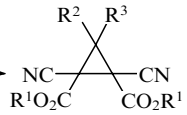
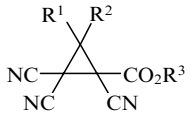
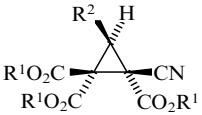
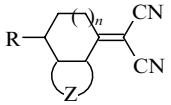
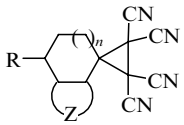
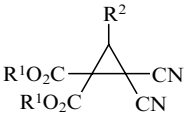
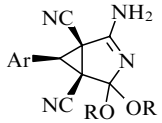
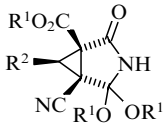
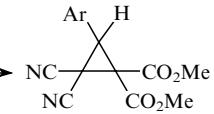
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| *Превращение малоновых, ацил- и циануксусных эфиров* | | | | | |
| $RCH{=}C(CO_2Me)_2 \longrightarrow$  (R = Alk, Ar) | 13 | 52 – 73 | NaI | MeOH | 207, 208 |
| $3\,NCCH_2CO_2Et \longrightarrow$  | 14 | 75 – 80 | NaI | $Me_2CO$ | 210 |
| *Электросинтез замещенных циклопропанов* | | | | | |
| $CH_2(CN)_2 + R^1C(O)R^2 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, $R^2$ = Alk; $R^1 – R^2$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 4, 6); $R^1$ = H: $R^2$ = H, Alk, Ar) | 15 | 60 – 96 | NaBr | EtOH | 211, 214 |
| $CH_2(CN)_2 +$  | 16 | 62 | NaBr | EtOH | 211 |
| $CH_2(CN)_2 + RCH{=}O \longrightarrow$  (R = H, Alk, Ar) | 17 | 56 – 97 | NaBr | EtOH, 0 – 10°C | 212, 215 |
| $NCCH_2CO_2R^1 + R^2CH{=}O \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, Et; $R^2$ = Ar) | 18 | 57 – 98 | NaBr | $R^1OH$ | 213 |
| $CH_2(CO_2Me)_2 + R^1R^2C{=}C(CO_2Me)_2 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, $Pr^n$, Ph, $CO_2Me$; $R^2$ = H, $CO_2Me$; $R^1 – R^2$ = $(CH_2)_5$) | 19 | 59 – 95 (63 – 76) | NaBr | MeOH | 216 |
| $NCCH_2CO_2R^1 + R^2R^3C{=}C(CN)CO_2R^1 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, Et; $R^2$ = Alk, cyclo-Pr; $R^3$ = Me, $Pr^n$; $R^2 – R^3$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 5, 6)) | 20 | 67 – 95 | NaBr | $R^1OH$, 10°C | 217 |

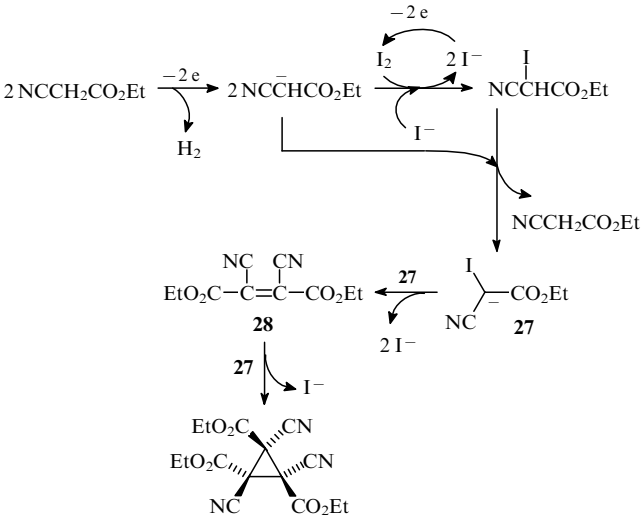
**Таблица 10** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| *Электросинтез замещенных циклопропанов* | | | | | |
| $CH_2(CN)_2 + R^1R^2C{=}C(CN)CO_2R^3 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, $Pr^n$; $R^2$ = Alk, Ph; $R^1 - R^2$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 4, 6); $R^3$ = Me, Et) | 21 | 62 – 78 (52 – 65) | NaBr | $R^3OH$, 10°C | 214 |
| $CH_2(CO_2R^1)_2 + R^2CH{=}C(CN)CO_2R^1 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, Et; $R^2$ = Alk, Ar) | 22 | 75 – 90 (50 – 60) | NaBr | $R^1OH$, 50°C | 218, 223 |
| $CH_2(CN)_2 +$  $\longrightarrow$  ($R$ = H, Me, $Bu^t$, Ph; $n$ = 0, 1, 2, 7; R = H, $n$ = 0, 1; Z = 4 H, бензо) | 23 | 51 – 88 | NaBr | EtOH | 219 |
| $CH_2(CO_2R^1)_2 + R^2CH{=}C(CN)_2 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, Et; $R^2$ = Alk, Ar) | 24 | 60 – 90 | NaBr | MeOH, 0°C | 220 |
| $CH_2(CN)_2 + ArCH{=}C(CN)_2 \xrightarrow{2\,ROH}$  (Ar = $XC_6H_4$ (X = H, 4-Me, 4-$Bu^t$, 4-MeO, 2-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-I, 4-$NO_2$)) | 25 | 63 – 82 | NaBr | MeOH, 0°C | 221 |
| $CH_2(CO_2R^1)_2 + R^2CH{=}C(CN)_2 \longrightarrow$  ($R^1$ = Me, Et; $R^2$ = Alk, Ar) | 26 | 50 – 70 | NaBr | MeOH, 10°C | 222 |
| $CH_2(CN)_2 + CH_2(CO_2Me)_2 + ArCHO \longrightarrow$  (Ar = $RC_6H_4$ (R = H, Me, MeO, Cl, Br, F)) | 27 | 40 – 60 | NaBr | MeOH, 0°C | 224 |

также интермедиатов **19** превращаются в эфиры алкоксиэтан-1,1,2,2-тетракарбоновых (**25**) и пропан-1,1,2,2,3,3-гексакарбоновой кислот (**26**) (см. схему 15).

По аналогичной схеме происходит электрохимическая циклотримеризация цианауксусного эфира в эфир *транс*-1,2,3-трицианоциклопропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты в ацетоне (схема 17).[210] (Отметим, что электролиз в спиртах приводит к образованию смеси олигомеров при низкой конверсии субстрата).

**Схема 17**

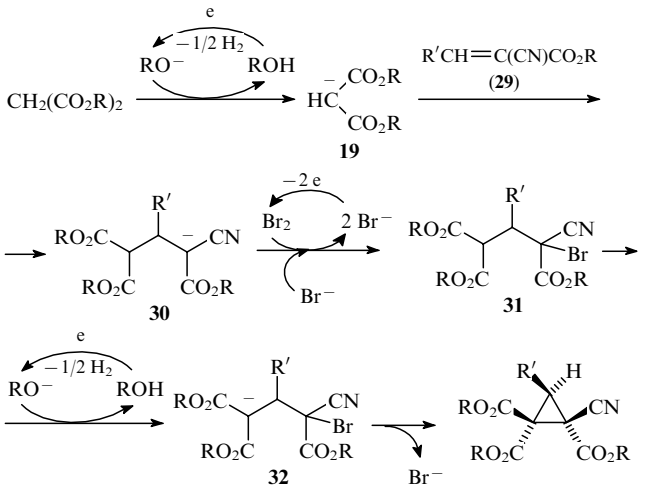


На завершающих стадиях этого процесса происходят промежуточное образование анионов иодцианауксусного эфира (**27**), эфира 1,2-дицианоэтилен-1,2-дикарбоновой кислоты (**28**) (в результате гомоконденсации анионов **27**) и циклоконденсация эфира **28** и анионов **27** с элиминированием иодид-аниона.

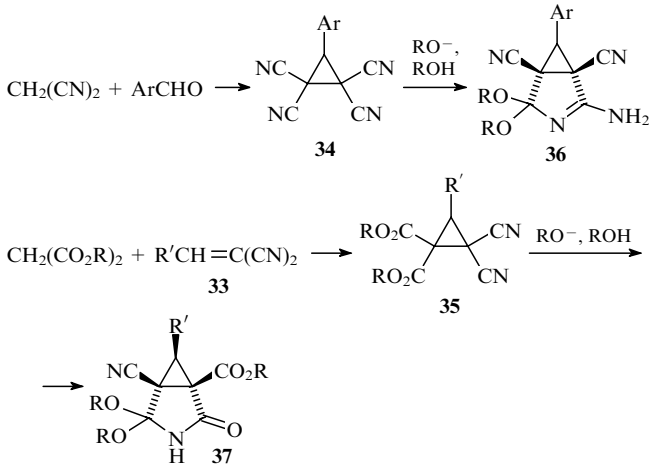
В последнее десятилетие плодотворное развитие получил новый подход к построению циклопропанового кольца, основанный на совместном электролизе CH-кислот с карбонильными соединениями и с активированными алкенами.[211–225] С его использованием разработаны эффективные методы электросинтеза нитрилов и эфиров кислот: незамещенных, 3-моно- и 3,3-дизамещенных циклопропан-1,1,2-трикарбоновых, циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновых, а также незамещенных, 3-моно- 3,3-дизамещенных циклопропан-1,2-дикарбоновых кислот, содержащих пирролиновый и пирролидоновый фрагмент (см. табл. 10, примеры №№ 15–27). Некоторые из этих методов электросинтеза стереоселективны. Так, совместный электролиз эфиров малоновой и алкилиденцианауксусных кислот в спиртах в присутствии NaBr с высокими выходами по току приводит исключительно к эфирам 3-замещенных 2-цианоциклопропан-1,1,2-трикарбоновых кислот с *транс*-расположением CN- и $CO_2R$-групп (схема 18; см. табл. 10, пример № 22).[218, 223]

В этом процессе после электрогенерирования алкоголят-анионов и молекулярного брома малоновый эфир под действием $RO^-$ (в растворе) превращается в анион **19**, который присоединяется к алкилиденцианацетату (**29**). Далее получающийся анионный аддукт **30** бромируется электрогенерированным бромом. В результате последующих депротонирования продукта бромирования **31** алкоголят-анионом и циклизации аниона **32** с элиминированием Br-аниона образуются целевые эфиры с *транс*-расположением CN- и $CO_2R$-групп (см. схему 18). За стереоселективность образования этих эфиров ответственна, как полагают авторы,[218] стадия галогенирования.

**Схема 18**



Только один из двух возможных стереоизомеров образуется при катализируемом NaBr или медиаторной системой NaBr – NaOAc электрохимическом взаимодействии бензальдегидов с малононитрилом и малоновых эфиров с арилиден- или алкилиденмалононитрилами **33** (см. табл. 10, примеры №№ 17 и 26). Первый из этих процессов приводит к нитрилам 3-арилзамещенных циклопропан-1,1,2,2-тетракарбоновых кислот (**34**), второй — к эфирам 3-алкилзамещенных 2,2-дицианоциклопропан-1,2-дикарбоновых кислот (**35**). Соединения **34**, **35** в электрохимических условиях в результате цепного катализируемого электрогенерируемыми алкоголят-анионами алкоголиза легко превращаются соответственно в бициклические пирролины (**36**) и пирролидоны (**37**), содержащие сложноэфирные и нитрильные группы в *цис*-положении по отношению к плоскости циклопропана.[212, 215, 222]

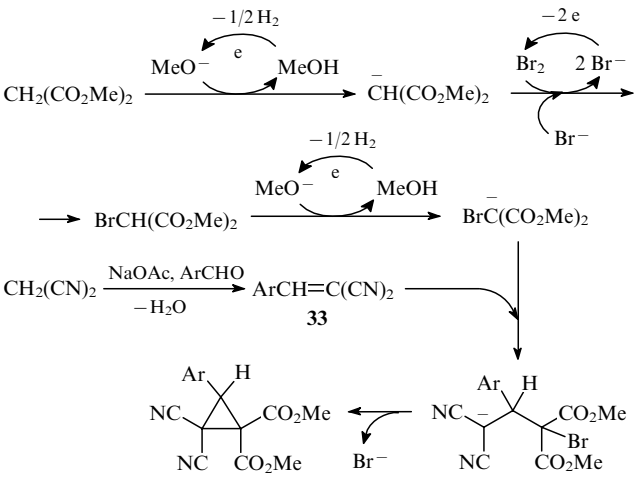


Легкое превращение интермедиатов **34** и **35** в бициклические продукты **36** и **37** обусловлено присутствием в них геминальных цианогрупп, существенно отличающихся по своей реакционной способности вследствие стерического эффекта. Для осуществления этого процесса достаточно пропускать ток в количестве 0.05 – 0.2 F на 1 моль субстрата.[225, 226] Структура продуктов, приведенных на схемах 16 – 18, и соединений **36** и **37** установлена методом рентгеноструктурного анализа.[204, 210, 218, 221, 223, 225]

Успехи в развитии органического электросинтеза с использованием процессов, катализируемых солями галогенводородных кислот, в основном связаны с разработкой принципа однореакторной мультикомпонентной каскадной

сборки кольца циклопропановых производных из трех различных субстратов — бензальдегидов, малоновых эфиров и малононитрила (см. табл. 10, пример № 27).[224] Этот протекающий по типу реакций «домино» каскадный процесс начинается с конденсации ArCHO с $CH_2(CN)_2$, катализируемой ацетатом натрия, и продолжается аналогично электрохимическому взаимодействию малонового эфира с арилиденмалононитрилом (схема 19).[220]

**Схема 19**




Подводя итог обсуждению современного состояния исследований по применению непрямого анодного окисления органических соединений с использованием солей галогенводородных кислот в качестве медиаторов, можно констатировать, что за последние два десятилетия в этой области достигнут существенный прогресс. Важнейший результат — создание эффективных, технологически легко адаптируемых, экологически приемлемых, а в ряде случаев не имеющих аналогов в органической химии однореакторных методов получения широкого круга практически ценных соединений с использованием доступных реагентов и электрического тока как дешевого окислителя.

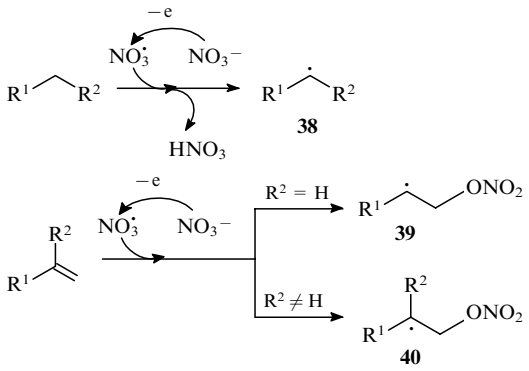
## V. Электроокисление с применением других неорганических реагентов

### 1. Электроокислительное расщепление спиртов электрогенерируемым периодатом

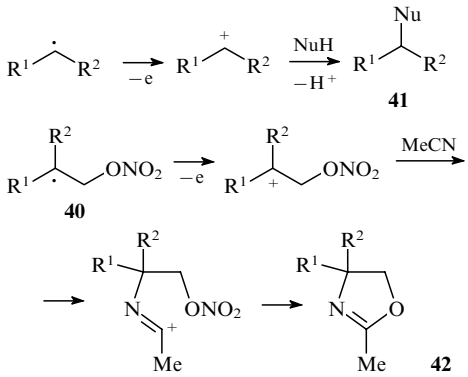
Окислительное расщепление вицинальных диолов, гидроксикетонов и аминоспиртов под действием электрогенерируемых периодатных ионов в водной и водно-органической средах существенно превосходит по эффективности химический вариант этой реакции (табл. 11, примеры №№ 1–6) (см.[227–230]). На основе этой электрохимической реакции разработан метод утилизации биомассы, образующейся при ферментации глюкозы и ксилозы. В частности, трудноутилизируемый бутан-2,3-диол в разбавленных водных растворах превращается с 80%-ным выходом по току в легковыделяемый ацетальдегид.[227,228] Двухфазный вариант данного метода с использованием межфазного катализатора позволяет осуществлять эффективное электроокислительное расщепление нерастворимых в воде вицинальных диолов, кетоспиртов и аминоэтанолов.

### 2. Окисление субстратов электрогенерируемыми нитратными радикалами

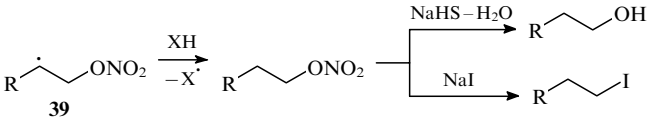
Алканы, простые эфиры, альдегиды и алкены окисляются электрогенерированными нитратными радикалами путем отрыва атомов водорода или присоединения к связям C=C. Эти реакции приводят к генерированию вторичных радикалов **38**–**40**.




Процесс обычно проводят в водно-органической среде с использованием *трет*-бутанола или ацетонитрила как органического сорастворителя в инертной атмосфере (исключением являются линейные алканы, электроокисление которых протекает в атмосфере кислорода). В этих условиях последующие электроокисление радикалов **38**, **40** и реакции образующихся карбокатионных интермедиатов с нуклеофилами (NuH) приводят к продуктам **41**, **42**;




а отрыв радикалами **39** атомов водорода от доноров протонов (XH) — к лабильным алкилнитратам. Последние при обработке водным гидросульфидом или иодидом натрия превращаются в спирты или иодиды.




Среди продуктов **41**, полученных таким путем, следует отметить смеси изомерных кетонов,[240] карбоновые кислоты и циклоалканоны, α,γ-алкандионы и α-дикетоны, ацетали альдегидов, спирты, алкилиодиды и оксазолины (см. табл. 11, примеры №№ 7–15).[231–233] Генерируемые из альдегидов в указанных условиях ацильные радикалы в присутствии активных акцепторов, в частности эфиров акриловой, метакриловой, малеиновой и итаконовой кислот, образуют эфиры диацилзамещенных пропионовых и янтарных кислот (**43**).[231,234]

**Таблица 11**. Непрямое анодное и катодное окисление органических соединений, катализируемое неорганическими редокс-системами.

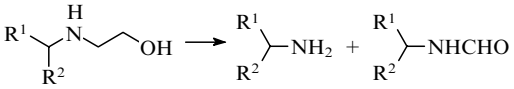
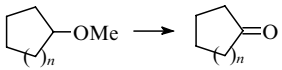
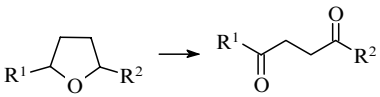
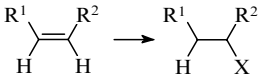
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | |
| *Медиатор* — $IO_4^-/IO_3^-$ *(20–40 мол.%)* | | | | | |
| $MeCH(OH)CH(OH)Me \longrightarrow 2\,MeCHO$ | 1 | (80) [a] | ДЭ | $H_2O$ | 227, 228 |
| | 2 | (100) [b] | ДЭ | $H_2O$ | 228 |
| $PhCH(OH)CH(OH)Ph \longrightarrow 2\,PhCHO$ | 3 | ~100 | ДЭ | $CH_2Cl_2$, $H_2O$, $Bu^n_4NHSO_4$ | 229, 230 |
| $PhCH(OH)C(O)Ph \longrightarrow PhCHO + PhCO_2H$ | 4 | 48 | ДЭ | $CH_2Cl_2$, $H_2O$, $Bu^n_4NHSO_4$ | 229, 230 |
| $n\text{-}C_8H_{17}CH(OH)CH(OH)(CH_2)_7CO_2H \longrightarrow n\text{-}C_8H_{17}CHO + OCH(CH_2)_7CO_2H$ | 5 | 90 | ДЭ | $CH_2Cl_2$, $H_2O$, $Bu^n_4NHSO_4$ | 229, 230 |
|  ($R^1$ = Ph, 4-$MeC_6H_4$, 4-$ClC_6H_4$; $R^2$ = H, Me; $R^1$–$R^2$ = $(CH_2)_5$) | 6 | 58–70 | ДЭ | $CH_2Cl_2$, $H_2O$ | 230 |
| *Медиатор* — $NO_3^{\bullet}/NO_3^-$ | | | | | |
| $RCH_2OMe \longrightarrow RCO_2H$ (R = Alk) | 7 | 69–77 | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 231 |
|  ($n$ = 1, 2) | 8 | ~90 | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 231 |
|  ($R^1$, $R^2$ = Alk) | 9 | ~92 | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 231 |
| $2\,RCHO \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$ (R = Alk) | 10 | ~20 | БЭ | MeCN, $H_2O$ | 231 |
| $RCH_2OH + MeOH \longrightarrow RCH(OMe)_2$ (R = Alk) | 11 | 62–73 | БЭ | MeOH | 232 |
|  | 12 | 52–78 (X = OH) | БЭ | MeCN, $Et_2O$, $H_2O$ | 233 |
| | 13 | 67–70 (X = I) | БЭ | MeCN, $Et_2O$, $H_2O$ | 233 |
| ($R^1$ = $Bu^n$, n-$C_7H_{15}$; $R^1$–$R^2$ = $(CH_2)_n$ ($n$ = 4, 6); X = OH, I) | | | | | |

**Таблица 11** (продолжение).

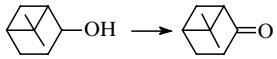
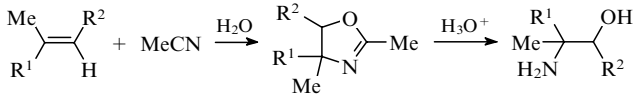
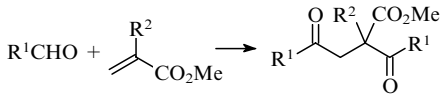
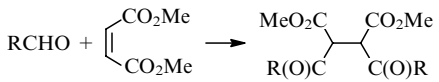
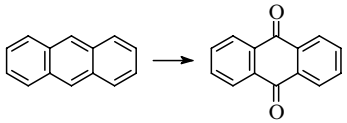
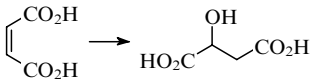
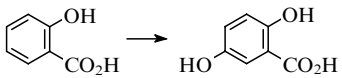
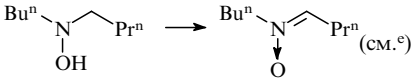
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | |
| | | *Медиатор* — $NO_3^{\bullet}/NO_3^-$ | | | |
|  | 14 | 70 | БЭ | $MeCN$, $Et_2O$, $H_2O$ | 233 |
|  ($R^1 = R^2 = Me$; $R^1 = H$, $R^2 = Et$) | 15 | 69 – 77 | БЭ | $MeCN$, $Et_2O$, $H_2O$ | 231, 233 |
|  ($R^1 = Et$, $Pr^n$, $Pr^i$; $R^2 = H$, $Me$, $CH_2CO_2Me$) | 16 | 40 – 58 | БЭ | $MeCN$, $H_2O$ [c] | 231, 234 |
|  ($R = Alk$) | 17 | 47 | ДЭ | $MeCN$, $H_2O$ [c] | 234 |
| | | *Медиатор* — $H_2O_2/O_2$ – M (M = Mn, V, W, Os) | | | |
| $PhMe \longrightarrow PhCHO$ (см.[d]) | 18 | (171) | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 37 |
|  | 19 | 98 (152) | БЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$, $CHCl_3$ | 76 |
| $Bu^nOH \longrightarrow Pr^nCO_2H$ (см.[d]) | 20 | (166) | БЭ | $KOH$, $H_2O$ | 123 |
|  | 21 | 56 – 58 | ДЭ | $H_2SO_4$, $H_2O$ | 235, 236 |
|  | 22 | – | ДЭ | $H_2O$ | 237 |

**Таблица 11** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | электролизер | электролит | |
|  (см.[e]) | 23 | (177 – 182) | БЭ | $Na_2HPO_4$, $H_2O$ | 238 |
| $R_2S \longrightarrow R_2SO_2$ (см.[d])<br>(R = Me, $HOCH_2CH_2$, $HO_2CCH_2CH_2$) | 24 | (141 – 161) | БЭ или ДЭ | $H_2O$ | 169 |
| $R_2SO \longrightarrow R_2SO_2$ (см.[e, f])<br>(R = Me, $HOCH_2CH_2$, $HO_2CCH_2CH_2$) | 25 | 64 – 71 | БЭ или ДЭ | $KH_2PO_4$, $H_2O$ | 239 |
| $R_2S \longrightarrow R_2SO$ (см.[e, f])<br>(R = Me, $HOCH_2CH_2$, $HO_2CCH_2CH_2$) | 26 | 73 – 75 | БЭ или ДЭ | $KH_2PO_4$, $H_2O$ | 239 |

[a] «In-cell»-процесс; [b] «ex-cell»-процесс; [c] количество пропущенного электричества 10 $F \cdot моль^{-1}$; [d] параллельное непрямое анодное и катодное окисление с использованием редокс-пар $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ и $V^{5+}/V^{4+}$ (пример № 18), $V^{5+}/V^{4+}$ и $H_2O_2/O_2$ (пример № 20), $WO_4^{2-}/WO_5^{2-}$ и $Br^-/Br_2$ (пример № 23), $Os^{VIII}/Os^{IV}$ и $WO_4^{2-}/WO_2(O_2)_2^{2-}$ (пример № 24); [e] количество пропущенного электричества 2 $F \cdot моль^{-1}$; [f] непрямое катодное окисление с участием редокс-пары $HWO_4^-/HWO_5^-$.

**Таблица 12**. Непрямое анодное окисление органических субстратов с участием триариламинных медиаторов.

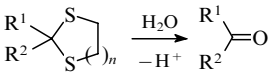
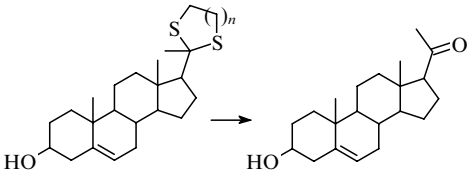
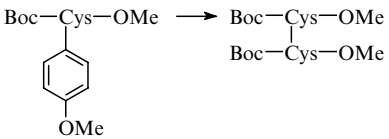
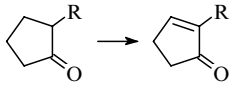
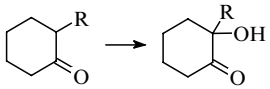
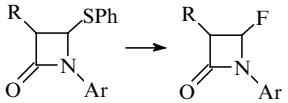
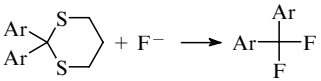
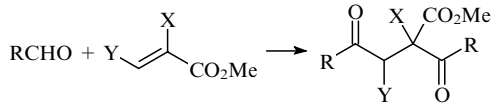
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Триариламин | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Синтез кетонов и полицистинилпептидов с селективным снятием защитных групп* | | | | | | |
|  | 1 | 70 – 95 | $(4\text{-}MeC_6H_4)_3N$ | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $LiClO_4$, $NaHCO_3$ | 6 |
| ($R^1$ = Alk, Ph; $R^2$ = H, Alk, $EtO_2C$; $R^1 – R^2$ = $(CH_2)_5$; $n$ = 1, 2) | | | | | | |
|  | 2 | ~100 | $(4\text{-}AcC_6H_4)_4N$ | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $LiClO_4$, $NaHCO_3$ | 6 |
| ($n$ = 1, 2) | | | | | | |
|  | 3 | 91 | $(4\text{-}BrC_6H_4)_4N$ | ДЭ | MeCN, $H_2O$, $LiClO_4$, $NaHCO_3$ | 6 |

**Таблица 12** (окончание).

| Реакция | Пример, № | Выход, % | Триариламин | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Синтез лактонов, кеталей α-гидроксикетонов непрямым анодным окислением циклоалканонов, алкенов и ацеталей* | | | | | | |
|  (R = Me, $Bu^t$) | 4 | 30 – 53 | $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | ДЭ | $MeCN, H_2O$ | 247 |
|  (R = Me, Ph) | 5 | 46 – 47 | $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | ДЭ | $MeCN, H_2O$ | 247 |
| $RCH{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow RC(O)Me$ (R = $PhCH_2$, cyclo-Alk) | 6 | 57 – 85 | $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$ [a] | БЭ | $MeCN, H_2O$ | 146 |
| $4\text{-}RC_6H_4Me + MeOH \longrightarrow 4\text{-}RC_6H_4CO_2Me$ (R = H, Me, $Bu^t$, Cl, Br) | 7 | 71 – 95 | $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | БЭ | $MeOH, CH_2Cl_2$ | 248 |
| $4\text{-}RC_6H_4CH(OMe)_2 + MeOH \longrightarrow 4\text{-}RC_6H_4C(OMe)_3$ | 8 | 78 – 93 | $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | БЭ | $MeOH, H_2Cl_2$ | 248 |
| *Синтез фторированных органических соединений* | | | | | | |
|  (R = H, $SiBu^tMe_2$; Ar = $4\text{-}XC_6H_4$ (X = H, Me, Br)) | 9 | 66 – 100 | $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | ДЭ | $MeCN, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 249 |
| $PhC(O)SAr \longrightarrow PhC(O)F$ (Ar = $4\text{-}XC_6H_4$ (X = H, Cl, MeO)) | 10 | 60 – 69 | $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | ДЭ | $MeCN, CH_2Cl_2, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 250 |
| $R^1C(SPh)_2R^2 \longrightarrow R^1CF_2R^2$ ($R^1$, $R^2$ = $4\text{-}XC_6H_4$ (X = H, F, Cl)) | 11 | 58 – 83 | $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$ или $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ | ДЭ | $MeCN, CH_2Cl_2, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 251 |
|  | 12 | 87 – 98 | См.[b] | ДЭ | $MeCN, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 252 |
| | 13 | 63 – 99 | См.[c] | ДЭ | $MeCN, CH_2Cl_2, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 253 |
| (Ar = $4\text{-}XC_6H_4$ (X = H, Cl, F)) | 14 | 61 – 86 | См.[d] | ДЭ | $MeCN, CH_2Cl_2, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 254 |
| *Электроокислительные варианты озонолиза алкенов* | | | | | | |
| $4\text{-}XC_6H_4CH{=}CHC_6H_4Y\text{-}4 + H_2O \longrightarrow 4\text{-}XC_6H_4CHO + 4\text{-}YC_6H_4CHO$ (X, Y = H, $CF_3$, CN, CHO) | 15 | 93 – 96 | $(2\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_3)_3N$ | БЭ | $MeCN, CH_2Cl_2, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 255 |
| $3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3CH{=}CHC_6H_3(CF_3)_2\text{-}3,5 \longrightarrow 3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3CH{=}O$ | 16 | 95 | $(2\text{-}NO_2\text{-}4\text{-}MeC_6H_3)_3N$ | БЭ | $MeCN, CH_2Cl_2, Et_3N \cdot 3\,HF$ | 255 |




**43**

X = H: Y = H, $CO_2Me$; Y = H: X = Me, $CH_2CO_2Me$.

### 3. Окисление субстратов пероксидом водорода, электрогенерируемым *in situ* из кислорода

Уникальное свойство $H_2O_2$ как интермедиата непрямого катодного окисления заключается в его экологической чистоте. Эта особенность, а также более низкая стоимость электричества в сравнении с химическими окислителями, простота электрохимического генерирования, возможность получения $H_2O_2$ в условиях *in situ* из кислорода, позволяют рассматривать медиаторные системы на его основе как наиболее перспективные и эффективные среди подобных реагентов. Важнейшие достижения в использовании таких систем в непрямом электроокислении представлены в обзорах[241, 242]. Наиболее существенное из них — применение газодиффузионных гидрофобизированных электродов, изготовляемых из технического углерода (электрокатализатор) и политетрафторэтилена (гидрофобизатор-связующее).[243] Такой углеграфитовый электрод позволяет создать высокоразвитую поверхность контакта трех фаз (электрокатализатора, водного электролита и газообразного реагента при нулевом перепаде давления), обеспечить хороший контакт реагентов и электролита и благодаря этому повысить скорость электрогенерирования $H_2O_2$ более чем на два порядка при 95–99%-ном выходе по току.[244] С использованием электрогенерирования $H_2O_2$ *in situ* из кислорода разработаны эффективные методы электросинтеза муравьиной,[244] яблочной[235, 236] и 2,5-дигидроксибензойной[237] кислот путем катодного окисления формальдегида, малеиновой и салициловой кислот соответственно, а также синтез солей гуминовых и поликарбоновых кислот[244] из органической массы каменного угля. Кроме того, параллельное катодное и анодное окисление органических субстратов успешно применено, например, для синтеза бензальдегида из толуола,[37] антрахинона из антрацена,[76] масляной кислоты из *н*-бутанола,[123] нитронов из вторичных аминов,[238] сульфонов из сульфоксидов[239, 245] и сульфоксидов из сульфидов[169] (см. табл. 11, примеры №№ 18–26). Этот метод используют также для электрохимической очистки сточных вод от органических токсикантов.[242, 245] В качестве примера приведем общие реакционные схемы двух таких процессов — параллельного электросинтеза бензальдегида из толуола в анодной и катодной камерах электролизера (схема 20) и нитронов из вторичных аминов в бездиафрагменной ячейке (схема 21).

**Схема 20**

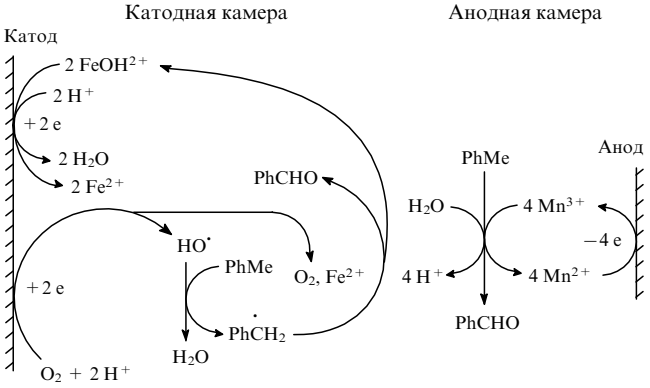
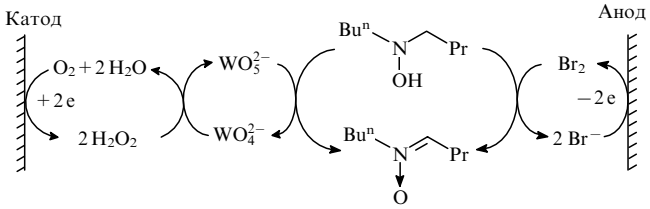



**Схема 21**



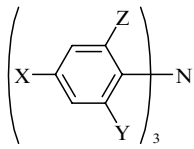

Бензальдегид и нитроны получены с выходами по току 171 и 182%.[37, 238]

## VI. Электроокисление, катализируемое органическими медиаторами

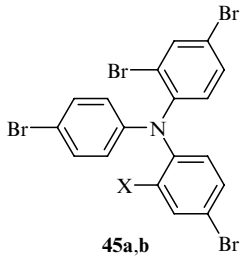
Органические медиаторы электроокисления представляют интерес благодаря их доступности и легкости структурной модификации молекул.

### 1. Непрямое окисление с участием триариламинных медиаторов

До начала 1980-х годов катализируемые органическими медиаторами реакции окисления не привлекали внимания электрохимиков, так как существовало представление о низкой каталитической эффективности таких медиаторов, поскольку их активные формы — соответствующие катион-радикалы — обычно нестабильны и легко вступают во взаимодействие с нуклеофилами, что приводит к их выводу из цикла электрорегенерирования. И только после того как были получены высокоустойчивые по отношению к нуклеофилам замещенные в *пара*- и *орто*-положениях триариламинные катион-радикалы, органические медиаторы (например, соединения **44** и **45**) стали широко применяться в процессах непрямого электроокисления.[6]




**44a–f**




**45a,b**

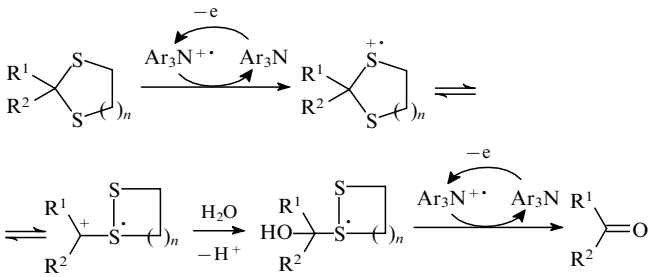
| Соединение | X | Y | Z | $E^\circ_{ox}$, В† |
|---|---|---|---|---|
| **44a** | MeO | H | H | 0.76 |
| **44b** | Br | H | H | 1.30 |
| **44c** | Br | Br | H | 1.74 |
| **44d** | Me | $NO_2$ | H | 1.80 |
| **44e** | $NO_2$ | H | H | 1.80 |
| **44f** | Br | Br | Br | 1.96 |
| **45a** | H | – | – | 1.42 |
| **45b** | Br | – | – | 1.56 |

Окислительный потенциал ($E^\circ_{ox}$) и стабильность триариламинных медиаторов существенно зависят от природы заместителей в *пара*- и *орто*-положениях. Значение $E^\circ_{ox}$ может варьировать от 0.76 до 1.96 В, а число циклов регенерации, например для трис(2,4-дибромфенил)амина (**44c**), достигает 2500.[6, 246]

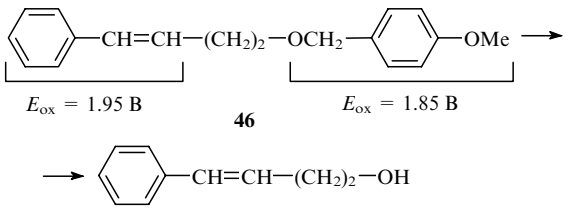
† Здесь и далее значения $E^\circ_{ox}$ даны относительно нормального водородного электрода (н.в.э.).

Электрогенерируемые триариламинные катион-радикалы, в отличие от медиаторов на основе металлов в высоких степенях окисления, обладают гораздо более выраженной способностью образовывать метастабильные комплексы с субстратами. Это облегчает протекание окислительного процесса и позволяет окислять субстраты с окислительным потенциалом, превышающим $E^{\circ}_{ox}$ медиатора вплоть до 1 В, а также проводить процесс в более мягких условиях и с более высокой селективностью.[6]

Непрямое электроокисление с участием триариламинных медиаторов можно использовать для селективного окислительного снятия защитных групп. Например, этим способом легко удаляются 1,3-дитиановые и 1,3-дитиолановые группы в различных кетонах, в том числе в кетонах, содержащих стероидный макроцикл с гидроксильными группами (табл. 12, примеры №№ 1, 2). Механизм процесса можно представить следующим образом:

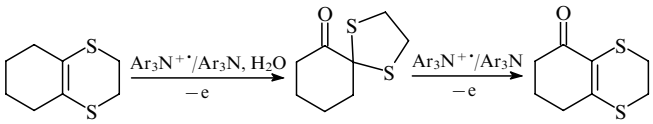



В электрохимических условиях осуществлено снятие анизилметильной защиты с OH-группы 4-фенилбут-3-енола; окислительные потенциалы электрофорных фрагментов в соединении **46** различаются лишь на 100 мВ.[6]

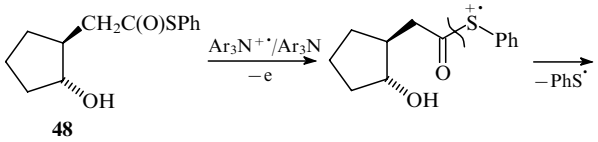


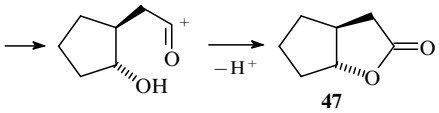

Данный метод использован также для селективного удаления защитных групп с *S*-цистиновых остатков полипептидов при направленном образовании дисульфидных мостиков (см. табл. 12, пример № 3).[6]

Триариламинные медиаторы проявили высокую каталитическую активность в таких электроокислительных процессах, как перегруппировка сераорганических соединений[6]



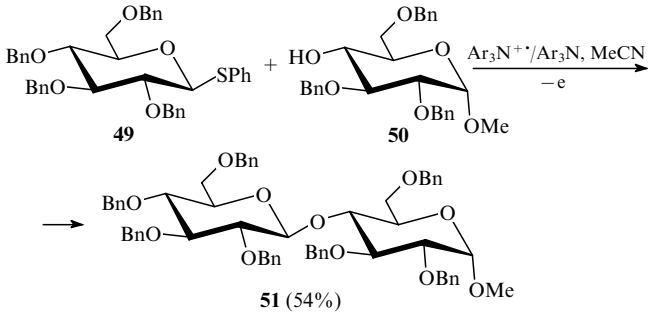

и синтез труднодоступного *транс*-циклопентано-γ-лактона (**47**) из *S*-фенил-*транс*-2-гидроксициклопентилтиоацетата (**48**).[6]




Следует упомянуть также электроокислительное α,β-дегидрирование циклопентанонов, α-гидроксилирование циклогексанонов (см. табл. 12, примеры №№ 4, 5)[247] и катализируемое триариламином **44b** совместно с палладием оксигенирование алкенов (см. раздел III.5).[146]

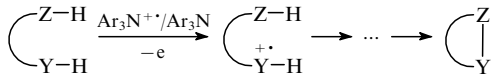
В бездиафрагменном электролизере осуществлено гликозилирование *S*-гликозидов (**49**) *O*-гликозидами (**50**), приводящее к соответствующим β-*O*-связанным дисахаридам (**51**).[256]



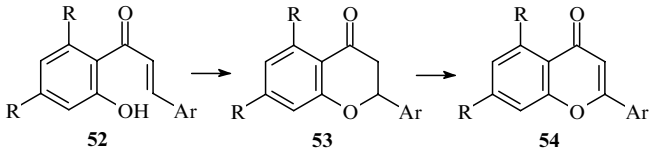

Ar = $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N$.

Важным этапом в развитии и использовании катализируемого триариламинными медиаторами окисления органических субстратов стала возможность проведения процесса в бездиафрагменном электролизере в метаноле. Таким путем были получены метилбензоаты и триметилортобензоаты (см. табл. 12, примеры №№ 7, 8).[248]

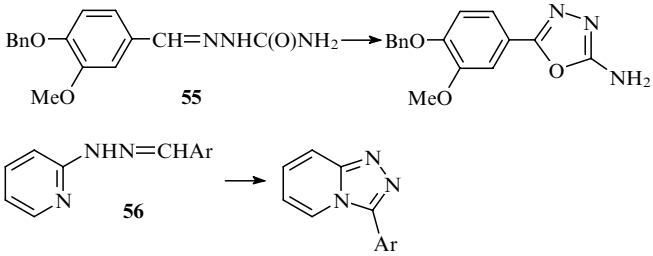
Триариламинные медиаторы нашли также применение в электросинтезе гетероциклических соединений. Этот метод основан на катализируемом триариламинами электрохимическом образовании гетероатомных катион-радикалов, способных к циклизации.[257]

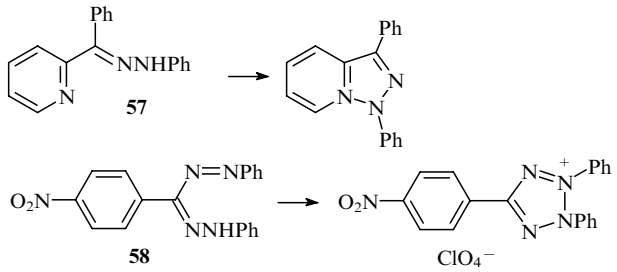



С использованием такого подхода из гидроксихалконов **52** синтезированы флавоноиды **53**, **54**,[257]

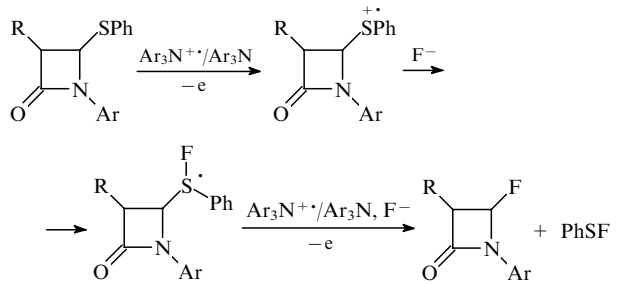



а из азометинов **55**–**58** — соответствующие азотистые гетероциклы.[258]

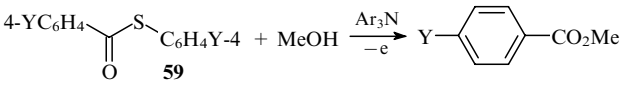




Поразительный эффект был достигнут при использовании триариламинных медиаторов в электросинтезе фторированных β-лактамов (см. табл. 12, пример № 9), применяемых в качестве «строительных блоков» при построении углеводов и аминокислот. В качестве фторирующего реагента выступала соль триэтиламина ($Et_3N \cdot 3HF$). При электроокислении β-фенил-сульфенил-β-лактамов в присутствии 10 мол.% $(2,4\text{-}Br_2C_6H_3)_3N$ (**44c**) целевой продукт был получен с выходом 83%, при этом расход электричества на 1 моль исходного лактама составил 2.9 F.[249] В отсутствие медиатора наблюдались сильная пассивация анода, высокий расход электричества — 6.9 F·моль$^{-1}$, а выход лактама составил лишь 37%. Механизм этого процесса с участием медиатора **44c** можно представить следующим образом:

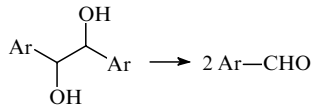


По аналогичному механизму протекает катализируемое триариламинными медиаторами электрохимическое десульфидирование *S*-арилтиобензоатов и дитиоацеталей (см. табл. 12, примеры №№ 10, 11).[250, 251] Отметим, что в присутствии метанола происходит метоксидесульфидирование *S*-арилтиобензоатов (**59**).[259]

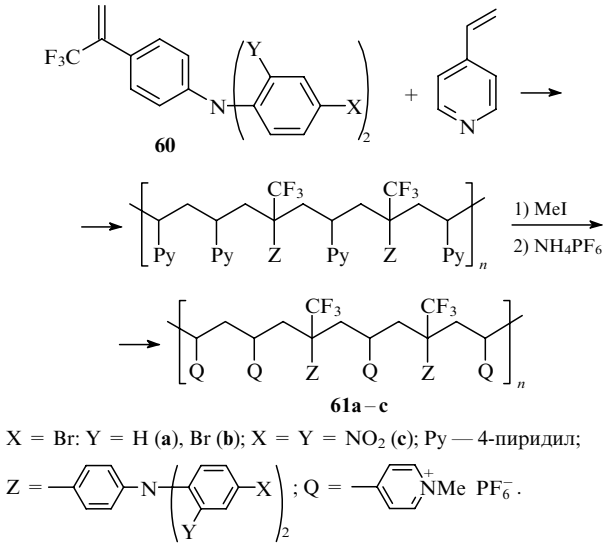


Введение атомов фтора в органическую молекулу альтернативными химическими методами обычно требует использования высокотоксичных реагентов, поэтому перспективность электрохимического синтеза фторированных продуктов очевидна. Непрямое электроокислительное дифтордесульфидирование дитиоацеталей происходит также в присутствии 4-метоксифенилиодида, двойной медиаторной системы 4-метоксифенилиодид–анионы хлора и пары $Br^+/Br^-$ (примеры №№ 12–14 включены в табл. 12 для сравнения).[252–254]

С участием недавно полученного легкодоступного триариламинного медиатора — трис(2-нитро-4-метилфенил)-амина — разработаны электрокаталитические варианты расщепления замещенных электроноакцепторными группами алкенов (см. табл. 12, пример № 15) и гликолей, труднореализуемого под действием химических окислителей.[255]



Важный вклад в развитие катализируемых триариламинными медиаторами процессов электроокисления внесли хорошо растворимые в обычных органических растворителях полиэлектролиты с включенными в их структуру триариламинными фрагментами.[260] Такие полимеры были получены сополимеризацией диарил-4-(1-трифторметилвинил)ариламинов (**60**) с 4-винилпиридином и последующей обработкой сополимера метилиодидом и аммонийгексафторфосфатом. Медиаторы **61** были апробированы на модельном примере непрямого электроокисления $PhCH_2OH$ в PhCHO.



**61a–c**

X = Br: Y = H (**a**), Br (**b**); X = Y = $NO_2$ (**c**); Py — 4-пиридил;

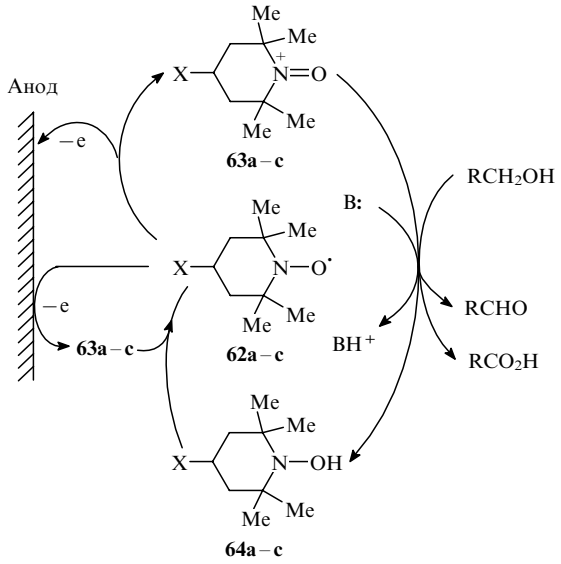


Благодаря гомогенному распределению в растворе полимерные медиаторы **61** способствуют эффективному переносу электронов между своей окисленной формой и субстратом, устраняют диффузионные ограничения, характерные для электрохимических процессов. Кроме того, преимущество связанных с полимерной основой редокс-катализаторов состоит в возможности сравнительно простого их выделения из реакционной среды путем ультрафильтрации или осаждения, а также в отсутствии необходимости дополнительного использования другого электролита. Эти преимущества позволяют существенно упростить процесс очистки и регенерирования медиатора. До синтеза полиэлектролитов **61** полимерные триариламины применяли исключительно в виде редокс-полимерных покрытий, нанесенных на поверхность электродов. Однако из-за низкой стабильности, ограниченной проницаемости и медленного переноса заряда через полимерную пленку такие покрытия оказались непригодными для электрокаталитического синтеза.

## 2. Окисление с использованием в качестве медиаторов стабильных 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксильных радикалов

Катализирующий эффект 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксильных радикалов **62a–c** в непрямом электроокислении органических соединений обусловлен превращением этих радикалов в результате одноэлектронного переноса в оксоаммониевые катионы **63a–c**. Последние представляют собой электрорегенерируемые высокореакционноспособные реагенты, вызывающие в присутствии оснований быстрый отрыв гидрид-ионов от окисляемых соединений, в частности от первичных спиртов (схема 22).[6, 261, 262]

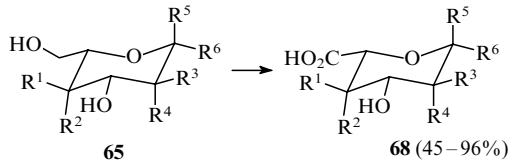
**Схема 22**




X = H (**a**), $PhCO_2$ (**b**), AcNH (**c**).

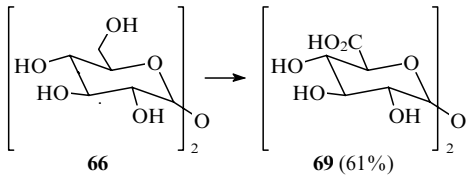
Использование ТЕМПО и его производных в качестве медиаторов позволяет проводить синтез альдегидов при существенно более низком анодном потенциале (0.4 В), чем окислительный потенциал спиртов (> 2 В). Электролиз ацетонитрильных растворов спиртов в диафрагменной ячейке исключает дальнейшее окисление образующихся альдегидов в карбоновые кислоты и обеспечивает эффективное и селективное превращение первичных спиртов в соответствующие альдегиды (табл. 13, пример № 1).[261]

В случае электроокисления первичных спиртов в водных и водно-органических растворах в бездиафрагменной ячейке гидратация образующихся альдегидов приводит к их быстрому превращению в соответствующие кислоты. Так, в этих условиях моно- (**65**) и дисахариды (**66**, **67**) окисляются до уроновых кислот **68** – **70**.[262 – 264]

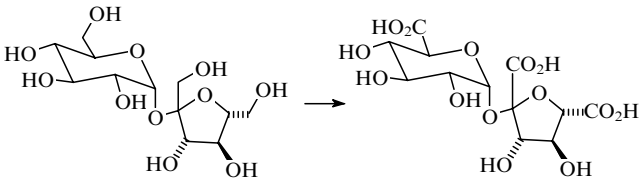


**65** **68** (45 – 96%)

$R^1$, $R^2$ = $R^3$, $R^4$ = H или OH; $R^5$ = H,
$R^6$ = $Me(CH_2)_nO$ ($n$ = 0, 7, 11); $R^5$ = OH, $R^6$ = H.



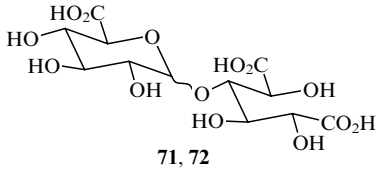
**66** **69** (61%)



**67** **70** (61%)

Аналогичным превращениям подвергаются олиго- и полисахариды, например картофельный крахмал, а также алкилгликозиды и β-D-глюкопиранозилазид (см. табл. 13, примеры №№ 3, 4).[264, 265]

В диафрагменном электролизере из мальтозы и целлобиозы с высокими выходами по току (95%) получены кислоты **71** и **72** соответственно (электролит — водный ацетонитрил).[263]



**71**, **72**

Изомеры: α (**71**), β (**72**).

В результате катализируемого ТЕМПО непрямого анодного окисления нафтолов, фенантрола, арилалкиловых эфиров, метилхинолинов и фенантрена образуются соответствующие димеры. Например, из 1-нафтола или его метилового эфира получена смесь изомерных продуктов с гидроксильными или метоксильными группами в положениях 2,2′, 2,4′ и 4,4′;[266] из 2-нафтола и его метилового эфира — 2,2′-дигидрокси- и 2,2′-диметоксизамещенные димеры, из 2-фенантрола — 2,2′-дигидроксидифенантрен, из 2(4)-метилнафталинов — 3,3′-диметил-2,2′(4,4′)-дихинолины (см. табл. 13, примеры №№ 5 – 8).[266 – 268]

Дальнейшие исследования непрямого электроокисления органических соединений, катализируемого ТЕМПО, были направлены на повышение его эффективности за счет увеличения числа циклов медиатора и усовершенствования методик, а также на получение хиральных соединений. В результате были разработаны две группы электрохимических процессов. К первой группе относятся процессы, проводимые в двухфазной водно-органической системе с использованием двойных медиаторных систем, включающих ТЕМПО в качестве ключевого компонента.[269 – 274, 286] Ко второй группе относятся процессы с использованием ТЕМПО, нанесенных на покрытые полимерными полипиррольными или полиакрилкислотными пленками аноды (обычно графитотканевые),[274 – 283, 287 – 289] проводимые в присутствии хиральных оснований.[278 – 281] В последнем случае за счет более быстрого селективного окисления (*R*)-энантиомерных форм рацемических субстратов образуются хиральные продукты.

К достижениям непрямого электроокисления с использованием *N*-оксильных медиаторов типа ТЕМПО следует отнести следующие электрохимические процессы, осуществленные в последние годы.

1. Электроокислительное дегидрирование спиртов под действием двойной медиаторной системы ТЕМПО – NaBr в двухфазной водно-органической среде. Эта реакция была успешно использована для получения широкого круга альдегидов и кетонов, например 4-хлорбутаналя, формилциклопропанов, 3-феноксибензальдегида (см. табл. 13, примеры №№ 17 – 19):[273] для синтеза альдегидных $C_{10}$-компонент аналогов ювенильных гормонов метопрена и гидропрена,[271] а также для селективного превращения 6β-метил-3β,5α-дигидрокси-16α,17α-циклогексанопрегнан-20-она (**73**) в 6β-метил-5α-гидрокси-16α,17α-циклогексанопрегнан-3,20-дион (**74**) (см. табл. 13, пример № 20). Последний представляет интерес как полупродукт синтеза прогестина (**75**) — лекарственного препарата для лечения гормональных болезней.[274]

**Таблица 13**. Непрямое анодное окисление органических соединений с участием медиаторных систем на основе ТЕМПО.

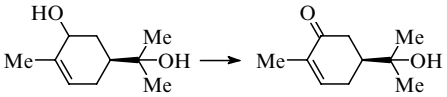
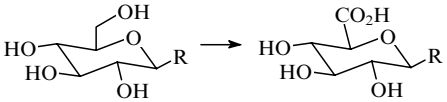
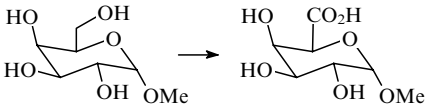
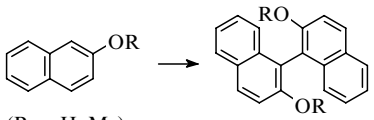
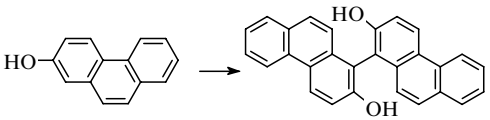
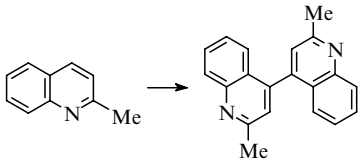
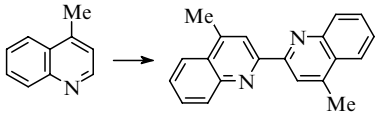
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Синтез альдегидов, кетонов и карбоновых кислот непрямым анодным окислением спиртов в гомогенной среде* | | | | | | |
| $4\text{-}XC_6H_4CH_2OH \longrightarrow 4\text{-}XC_6H_4CHO$ (X = H, Me, MeO) | 1 | 71 – 85 (52 – 63) | **62a** | ДЭ | MeCN | 261 |
|  | 2 | 76 | **62a** | ДЭ | MeCN, $H_2O$ | 263 |
|  (R = MeO, n-$C_8H_{17}O$, $N_3$) | 3 | 58 – 85 | **62a** | ДЭ | MeCN, $H_2O$ | 264, 265 |
|  | 4 | 53 | **62a** | ДЭ | MeCN, $H_2O$ | 264 |
| *Синтез димеров (гет)аренов* | | | | | | |
|  (R = H, Me) | 5 | 96 – 98 | **62c** [a] | ДЭ | MeCN | 266 |
|  | 6 | 94 | **62c** [a] | ДЭ | MeCN | 267 |
|  | 7 | > 92 | **62c** [a] | ДЭ | MeCN | 268 |
|  | 8 | > 92 | **62c** [a] | ДЭ | MeCN | 268 |

**Таблица 13** (продолжение).

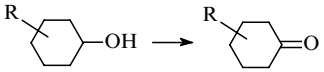
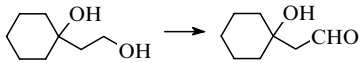
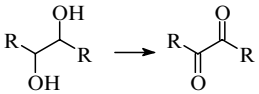
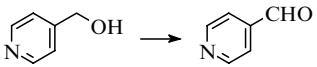
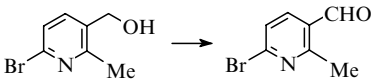
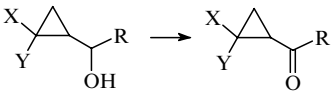
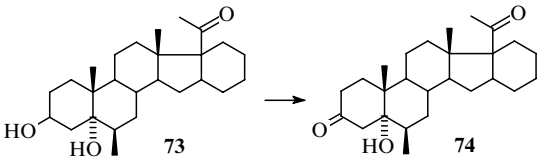
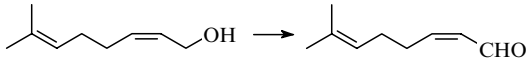
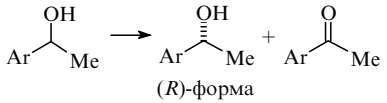
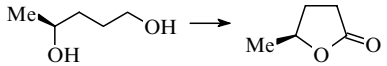
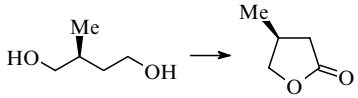
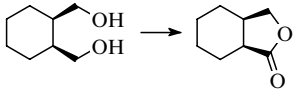
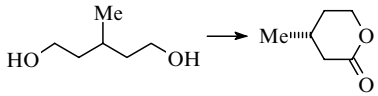
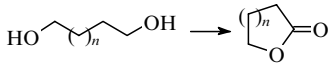
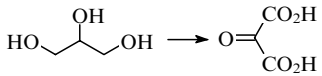
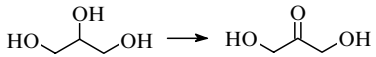
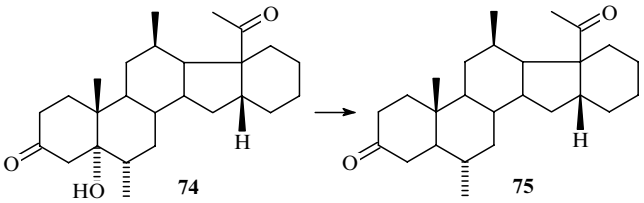
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Синтез альдегидов и кетонов непрямым анодным окислением спиртов в двухфазной системе* | | | | | | |
| $R^1R^2CHOH \longrightarrow R^1R^2C(O)$ ($R^1$ = Alk, Ph; $R^2$ = H, Alk) | 9 | 93 – 97 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 269 – 271 |
|  (R = 4-$Bu^t$, 2-OAc) | 10 | 93 – 97 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 269, 270 |
|  | 11 | 87 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 269, 270 |
| $R-C\equiv C-CH_2OH \longrightarrow R-C\equiv C-CHO$ (R = Alk) | 12 | 90 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 269, 270 |
|  (R = Alk) | 13 | 85 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 269, 270 |
| $ArCH_2OH \longrightarrow ArCHO$ (Ar = 4-$XC_6H_4$ (X = $Bu^t$, MeO, $NO_2$); 2-$PhOC_6H_4$, 3,4,5-$(MeO)_3C_6H_2$) | 14 | 76 – 93 | **62b** – $Bu^n_4NBr_3$ | ДЭ [b] | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 272 |
|  | 15 | 94 | **62b** – $Bu^n_4NBr_3$ | ДЭ [b] | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 272 |
|  | 16 | 90 | **62b** – $Bu^n_4NBr_3$ | ДЭ [b] | $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 272 |
| $Cl(CH_2)_4OH \longrightarrow Cl(CH_2)_3CHO$ | 17 | 70 – 90 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $NaHCO_3$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 273 |
| 3-$PhOC_6H_4CH_2OH \longrightarrow$ 3-$PhOC_6H_4CHO$ | 18 | 85 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $NaHCO_3$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 273 |
|  (X, Y = H, Cl, Br; R = H, $CH_2CH(OEt)_2$) | 19 | 56 – 98 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $NaHCO_3$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 273 |
|  **73** **74** | 20 | 88 | **62b** – $Br^-$ | БЭ | $NaHCO_3$, $H_2O$, $CH_2Cl_2$ | 274 |

**Таблица 13** (окончание).

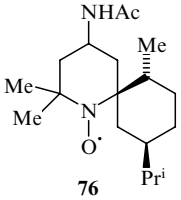
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия | | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | электролизер | электролит | |
| *Непрямое анодное окисление субстратов с участием аналогов ТЕМПО* | | | | | | |
|  | 21 | 100 (80 – 90) | **62b** – $Br^-$ (см.[a]) | ДЭ | MeCN | 275, 276 |
| RSH ⟶ RS – SR (R = Alk) | 22 | 100 ( > 90) | **62b** – $Br^-$ (см.[a]) | ДЭ | MeCN | 277 |
|  (*R*)-форма (Ar = Ph, 4-$XC_6H_4$ (X = Me, Cl, MeO)) | 23 | 53 | **62b** – $Br^-$ + **77**[a] | ДЭ | MeCN | 278 |
| | 24 | 100 | **76** – $Br^-$ | ДЭ | MeCN | 279 |
| | 25 | 80 – 91 | PE-*N*-Oxyl[c] | ДЭ | MeCN | 280 |
| | 26 | 42 – 88 | (*S*)-**78** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $NaHCO_3$ | 281 |
|  | 27 | 48 | **62c** – $Br^-$ + **77**[a] | ДЭ | MeCN | 282 |
| | 28 | 95 (96) | **76** – Br (см.[a]) | ДЭ | MeCN | 283 |
|  | 29 | 94 | **62c** – $Br^-$ + **77**[a] | ДЭ | MeCN | 282 |
|  | 30 | 92 | **76** – Br (см.[a]) | ДЭ | MeCN | 283 |
| | 31 | 92 | (*S*)-**78** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $NaHCO_3$, NaBr | 281 |
|  | 32 | 96 | **62c** – $Br^-$ + **77**[a] | ДЭ | MeCN | 282 |
| | 33 | 96 (97) | **76** – $Br^-$ | ДЭ | MeCN | 283 |
|  (*n* = 1, 2) | 34 | 72 – 84 | (*S*)-**78** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, $NaHCO_3$ | 281 |
|  | 35 | – | **62a** – $Br^-$ | БЭ | $H_2O$, NaCl | 284 |
|  | 36 | – | **62a** | БЭ | $H_2O$, $NaHCO_3$ | 285 |

[a] Использован ТЕМПО, иммобилизованный на поверхности графитового тканевого анода; [b] «ex-cell»-процесс; [c] полиэтиленовые гранулы с иммобилизованным на поверхности ТЕМПО.

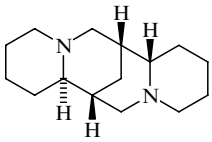


**74** **75**

2. Асимметрическая лактонизация диолов, которая основана на их непрямом анодном окислении *N*-оксильным медиатором, иммобилизованном на покрытом полиакриловой пленкой графитовом аноде. В качестве медиаторов были использованы как хиральный радикал (например, пиперидиноксил **76**), так и нехиральный ТЕМПО в сочетании с хиральным основанием — алкалоидом спартеином (**77**) (см. табл. 13, примеры №№ 23, 24, 27, 28).[278, 279, 282, 283]



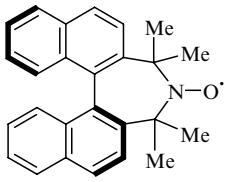
**76**



**77**

3. Окисление спиртов в карбонильные соединения в дисперсной системе, состоящей из полиэтиленовых гранул с иммобилизованным на их поверхности *N*-оксильным медиатором (PE-*N*-oxyl) и водного раствора $NaHCO_3$ и NaBr.[280]

4. Кинетическое разделение энантиомерных форм вторичных спиртов за счет более быстрого анодного окисления одной из них при участии хирального медиатора. Например, при непрямом электроокислении рацемических 1-арилэтанолов в присутствии *N*-оксила (*S*)-**78** (*S*)-энантиомеры превращаются в кетоны, а (*R*)-энантиомеры остаются неокисленными (см. табл. 13, пример № 26).[281]



(*S*)-**78**

5. Электроокислительное превращение глицерина в кетомалоновую кислоту или (при контролируемом потенциале 1.1 В) в 1,3-дигидроксипропан-2-он (см. табл. 13, примеры №№ 35, 36).[284, 285]

Оригинальность третьего и четвертого процессов состоит в использовании не содержащей органического растворителя гетерогенной дисперсной системы, включающей иммобилизованный на полиэтиленовых частицах *N*-оксил (дисперсная фаза системы) и водный раствор $NaHCO_3$ и NaBr (дисперсная среда системы). Они могут быть реализованы как замкнутые экологически чистые процессы с многократным использованием компонентов дисперсионной системы. Другой отличительной чертой этих методов является простота выделения целевых продуктов (рис. 1).

Актуальность селективного превращения глицерина в 1,3-дигидроксипропан-2-он (дигидроксиацетон) определяется быстро растущими излишками первого и потребностью во втором. Глицерин образуется как побочный продукт в производстве биодизельного топлива. Дигидроксиацетон используется при получении фунгицидов и в качестве дубящего средства в косметической промышленности. В частности, он является основным активным ингредиентом в кремах, предназначенных для защиты кожи от солнечных лучей. Наличие в молекуле глицерина трех гидроксильных групп, обладающих близкой реакционной способностью, существенно осложняет его превращение в дигидроксикетон с ис-

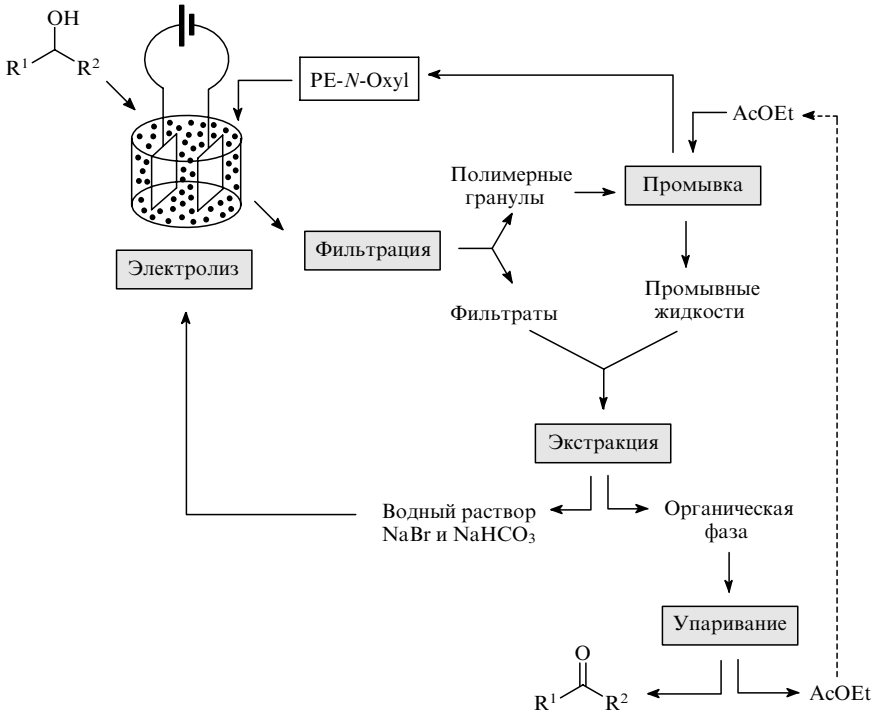



**Рис. 1.** Принципиальная схема процесса электроокисления спиртов в дисперсной системе.

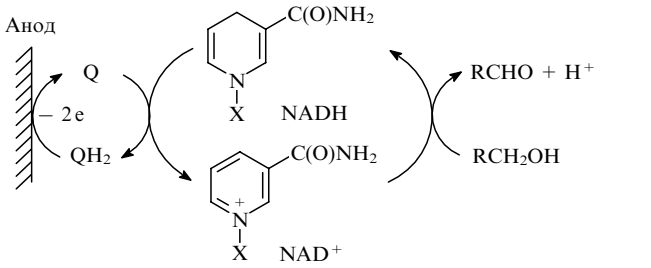
пользованием обычных химических окислителей из-за легкого последующего окисления. Электроокисление глицерина при контролируемом потенциале (его конверсия при этом не превышает 25%) позволяет получать дигидроксиацетон с выходом, сопоставимым с выходом при его получении ферментацией. При более высокой конверсии происходит окисление кетона, приводящее к предпочтительному образованию гидроксипировиноградной кислоты, $HOCH_2C(O)CO_2H$. В условиях контролируемого потенциала (1.1 В) превращения дигидроксиацетона в кислоту не происходит.

## 3. Электрохимические превращения с использованием органических медиаторов других типов

К другим органическим медиаторам электрохимических превращений относятся *N*-гидроксифталимид,[290–292] хиноны,[293] ферроценилэтиламин,[294] ароматические сульфиды и дисульфиды.[295, 296] В качестве медиатора электроокислительного инициирования радикально-цепных реакций высокую эффективность проявил трифенилстаннан (табл. 14).[297] Небольшое число циклов обращения этих медиаторов, которое обычно не превышает 10, обусловливает их существенно более низкую каталитическую эффективность по сравнению с триариламинами и *N*-оксильными радикалами. По этой причине мы приводим в обзоре только наиболее показательные примеры процессов с их участием. Из-за взаимодействия окисленных форм органических медиаторов с водой и их ограниченной растворимости в водных средах непрямое электроокисление проводят в безводной среде.

Из реакций с участием медиаторов класса гетероциклических хинонов (Q) особого внимания заслуживает катализируемый ими процесс электроокисления восстановленной формы никотинамиддинуклеотида (NADH). На основе такого регенерирования $NAD^+$ создан электроэнзиматический метод окисления спиртов (схема 23).[293, 294]

**Схема 23**




При добавлении 2,2,2-трифторэтанола в растворитель, используемый при катализируемом тиоанизолом электро-

**Таблица 14**. Электрохимические превращения с участием *N*-гидроксифталимида (ГФИ), сульфидов или трифенилстаннана в качестве медиатора.

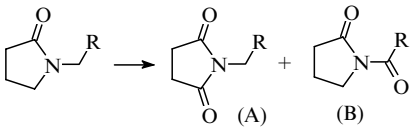
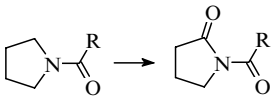
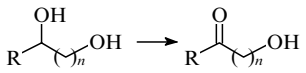
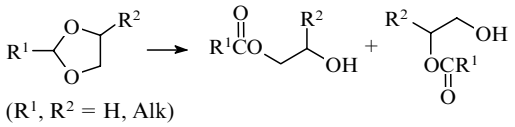
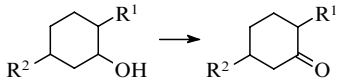
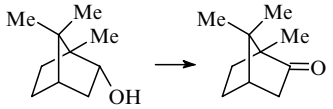
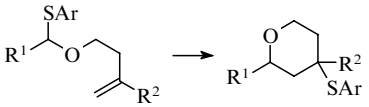
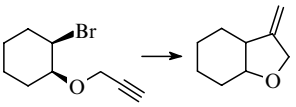
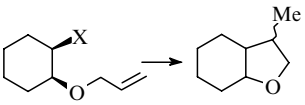
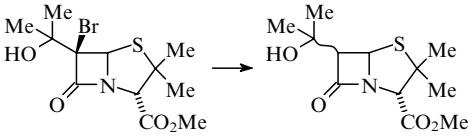
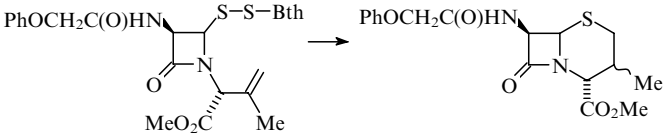
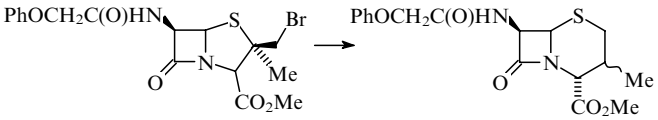
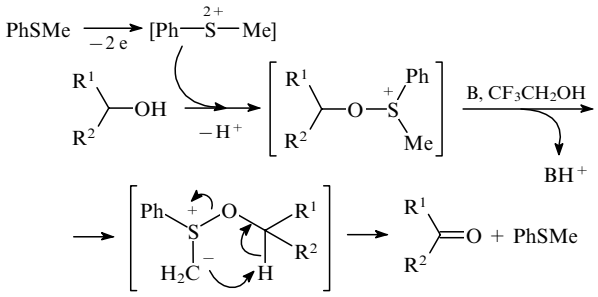
| Реакция | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия: электролизер | Условия: электролит | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
|  (R = H, Me, Ph) | 1 | 47–81 (A) 11–34 (B) | ГФИ | ДЭ | MeCN, Py [a] | 290 |
|  (R = Me, Ph) | 2 | 79–80 | ГФИ | ДЭ | MeCN, Py [a] | 290 |
|  (R = Me, *n* = 2; | 3 | 90 | ГФИ | БЭ | MeCN, Py | 291 |
| R = Ph, *n* = 1) | 4 | 51 | ГФИ | БЭ | MeCN, Py | 291 |
|  ($R^1$, $R^2$ = H, Alk) | 5 | – | ГФИ | БЭ | MeCN, Py | 291 |
|  ($R^1$, $R^2$ = H, Alk) | 6 | 79–80 | PhSMe | БЭ | MeCN, $CF_3CH_2OH$ | 295 |
|  | 7 | 85 | PhSMe | БЭ | MeCN, $CF_3CH_2OH$ | 295 |

**Таблица 14** (окончание).

| Схема реакции | Пример, № | Выход, % | Медиатор | Условия: электролизер | Условия: электролит | Ссылки |
|---|---|---|---|---|---|---|
|  ($R^1$ = H, n-$C_7H_{15}$, cyclo-$C_6H_{11}$, Ph, Bn, $MeO(CH_2)_2$; $R^2$ = H, Me) | 8 | 51 – 73 | $(4\text{-}FC_6H_5)_2S_2$ | ДЭ | $CH_2Cl_2$, $Bu_4^nNB(C_6F_5)_4$ | 296 |
|  | 9 | 65 | $Ph_3SnH$ | БЭ | ТГФ | 297 |
|  (X = Br, I) | 10 | 63 – 65 | $Ph_3SnH$ | ДЭ | ТГФ | 297 |
|  | 11 | 98 | $Ph_3SnH$ | ДЭ | ТГФ | 297 |
|  (Bth — бензотиазол-2-ил) | 12 | 80 | $Ph_3SnH$ | ДЭ | ТГФ | 297 |
|  | 13 | 80 | $Ph_3SnH$ | ДЭ | ТГФ | 297 |

[a] В присутствии кислорода.

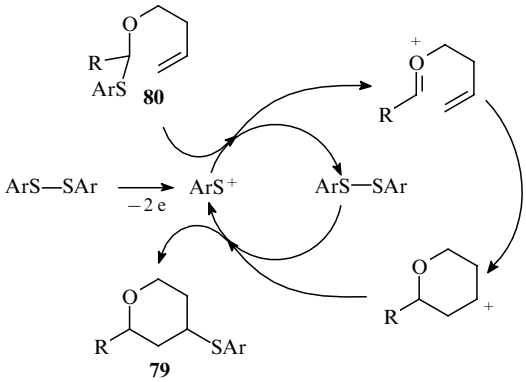
окислительном превращении вторичных спиртов в кетоны, обнаружен необычный эффект (см. табл. 14, примеры №№ 6, 7).[295]



Присутствие эквимолярного количества этого соединения позволило существенно повысить конверсию спиртов и выход целевых кетонов. Например, конверсия октан-2-ола увеличилась с 28 до 91%, а выход октан-2-она — с 10 до 86%. В отсутствие тиоанизола и 2,2,2-трифторэтанола удалось достигнуть лишь 15%-ной конверсии спирта и 3%-ного выхода кетона.

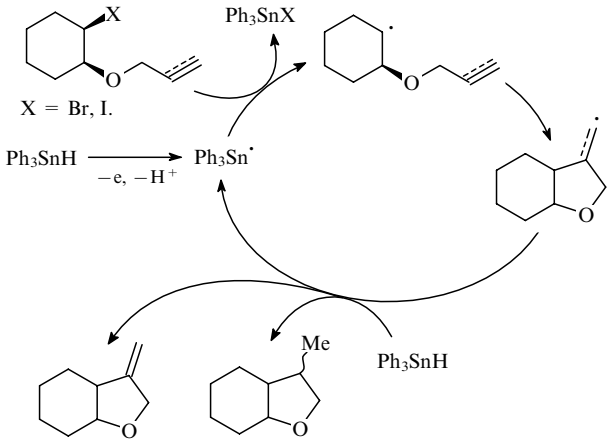
При электрохимическом генерировании арилтиокатионов из диарилдисульфидов и последующих реакциях $ArS^+$ с алкенами и ArSSAr образуются 4-арилтиотетрагидропираны **79** (см. табл. 14, пример № 8).[296] На основе этого процесса предложена и развита оригинальная концепция катионной цепной циклизации *O*-гомоаллил-*S*-арилтиоацеталей **80** — принцип, альтернативный свободно-радикальной циклизации органических соединений (схема 24).

**Схема 24**



Из наиболее важных процессов, катализируемых соединениями олова, следует отметить циклизацию галогензамещенных алкинов или алкенов в 3-винил- или 3-

**Схема 25**




(*endo* : *exo* = 2 : 1)

метилзамещенные октагидробензофураны (схема 25; см. табл. 14, примеры №№ 9, 10), а также превращения β-лактамных производных (см. табл. 14, примеры №№ 11 – 13).[297]

## VII. Заключение

Настоящий обзор отражает современное состояние органического электросинтеза, основанного на непрямом анодном и катодном окислении органических соединений. Наблюдаемый в последние десятилетия стремительный рост числа публикаций, посвященных разработке синтетических методов на базе таких процессов, свидетельствует о большом интересе к ним. Основные преимущества этих методов состоят в том, что они позволяют повысить селективность превращения исходных субстратов в целевые продукты, уменьшить расход энергии за счет ускорения электродных реакций и, что наиболее важно, снизить негативное влияние производства на окружающую среду за счет существенного уменьшения количества побочных продуктов и отходов. Благодаря данным преимуществам органический электросинтез имеет хорошие предпосылки для использования в промышленном масштабе. Поскольку электрический ток — самый доступный и дешевый окислитель, в ближайшем будущем можно ожидать дальнейших успехов в разработке новых методов органического электросинтеза, в создании более прогрессивных и перспективных электрохимических вариантов известных химических реакций и открытий процессов, не имеющих аналогов в классической органической химии.

## Литература


1. S.Torii. *Electroorganic Synthesis. Methods and Applications. (Ser. Monographs in Modern Chemistry. Vol. 15.)*. Kodansha; Wiley-VCH, Tokyo; Weinheim, 1985
2. К.Есида. *Электроокисление в органической химии. Роль катион-радикалов как интермедиатов в синтезе*. Мир, Москва, 1987
3. D.Pletcher. *Industrial Electrochemistry*. Chapman and Hall, London, 1990
4. S.Torii, T.Inokuchi. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. (Japan))*, **43**, 533 (1985); *Chem. Abstr.*, **103**, 61299 (1985)
5. T.Shono. *Tetrahedron*, **40**, 811 (1984)
6. E.Steckhan. *Top. Curr. Chem.*, **142**, 1 (1987)
7. *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987
8. *Органическая электрохимия. Т. 2.* (Под ред. М.Бейзера, Х.Лунда). Химия, Москва, 1988. Гл. 26
9. *Organic Electrochemistry*. (Eds H.Lund, O.Hammerich). Marcel Dekker, New York, 2001
10. Ю.Г.Будникова, Г.К.Будников. *Журн. общ. химии*, **65**, 1517 (1995)
11. Ю.Н.Огибин, Г.И.Никишин. *Успехи химии*, **70**, 619 (2001)
12. К.П.Бутин. *Успехи химии*, **71**, 255 (2002)
13. G.Kreysa, H.Medin. *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 757 (1986)
14. R.P.Kreh, R.M.Spotnitz, J.T.Lundquist. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1067 (1987)
15. R.P.Kreh, R.M.Spotnitz, J.T.Lundquist. *J. Org. Chem.*, **54**, 1526 (1989)
16. D.Pletcher, E.M.Valdes. *Electrochim. Acta*, **33**, 499 (1988)
17. D.Pletcher, E.M.Valdes. *Electrochim. Acta*, **33**, 509 (1988)
18. H.Wendt, S.Bitterlich. In *Dechema Monographien. Bd. 125. (Organische Electrochemie – Angewandte Chemie)*. Wiley-VCH, Weinheim, 1992. S. 613
19. M.Morita, T.Masatani, Y.Matsuda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2747 (1993)
20. M.Morita, S.Kitamura, M.Ishikawa, Y.Matsuda. *Electrochemistry*, **62**, 1206 (1994)
21. J.J.Lozar, A.J.Savall. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3149 (1995)
22. Y.Zeng. *Hunan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao*, **16**, 338 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 333591 (1994)
23. Z.Ding. *Huaxue Shiji*, **18**, 210 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 81198 (1997)
24. T.Tzedakis, A.J.Sevall. *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 589 (1997)
25. W.-L.Deng, H.-Z.Liu, Y.-T.Yang, G.-X.Wang. *Jingxi Huagong*, **16**, 29 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 249477 (1999)
26. G.Boulanger, D.Ducharme, M.Petitclerc, A.Velin. *Electrochemistry*, **62**, 1217 (1994)
27. K.Jayaraman,V.Devadoss, A.Kulandai, S.Thamizharasi, S.Krishnamoorthy, R.K.Srinivasan, S.Chidambaram. *Bull. Electrochem.*, **15**, 300 (1999)
28. Y.-m.Zhao, G.-j.Liu, T.-l.Luo, Z.-x.Li. *Jingxi Huagong*, **17**, 217 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 323267 (2000)
29. T.Vijayabarathi, D.Velayutham, M.Noel. *Bull. Electrochem.*, **18**, 49 (2002)
30. R.-S.Hu, H.-K.Zhang, D.-P.Gu. *Jingxi Huagong*, **20**, 169 (2003); *Chem. Abstr.*, **140**, 6367 (2004)
31. R.-S.Hu, Y.-Y.Gu, D.-P.Zhu, X.Liu. *Jingxi Huagong*, **20**, 239 (2003); *Chem. Abstr.*, **140**, 113187 (2004)
32. R.-S.Hu, X.Liu, H.-K.Zhang, D.-P.Gu. *Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **27**, 602 (2003); *Chem. Abstr.*, **141**, 71320 (2004)
33. D.-P.Gu, R.-S.Hu, X.Liu, Y.-J.Zhang. *Jingxi Huagong*, **21**, 53 (2004); *Chem. Abstr.*, **141**, 351700 (2004)
34. S.-J.Liu, R.-S.Hu. *Hebei Keji Daxue Xuebao*, **26**, 28 (2005); *Chem. Abstr.*, **144**, 441387 (2006)
35. H.Wendt, H.Schneider. *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 134 (1986)
36. H.Wendt, H.Schneider. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987. P. 453
37. J.-J.Jow, A.-C.Lee, T.-C.Chou. *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 753 (1987)
38. C.Comninellis. *Chimia*, **40**, 413 (1986)
39. C.Comninellis, E.Plattner. *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1315 (1987)
40. P.Vaudano. *Chimia*, **46**, 103 (1992)
41. P.Vaudano, E.Plattner, C.Comninellis. *Chimia*, **49**, 12 (1995)
42. W.Wang, W.Liu, K.Ding, D.Gu. *Xiandai Huagong*, **16** (6), 33 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 157241 (1997)
43. Z.Wang, Y.Qiu, X.Yan, Q.Hua, G.Chen, Z.Wang. *Dianhuaxue*, **2** (1), 96 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 178112 (1997)
44. Q.Wang, C.Zhao, Z.Zhu. *Fujian Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **13** (3), 41 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 294568 (1998)
45. R.Wang, H.Zhang, X.Zhang, D.Gu. *Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **22**, 82 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 33737 (1998)

46. D.Gu, H.Zhang, R.Wang, W.Liu, X.Fan, W.Zhang. *Jingxi Huagong*, **15** *(Zengkan)*, 265 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 116463 (1999)
47. H.-K.Zhang, Z.-B.Jia, D.-J.Jiang, D.-P.Gu. *Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **23**, 232 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 108235 (1999)
48. Z.Sun, X.Hu, W.Hu, D.Zhou. *Huagong Huanbao*, **19**, 103 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 18814 (1999)
49. H.Tan. *Huagong Shikan*, **13** (3), 9 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 243029 (1999)
50. Z.-x.Li, G.-j.Liu, T.-l.Luo, Y.-m.Zhao, J.-z.Chen. *Zhengzhou Gongye Daxue Xuebao*, **20** (4), 74 (1999); *Chem. Abstr.*, **133**, 60325 (2000)
51. A.S.Vaze, S.B.Sawant, V.G.Pangarkar. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 7 (1999)
52. W.-q.Lu, Z.Cai, G-d.Li, H.-s.Deng, B.-r.Cheng. *Jingxi Huagong*, **17** (*Zengkan*), 31 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 282387 (2001)
53. Y.-x.Tao, L.-h.Zhou, J.-n.Yang. *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao*, **14**, 597 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 312782 (2001)
54. Y.-D.Teng, S.-Z.Shang, T.-Z.Zhang, D.-W.He. *Shenyang Huagong Xueyuan Xuebao*, **14**, 178 (2000); *Chem. Abstr.*, **135**, 228442 (2001)
55. Z.Sun, X Hu, D.Zhou. *Gaojishu Tongxun*, **11** (2), 98 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 128726 (2001)
56. Z.Zhang, X.Zhu, X.He, G.-l.Wu. *Shanghai Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **7**, 73 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 244001 (2001)
57. Z.Sun, X.Hu, D.Zhou. *Huanjing Wuran Yu Fangzhi*, **23**, 246 (2001); *Chem. Abstr.*, **137**, 201118 (2002)
58. X.-W.Kan, H.-S.Tao, J.Du, Y.-Y.Zhou, B.Fang. *Youji Huaxue*, **23**, 1282 (2003); *Chem. Abstr.*, **140**, 339007 (2004)
59. L.-W.Bi, X.-Z.Liu, Z.-D.Zhao, P.-X.Xu, F.-X.Chu. *Linchan Huaxue Yu Gongye*, **25**, 5 (2005); *Chem. Abstr.*, **143**, 462084 (2005)
60. Y.Guo, C.Qian. *Shanghai Keji Daxue Xuebao*, **16**, 107 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 333658 (1994)
61. V.Devadoss, M.Noel, K.Jayaraman, C.A.Basha. *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 319 (2003)
62. M.A.Azzem, E.Steckhan. *Heterocycles*, **31**, 1959 (1990)
63. G.Falgayrac, A.J.Savall. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 253 (1999)
64. F.Lapicque, A.Storck. *Electrochim. Acta*, **30**, 1247 (1985)
65. B.Yu, H.Li. *Lanzhou Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **37**, 60 (2001); *Chem. Abstr.*, **137**, 5958 (2002)
66. R.-S.Hu, X. Liu, D.-P.Gu, Y.-J.Zhang. *Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **28**, 275 (2004); *Chem. Abstr.*, **142**, 219013 (2005)
67. R.M.C.Carrijo, J.R.Romero. *Synth. Commun.*, **24**, 433 (1994)
68. S.M.de Oliveira, W.F.de Giovani, J.R.Romero, J.Miller. *J. Braz. Chem. Soc.*, **3**, 70 (1992)
69. Q.Yi, X.Liu, H.Shi, H.Song, H.Zhao. *Huaxue Tongbao*, **65**, w56/1 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 106474 (2003)
70. Q.-F.Yi, Z.-L.Yu, M.Fan, X.-L.Zhou, X.-P.Liu. *Yingyong Huaxue*, **22**, 1127 (2005); *Chem. Abstr.*, **145**, 147801 (2006)
71. H.-Z.Ma, B.Wang, Y.-Q.Liang. *Catal. Commun.*, **5**, 617 (2004)
72. V.Doiby, C.Bonchoule, J.Barranlt, M.Blanchard. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 431 (1995)
73. M.I.Dalrymple, J.P.Millington. *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 885 (1986)
74. E.Manda, M.Matsumoto, Y.Ikeda, T.Shimura. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987. P. 145
75. S.Ito, M.Iwata, K.Sasaki. *Tetrahedron*, **47**, 841 (1991)
76. A.C.Lee, T.-C.Chou. *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 1259 (1993)
77. R.M.Spotnitz, R.P.Kreh, J.T.Lundquist, P.J.Press. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 209 (1990)
78. T.-C.Chou, C.-H.Cheng. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 743 (1992)
79. R.Alkire, O.Araujo. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 737 (1992)
80. S.Chocron, M.Michman. *J. Mol. Catal.*, **66**, 85 (1991)
81. S.Chocron, M.Michman. *J. Mol. Catal.*, **83**, 251 (1993)
82. A.B.B.Ferreira, H.dos Santos Aragao, V.F.Ferreira. *Quim. Nova*, **19**, 429 (1996)
83. S.Harrison, A.Theoret. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 1 (1999)
84. T.Vijayabarathi, R.K.Srinivasan, M.Noel. *Bull. Electrochem.*, **15**, 293 (1999)
85. W.Xu, Y.Wang. *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, **17**, 185 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 212575 (2001)
86. D.-W.Lou, Y.-J.Yang, N.-D.Tan, H.-J.Ji, B.Zhu. *Jilin Huagong Xueyuan Xuebao*, **18**, 31 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 281097 (2002)
87. Y.-E.Zhao, H.-B.Zhang, C.-C. Sun. *Jilin Daxue Xuebao, Lixueban*, **40**, 215 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 106476 (2003)
88. Y.Zhao, H.Zhang, J. Sun. *Xiandai Huagong*, **21**, 31 (2001); *Chem. Abstr.*, **136**, 285728 (2002)
89. M.-L.Tsai, N.-S.Shui, T.-C.Chou. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **34**, 239 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 100764 (2003)
90. S.Nad, R.Breinbauer. *Synthesis*, 3654 (2005)
91. T.Tzedakis, A.J.Savall, M.J.Clifton. *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 911 (1989)
92. P.Pichaichanarong, R.M.Spotnitz, R.P.Kreh, S.M.Goldfarb, J.T.Lundquist. *Chem. Eng. Commun.*, **94**, 119 (1990)
93. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, M.Toyoshima, T.Hirashima. *Chem. Lett.*, **20**, 185 (1991)
94. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, T.Hirashima. *Tetrahedron*, **47**, 831 (1991)
95. J.P.Coleman, R.C.Hallcher, D.E.McMackins, T.E.Rogers, J.H.Wagenknecht. *Tetrahedron*, **47**, 809 (1991)
96. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, T.Hirashima. *Chem. Lett.*, **19**, 2285 (1990)
97. R.Shundo, I.Nishiguchi, Y.Matsubara, T.Hirashima. *Chem. Lett.*, **20**, 235 (1991)
98. F.Bergamini, A.Citterio, N.Gatti, M.Nicolini, R.Santi, R.Sebastiano. *J. Chem. Res. (S)*, 364 (1993)
99. R.Shundo, Y.Matsubara, I.Nishiguchi, T.Hirashima. *Chem. Express*, **6**, 547 (1991)
100. J.-Y.Nedelec, I.Lachaise, K.Nohair, J.P.Paugam, M.Hakiki. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **132**, 843 (1995)
101. R.Warsinsky, E.Steckhan. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2027 (1994)
102. S.Dubey, D.Singh, R.A.Misra. *Indian J. Chem., Sect. B*, **38**, 548 (1999)
103. L.Zhou, Z-c.Pan, S.-h.Deng, H.-m.Huang, Z.-o.Zeng. *Jingxi Huagong*, **17** *(Zengkan)*, 52 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 282392 (2001)
104. J.-Y.Nédélec, K.Nohair. *Synlett*, 659 (1991)
105. K.Nohair, I.Lachaise, J.-P.Paugam, J.-Y.Nédélec. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 213 (1992)
106. Y.C.Liu, J.R.Romero. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8757 (1995)
107. S.Torii, T.Inokuchi, T.Sugiura. *J. Org. Chem.*, **51**, 155 (1986)
108. S.Rajendran, D.C.Trivedi. *Synthesis*, 153 (1995)
109. M.-L.Tsai, T.-C.Chou. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, **27**, 411 (1996)
110. S.Torii, T.Inokuchi, S.Matsumoto, T.Saeki, T.Oki. *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **63**, 852 (1990)
111. F.Ogawa, S.Matsumoto, K.Kinoshita, Y.Saeki, S.Takagishi. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987. P. 157
112. S.Torii, T.Inokuchi, S.Matsumoto, T.Saeki, T.Oki. *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **62**, 2108 (1989)
113. S.Torii, A.Yoshida. *Chem. Lett.*, **24**, 369 (1995)
114. S.-M.Lin, T.-C.Wen. *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 73 (1995)
115. J.L.Campos, W.F.De Giovani, J.R.Romero. *Synthesis*, 597 (1990)
116. M.Navarro, W.F.De Giovani, J.R.Romero. *Tetrahedron*, **47**, 851 (1991)
117. H.-J.Schäfer, U.Feldhues, H.Kaulen, H.Ruholl. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987. P. 161
118. H.-J.Schäfer. *Top. Curr. Chem.*, **142**, 101 (1987)
119. A.J.Rethinam, C.J.Kennedy. *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 371 (2004)
120. H.Ruholl, H.-J.Schäfer. *Synthesis*, 54 (1988)
121. H.Ruholl, H.-J.Schäfer. *Synthesis*, 408 (1987)

122. R.Schneider, H.-J.Schäfer. *Synthesis*, 742 (1989)
123. Y.-L.Chen, T.-C.Chou. *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 543 (1996)
124. C.-t.Zhao, Z-s.Zhu, Q.-p.Wang, J.-b.Weng. *Jingxi Huagong*, **17** *(Zengkan)*, 61 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 282394 (2001)
125. X.-J.Wan , M.-Y.Song, R.Wu, D.-B.Chu. *Yingyong Huaxue*, **20**, 578 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 325002 (2003)
126. Z.Liu, W.-Q.Xiao. *Huaxue Yanjiu*, **14**, 51 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 179787 (2003)
127. S.Tsuboi, N.Ishii, T.Sakai, I.Tari, M.Utaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1888 (1990)
128. S.Zhang, Y.Zang, G.Zhang, Z.Li, G.Wang. *Huaxue Shiji*, **20**, 252 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 282571 (1998)
129. C.Zhao, Z.Zhu. *Dianhuaxue*, **5**, 310 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 315179 (1999)
130. Z.Liu, Y.-M.Li. *Hedieng Huaxue*, **10**, 140 (2002); *Chem. Abstr.*, **137**, 191946 (2002)
131. B.Yu, H.Li, Z.-Y.Ding, Q.Li, G.-L.Wang, G.-L. Li, K. Cai. *Youji Huaxue*, **15**, 429 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 269234 (1995)
132. P.A.Garcia Ruiz, A.Zapata, F.V.Barba, J.R.G.Ochoa. *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 851 (1993)
133. C.Amatore, C.Cammoun, A.Jutand. *Synlett*, 2173 (2007)
134. S.Cosnier, A.Deronzier, J.-F.Roland. *J. Mol. Catal.*, **71**, 303 (1992)
135. W.F.De Giovani, A.Deronzier. *J. Electroanal. Chem.*, **337**, 285 (1992)
136. F.Geneste, C.Moinet. *New J. Chem.*, **28**, 722 (2004)
137. F.Geneste, C.Moinet. *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 105 (2006)
138. C.Amatore, C.Cammoun, A.Jutand. *Adv. Synth. Catal.*, **349**, 292 (2007)
139. J.Tsuji, M.Minato. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3683 (1987)
140. J.-E.Bäckvall. *Pure Appl. Chem.*, **64**, 429 (1992)
141. D.D.M.Wayner, F.W.Hartstock. *J. Mol. Catal.*, **48**, 15 (1988)
142. F.W.Hartstock, L.B.McMahon, I.P.Tell. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 8067 (1993)
143. I.Chiarotto, I.Carelli. *Synth. Commun.*, **32**, 881 (2002)
144. D.C.Miller, D.D.M.Wayner. *Can. J. Chem.*, **70**, 2485 (1992)
145. F.W.Hartstock, D.G.Herrington, L.B.McMahon. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8761 (1994)
146. T.Inokuchi, L.Ping, F.Hamaue, M.Izawa, S.Torii. *Chem. Lett.*, **23**, 121 (1994)
147. F.W.Hartstock, D.D.M.Wayner. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 8137 (1994)
148. J.M.Madurro, G.Chiericato Jr., W.F.De Giovani, J.R.Romero. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 765 (1988)
149. E.Steckhan, C.Kandzia. *Synlett*, 139 (1992)
150. M.M.T.Khan, A.P.Rao, S.H.Mehta. *J. Mol. Catal.*, **73**, 263 (1993)
151. U.-S.Bäumer, H.-J.Schäfer. *Electrochim. Acta*, **48**, 489 (2003)
152. U.-S.Bäumer, H.-J.Schäfer. *J. Appl. Electrochem.*, **35**, 1283 (2005)
153. J.M.van der Eijk, T.J.Peters, N.de Wit, H.A.Colijn. *Catal. Today*, **3**, 259 (1988)
154. C.Kandzia, E.Steckhan. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 3695 (1994)
155. A.R.Amundsen, E.N.Balko. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 810 (1992)
156. S.Torii, P.Liu, H.Tanaka. *Chem. Lett.*, **24**, 319 (1995)
157. S.Torii, P.Liu, N.Bhuvaneswari, C.Amatore, A.Jutand. *J. Org. Chem.*, **61**, 3055 (1996)
158. H.Tanaka, R.Kikuchi, M.Baba, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2989 (1995)
159. Y.-L.Liu, L.Zhang, B.Zhang, D.-S.Mei, Q.-L.Zhong, J.-Y.Liu, Y.-H.Wang. *Jingxi Huagong*, **21**, 684 (2004); *Chem. Abstr.*, **142**, 261323 (2005)
160. K.-x.Wang, G.-x.Wang. *Jingxi Huagong*, **17** *(Zengkan)*, 67 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 282395 (2001)
161. X.Liu, R.-Z.Wang, D.-P.Gu, X.-C.Zhang, Y.-J.Zhang, R.-S.Hu. *Hebei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **28**, 596 (2004); *Chem. Abstr.*, **143**, 367152 (2005)
162. A.Yasuhara, A.Kasano, T.Sakamoto. *J. Org. Chem.*, **64**, 4211 (1999)
163. T.Takiguchi, T.Nonaka. *Chem. Lett.*, **16**, 1217 (1987)
164. M.Tokuda, N.Mimura, T.Karasawa, H.Fujita, H.Suginome. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7607 (1993)
165. D.S.Smith, J.Winnick, Y.Ding, L.A.Bottomley. *Electrochim. Acta*, **43**, 335 (1998)
166. O.Niyamura, M.Cox, T.Wirth. *Synlett*, 251 (2006)
167. D.H.Bremner, A.E.Burgess, F.-B.Li. *Green Chem.*, **3**, 126 (2001)
168. T.Matsuki, N.X.Hu, Y.Aso, T.Otsubo, F.Ogura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 2117 (1988)
169. W.Li, T.Nonaka. *Jingxi Huagong*, **15** *(Zengkan)*, 280 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 116466 (1999)
170. А.П.Томилов, М.Я.Фиошин, В.А.Смирнов. *Электрохимический синтез органических веществ*. Химия, Ленинград, 1976
171. *Novel Trends in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Springer-Verlag, Berlin, 1998
172. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Т.Л.Лизунова, Г.И.Никишин. *Электрохимия*, **32**, 42 (1996)
173. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, A.S.Dorofeev, A.N.Vereshchagin, G.I.Nikishin. *Tetrahedron*, **56**, 9999 (2000)
174. А.С.Дорофеев. Дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 2007
175. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, А.С.Дорофеев, А.Н.Верещагин, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 216 (2003)
176. F.Barba, M.N.Elinson, J.Escudero, M.Guirado, S.K.Feducovich. *Electrochim. Acta*, **43**, 973 (1998)
177. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Т.А.Займовская, А.С.Дорофеев, А.Н.Верещагин, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 946 (2003)
178. F.Barba, M.N.Elinson, J.Escudero, S.K.Feducovich. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 5759 (1996)
179. F.Barba, M.N.Elinson, J.Escudero, S.K.Feducovich. *Tetrahedron*, **53**, 4427 (1997)
180. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, D.E.Dmitriev, A.S.Dorofeev, A.N.Vereshchagin, G.I.Nikishin. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5557 (2001)
181. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Д.Е.Дмитриев, А.С.Дорофеев, А.Н.Верещагин, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1365 (2002)
182. M.N.Elinson, A.S.Dorofeev, S.K.Feducovich, R.F.Nasybullin, E.F.Litvin, M.V.Kopyshev, G.I.Nikishin. *Tetrahedron*, **62**, 8021 (2006)
183. M.Okimoto, Y.Takahashi, T.Kakuchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 207 (2003)
184. M.Okimoto, T.Chiba. *J. Org. Chem.*, **58**, 6194 (1993)
185. M.Okimoto, Y.Nagata, S.Sueda, Y.Takahashi. *Synth. Commun.*, **33**, 3771 (2003)
186. T.Chiba, H.Sakagami, M.Murata, M.Okimoto. *J. Org. Chem.*, **60**, 6764 (1995)
187. T.Chiba, I.Saitoh, M.Okimoto, T.Tanase, S.Yano. *J. Org. Chem.*, **64**, 2516 (1999)
188. M.Okimoto, Y.Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2059 (2002)
189. M.Okimoto, Y.Nagata, Y.Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 1447 (2003)
190. M.Okimoto, K.Numata, K.Tomozawa, T.Shigemoto, M.Hoshi, Y.Takahashi. *Aust. J. Chem.*, **58**, 560 (2005)
191. M.Okimoto, K.Numata, Y.Takahashi. *Pol. J. Chem.*, **79**, 1477 (2005)
192. Г.И.Никишин, М.Н.Элинсон, С.К.Федукович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2154 (1984)
193. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 96 (1988)
194. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2534 (1988)
195. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 352 (1989)
196. С.К.Федукович, М.Н.Элинсон, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 620 (1997)
197. М.Н.Элинсон, Т.Л.Лизунова, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2536 (1991)

198. М.Н.Элинсон, Т.Л.Лизунова, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 154 (1992)
199. M.N.Elinson, A.S.Dorofeev, S.K.Feducovich, P.A.Belyakov, G.I.Nikishin. *Eur. J. Org. Chem.*, 3023 (2007)
200. G.I.Nikishin, M.N.Elinson, S.K.Feducovich. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 799 (1991)
201. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Т.Л.Лизунова, Г.И.Никишин. *Электрохимия*, **28**, 575 (1992)
202. Г.И.Никишин, М.Н.Элинсон, С.К.Федукович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1919 (1986)
203. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 288 (1987)
204. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, С.В.Линдеман, М.С.Алексанян, Ю.Т.Стручков, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1603 (1989)
205. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, С.В.Линдеман, М.С.Алексанян, Ю.Т.Стручков, Г.И.Никишин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2783 (1990)
206. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Б.И.Уграк, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2332 (1992)
207. G.I.Nikishin, M.N.Elinson, S.K.Feducovich, B.I.Ugrak, Yu.T.Struchkov, S.V.Lindeman. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3223 (1992)
208. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, A.A.Zakharenkov, B.I.Ugrak, G.I.Nikishin, S.V. Lindeman, Yu.T.Struchkov. *Tetrahedron*, **51**, 5035 (1995)
209. M.Okimoto, Y.Takahashi. *Synthesis*, 2215 (2002)
210. M.N.Elinson, T.L.Lizunova, M.O.Dekaprilevich, Yu.T.Struchkov, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 192 (1993)
211. G.I.Nikishin, M.N.Elinson, T.L.Lizunova, B.I.Ugrak. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 2655 (1991)
212. M.N.Elinson, T.L.Lizunova, B.I.Ugrak, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 191 (1993)
213. M.N.Elinson, T.L.Lizunova, B.I.Ugrak, M.O.Decaprilevich, G.I.Nikishin, Yu.T.Struchkov. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 5795 (1993)
214. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, T.L.Lizunova, G.I.Nikishin. *Tetrahedron*, **56**, 3069 (2000)
215. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Т.А.Займовская, А.Н.Верещагин, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 663 (2005)
216. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, S.G.Bushuev, A.A.Zakharenkov, D.V.Pashchenko, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 15 (1998)
217. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, С.Г.Бушуев, Д.В.Пащенко, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1165 (1998)
218. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, Z.A.Starikova, O.S.Olessova, A.N.Vereshchagin, G.I.Nikishin. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4937 (2000)
219. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, А.Н.Верещагин, А.С.Дорофеев, Д.Е.Дмитриев, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2117 (2003)
220. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Т.А.Займовская, А.Н.Верещагин, С.В.Горбунов, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1547 (2005)
221. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, Z.A.Starikova, A.N.Vereshchagin, G.I.Nikishin. *Tetrahedron*, **60**, 11743 (2004)
222. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, Z.A.Starikova, A.N.Vereshchagin, S.V.Gorbunov, G.I.Nikishin. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6389 (2005)
223. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, Z.A.Starikova, A.N.Vereshchagin, P.A.Belyakov, G.I.Nikishin. *Tetrahedron*, **62**, 3989 (2006)
224. M.N.Elinson, S.K.Feducovich, A.N.Vereshchagin, S.V.Gorbunov, P.A.Belyakov, G.I.Nikishin. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 9129 (2006)
225. M.N.Elinson, T.L.Lizunova, B.I.Ugrak, S.V.Lindeman, M.O.Decaprilevich, K.M.Turdybekov, Yu.T.Struchkov, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 157 (1993)
226. М.Н.Элинсон, С.К.Федукович, Т.А.Займовская, А.Н.Верещагин, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2122 (2003)
227. T.Yoshiyama, T.Nonaka, M.M.Baizer, T.-C.Chou. *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **58**, 201 (1985)
228. T.Yoshiyama, T.-C.Chou, T.Fuchigami, T.Nonaka, M.M.Baizer. *Electrochemistry*, **53**, 989 (1985)
229. F.N.Khan, C.N.Pillai, K.M.Bharanidharan, P.J.Ramabai, M.Yesuraman, S.Ananthan. *Bull. Electrochem.*, **15**, 298 (1999)
230. F.N.Khan, R.Jayakumar, C.N.Pillai. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **195**, 139 (2003)
231. T.Shono, S.Kashimura, T.Soejima, K.Ohta, Y.Yamaguchi. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*. (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987. P. 41
232. S.Kashimura, M.Ishifune, H.Maekawa, Y.Yamaguchi, Y.Murai, S.Kitajima, T.Shono. *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **65**, 479 (1997); *Chem. Abstr.*, **127**, 81071 (1997)
233. T.Shono, M.Chuankammerdkarn, H.Maekawa, M.Ishifune, S.Kashimura. *Synthesis*, 895 (1994)
234. T.Shono, T.Soejima, K.Takigawa, Y.Yamagachi, H.Maekawa, S.Kashimura. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 4161 (1994)
235. Н.В.Чаенко, Н.И.Павленко, В.Л.Корниенко. *Химия в интересах устойч. развития*, **10**, 497 (2002)
236. Г.В.Корниенко, Н.В.Чаенко, И.С.Васильева, В.Л.Корниенко. *Электрохимия*, **40**, 148 (2004)
237. S.Ai, Q.Wang, H.Li, L.Jin. *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 223 (2005)
238. W.Li, T.Nonaka. *Chem. Lett.*, **26**, 1271 (1997)
239. W.Li, T.Nonaka. *Chem. Lett.*, **26**, 387 (1997)
240. R.Tomat, A.Rigo. *J. Appl. Electrochem.*, **16**, 8 (1986)
241. D.Pletcher. *Acta Chem. Scand.*, **53**, 745 (1999)
242. В.Л.Корниенко. *Химия в интересах устойч. развития*, **10**, 391 (2002)
243. В.Л.Корниенко, Г.А.Колягин, Ю.В.Салтыкова. *Журн. прикл. химии*, **72**, 353 (1999)
244. В.Л.Корниенко, Г.А.Колягин, И.С.Васильева. *Химия в интересах устойч. развития*, **7**, 681 (1999)
245. Н.В.Чаенко, В.Л.Корниенко, Н.И.Павленко. *Химия в интересах устойч. развития*, **12**, 233 (2004)
246. S.Dappelheld, E.Steckhan, K.-H.G.Brinkhaus, T.Esch. *Chem. Ber.*, **124**, 2557 (1991)
247. M.Schulz, R.Kluge, L.Sivilai, B.Kamm. *Tetrahedron*, **46**, 2371 (1990)
248. K.-H.G.Brinkhaus, E.Steckhan, D.Degner. *Tetrahedron*, **42**, 553 (1986)
249. T.Fuchigami, M.Tetsu, T.Tajima, T.Ishii. *Synlett*, 1269 (2001)
250. Y.Shen, K.Suzuki, M.Atobe, T.Fuchigami. *J. Electroanal. Chem.*, **540**, 189 (2003)
251. T.Fuchigami, K.Mitomo, H.Ishii, A.Konno. *J. Electroanal. Chem.*, **507**, 30 (2001)
252. T.Fuchigami, T.Fujita. *J. Org. Chem.*, **59**, 7190 (1994)
253. T.Fujita, T.Fuchigami. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 4725 (1996)
254. T.Fuchigami, M.Sano. *J. Electroanal. Chem.*, **414**, 81 (1996)
255. X.Wu, A.P.Davis, A.J.Fry. *Org. Lett.*, **9**, 5633 (2007)
256. A.Marra, J.-M.Mallet, C.Amatore, P.Sinay. *Synlett*, 572 (1990)
257. I.Tabaković. *Top. Curr. Chem.*, **185**, 87 (1997)
258. J.Gunić, I.Tabaković, Ž.Sanićanin. *Electrochim. Acta*, **35**, 225 (1990)
259. Y.Shen, H.Hattori, K.Ding, M.Atobe, T.Fuchigami. *Electrochim. Acta*, **51**, 2819 (2006)
260. R.Wend, E.Steckhan. *Electrochim. Acta*, **42**, 2027 (1997)
261. A.Deronzier, D.Limosin, J.-C.Moutet. *Electrochim. Acta*, **32**, 1643 (1987)
262. K.Schnatbaum, H.-J.Schäfer. *Synthesis*, 864 (1999)
263. D.Liaigre, T.Breton, E.M.Belgsir. *Electrochem. Commun.*, **7**, 312 (2005)
264. E.M.Belgsir, H.-J.Schäfer. *Electrochem. Commun.*, **3**, 32 (2001)
265. M.Schämann, H.-J.Schäfer. *Eur. J. Org. Chem.*, 351 (2003)
266. Y.Kashiwagi, H.Ono, T.Osa. *Chem. Lett.*, **22**, 81 (1993)
267. Y.Kashiwagi, H.Ono, T.Osa. *Chem. Lett.*, **22**, 257 (1993)
268. T.Osa, Y.Kashiwagi, Y.Yanagisawa, J.M.Bobbitt. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2535 (1994)

269. T.Inokuchi, S.Matsumoto, T.Nisiyama, S.Torii. *Synlett*, 57 (1990)
270. T.Inokuchi, S.Matsumoto, S.Torii. *J. Org. Chem.*, **56**, 2416 (1991)
271. Г.Д.Гамалевич, Г.М.Жданкина, Г.В.Кришталь, Г.И.Никишин, Ю.Н.Огибин, Э.П.Серебряков. *Журн. орг. химии*, **33**, 525 (1997)
272. T.Inokuchi, S.Matsumoto, M.Fukushima, S.Torii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 796 (1991)
273. Ю.Н.Огибин, А.Х.Хусид, Г.И.Никишин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 941 (1992)
274. Yu.N.Ogibin, I.S.Levina, A.V.Kamernitsky, G.I.Nikishin. *Mendeleev Commun.*, 184 (1995)
275. T.Osa, U.Akiba, I.Segawa, J.M.Bobbitt. *Chem. Lett.*, **17**, 1423 (1988)
276. T.Osa, Y.Kashiwagi, K.Mukai, A.Ohsawa, J.M.Bobbitt. *Chem. Lett.*, **19**, 75 (1990)
277. Y.Kashiwagi, A.Ohsawa, T.Osa, Z.Ma, J.M.Bobbitt. *Chem. Lett.*, **20**, 581 (1991)
278. Y.Kashiwagi, Y.Yanagisawa, F.Kurashima, J.-i.Anzai, T.Osa, J.M.Bobbitt. *Chem. Commun.*, 2745 (1996)
279. Y.Kashiwagi, F.Kurashima, J.-i.Anzai, T.Osa, J.M.Bobbitt. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6469 (1999)
280. H.Tanaka, J.Kabota, S.-j.Itogawa, T.Ido, M.Kuroboshi, K.Shimamura, T.Uchida. *Synlett*, 951 (2003)
281. H.Tanaka, Y.Kawakami, K.Goto, M.Kuroboshi. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 445 (2001)
282. Y.Yanagisawa, Y.Kashiwagi, F.Kurashima, J.-i.Anzai, T.Osa, J.M.Bobbitt. *Chem. Lett.*, **25**, 1043 (1996)
283. Y.Kashiwagi, F.Kurashima, S.Chiba, J.-i.Anzai, T.Osa, J.M.Bobbitt. *Chem. Commun.*, 114 (2003)
284. R.Ciriminna, M.Pagliaro. *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 383 (2003)
285. R.Ciriminna, G.Palmisano, C.D.Pina, M.Rossi, M.Pagliaro. *Tetrahedron Lett.*, **47**, 6993 (2006)
286. T.Inokuchi, S.Matsumoto, S.Torii. *Denki Kagaku*, **51**, 910 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 162903 (1994)
287. F.Kurashima, Y.Kashiwagi, C.Kikuchi, J.-i.Anzai, T.Osa. *Heterocycles*, **50**, 79 (1999)
288. Y.Kashiwagi, F.Kurashima, J.-i.Anzai, T.Osa. *Heterocycles*, **51**, 1945 (1999)
289. Y.Kashiwagi, K.Uchiyama, F.Kurashima, C.Kikuchi, J.-i.Anzai. *Chem. Pharm. Bull.*, **47**, 1051 (1999)
290. M.Masai, S.Hara, S.Ozaki. *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 975 (1986)
291. M.Masai. In *Recent Advances in Electroorganic Synthesis.* (Ed. S.Torii). Kodansha; Elsevier, Tokyo; Amsterdam; New York, 1987. P. 137
292. J.Liang, J.Li, B.Zhou, S.Qin. *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*, **16**, 597 (2004); *Chem. Abstr.*, **144**, 390211 (2003)
293. S.Itoh, H.Fukushima, M.Kamatsu, Y.Ohshiro. *Chem. Lett.*, **21**, 1583 (1992)
294. T.Osa, Y.Kashiwagi, Y.Yanagisawa. *Chem. Lett.*, **23**, 367 (1994)
295. Y.Matsumura, M.Yamada, N.Kise, M.Fujiwara. *Tetrahedron*, **51**, 6411 (1995)
296. K.Matsumoto, S.Fujie, K.Ueoka, S.Suga, J.-i.Yoshida. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 2506 (2008)
297. H.Tanaka, H.Suga, H.Ogawa, A.K.M.Abdul Hai, S.Torii, A.Jutand, C.Amatore. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6495 (1992)

## ORGANIC ELECTROSYNTHESIS USING MEDIATOR OXIDATION SYSTEMS

**Yu.N.Ogibin, M.N.Elinson, G.I.Nikishin**
*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences*
*47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135–5328*

Data on the use of mediator oxidative systems activated by electric current (anodic or parallel anodic and cathodic) in organic electrosynthesis are considered and generalised. Upon electrochemical activation of systems of this type, the processes promoted by these systems can be performed successfully in the catalytic version and easily scaled. Chemical and environmental advantages of electrochemical processes catalyzed by mediator oxidative systems are demonstrated. Examples of using organic and inorganic mediators for oxidation of various classes of organic compounds under conditions of electrolysis are given.
Bibliography — 297 references.

*Received 23rd June 2008*