

УДК 547.94:541.138.3

М. З. МУЛДАХМЕТОВ, А. М. ГАЗАЛИЕВ, И. В. КИРИЛЮС, М. Ж. ЖУРИНОВ

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПИРИДИНА И АНАБАЗИНА

Приведены результаты изучения особенностей электрохимического восстановления пиридина и анабазина. Для объяснения экспериментальных данных использован метод возмущений молекулярных орбиталей.

Несмотря на то, что катодное поведение пиридиновых соединений изучено в многочисленных работах, сведения о механизмах реакций и продуктах, образующихся при их электровосстановлении, весьма ограничены. В данной работе приведены результаты электрокаталитического восстановления пиридина и алкалоида анабазина. Как известно [1, 2], процесс гидрирования пиридиновых оснований легко протекает на катализаторах из благородных металлов. В работе [3] отмечено, что при катодном восстановлении пиридина кроме пиперидина образуется смесь  $\alpha, \alpha'$ - и  $\gamma, \gamma'$ -дипиперидилов, причем дипиперидилы образуются с выходом 30–40% по веществу и 35–60% по току, а выход пиперидина составляет 24–36% по веществу и 20–30% по току. При восстановлении 2,2-дипиперидила на промежуточном этапе можно ожидать образование алкалоида анабазина, а при полном катализитическом гидрировании образуется дипиперидил [4]. Но уже первые работы по электрокаталитическому гидрированию пиридина на скелетном никеле показали высокую эффективность и селективность осуществления процесса этого метода по сравнению с каталитическим и электрохимическим восстановлением [5]. Однако бензол в электрокаталитической системе не гидрируется, хотя в катализе этот процесс осуществляется.

### Экспериментальная часть

Работа выполнена по методике, разработанной профессором И. В. Кирилюсом в лаборатории электрокатализа Института органического синтеза и углехимии РК в электрокаталитической диафрагменной ячейке с анодом из платиновой сетки и катодом из медной пластинки с нанесенным скелетным катализатором [2, 3]. Ячейка сделана разъемной и состоит из двух емкостей

цилиндрической формы: катодной части (1) и анодной части (2) емкостью по 100 мл. Католит – 2%-ный водный раствор NaOH, анолит – 20%-ный раствор щелочи. Гидрирование проводили с эквимолярными добавками органических растворителей при 30°C. Катализатор – никель Ренея, полученный из 50%-ного никель-алюминиевого сплава.  $C_{\text{анаб}} = 0,5 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ ,  $i = 1,5 \text{ кА}/\text{м}^2$ ,  $t = 1 \text{ кг}/\text{м}^2$ . Выделенный продукт электрокаталитического гидрирования анабазина –  $\alpha, \beta'$ -дипиперидил, представляет собой бесцветное игольчатое кристаллическое вещество с т.пл. 64°C и т.кип. 113–114°C (5 мм), гигроскопичен и сильно притягивает углекислоту из воздуха, дает соли (пикрат с т.пл. 214–215°C).

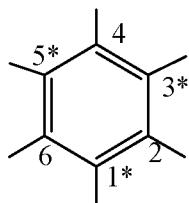
### Результаты и их обсуждение

Для объяснения влияния структурных особенностей пиридиновых оснований на процесс электрокаталитического восстановления мы воспользовались методом возмущений молекулярных орбиталей (ВМО) и ввели некоторые новые понятия и определения.

В бензole 12 атомов лежат в одной плоскости. Это четная альтернантная система. Каждый атом углерода связан с одним атомом водорода, и шесть атомов углерода лежат в вершинах правильного шестиугольника. Каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, будучи связан со своими тремя соседями  $\sigma$ -связями. Четвертая 2p-АО может быть использована для образования  $\pi$ -связей между атомами углерода. Однако в бензole  $\pi$ -связи не выделяются, а конфигурация молекулы приобретает промежуточное строение, при котором все C–C-связи имеют одинаковую длину (1,40Å), промежуточную между длиной двойной связи (1,34Å) и длиной одинарной связи (1,48Å), т.е.  $\pi$ -связи в бензole

образованы электронами, занимающими шестицентровые  $\pi$ -МО, составленные из всех шести 2p-АО атомов углерода. Поскольку каждый атом углерода в бензоле имеет электронную плотность в пределе  $-0,0536$ , то в целом можем представить себе плоскость на уровне  $P = -0,0536e$ , на которой размещены все шесть атомов углерода. Таким образом, энергетический уровень плоскости может характеризовать общий энергетический уровень молекулы в целом.

Однако, поскольку молекула бензола представляет собой альтернантную систему (AC), то можно определить суммарную электронную плотность отмеченных атомов AC ( $p^*$ ) и неотмеченных атомов AC ( $p$ ) и по разности этих уровней ( $\Delta P$ ) составить определенное представление о величине возмущения молекулярных орбиталей (ВМО).



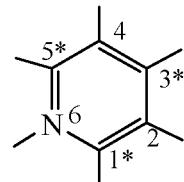
Если  $P^* = (p^*C_1 + p^*C_3 + p^*C_5) = -0,1608$ ,  
 $P = (pC_2 + pC_4 + pC_6) = -0,1608$ ,  
то  $\Delta P = P^* - P = 0$ .

Другое дело молекула пиридина. Эта молекула также представляет собой четную альтернантную систему, однако заметим, что атомы  $C_1$ ,  $C_3$ ,  $C_5$  находятся на уровне с электронными плотностями на атомах  $-0,0726$ ;  $-0,0928$  и  $-0,0728$  соответственно, а электронные плотности на атомах  $N$ ,  $C_2$ ;  $C_4$  на другом уровне  $-0,1382$ ;  $-0,1816$  и  $-0,1816$ . Через каждые три атома можно построить только одну плоскость, занимающую определенный уровень электронных плотностей. Таким образом, молекула пиридина имеет четко выраженную двухуровневую систему. Возмущение молекулярных орбиталей такой системы также можно представить как разность уровней электронных плотностей, и оно представляет весьма ощутимые величины:

$$P^* = (p^*C_1 + p^*C_3 + p^*C_5) = \\ = ((-0,0726) + (-0,0928) + (-0,0728)) = -0,2382,$$

$$P = (pN + pC_2 + pC_4) = \\ = ((-0,1382) + (-0,1816) + (-0,1866)) = -0,5064,$$

$$\Delta P = P^* - P = (-0,2382) - (-0,5064) = 0,2682.$$



Высокое значение делокализации пиридинового цикла –  $134,4$  кДж/моль – свидетельствует о его сильных ароматических свойствах и близко к величине делокализации бензола. Как и молекула последнего, молекула пиридина имеет плоскостное строение. Однако в отличие от бензола длины связей в пиридине не все одинаковые, межатомные расстояния C–C равняются  $1,394\text{ \AA}$ , а межатомные расстояния C–N –  $1,340\text{ \AA}$ . Поэтому молекула пиридина не является правильным шестиугольником, что влечет за собой неравномерное распределение электрических зарядов и возникновение дипольного момента [6], атом азота в пиридине обладает электроноакцепторными свойствами и «стягивает» на себя всю электронную плотность цикла, более того, образование двух  $\sigma$ -связей и одной  $\pi$ -связи между  $\alpha$ -атомами углерода и атомом азота кольца приводит к тому, что оставшаяся несвязанной неподеленная пара азота оказывается снаружи кольца, а это способствует легкому образованию комплексов с кислотами Льюиса, повышению растворимости с OH-растворителями и т.д.

Электрохимическое гидрирование анабазина представляет определенный теоретический и практический интерес, поскольку, во-первых, в электрокатализической системе пиридин гидрируется без особых трудностей и можно ожидать беспрепятственного прохождения процесса гидрирования и анабазина, во-вторых, продукты гидрирования анабазина являются ценными исходными веществами в синтезе лекарственных веществ.

В литературе имеются сведения о каталитическом гидрировании анабазина до  $\alpha,\beta'$ -дипиридила в присутствии оксида платины [4]. В результате из образующейся смеси дипиридилов авторам удалось выделить и охарактеризовать оптически активный  $\alpha,\beta'$ -дипиридил. Кроме того, есть сведения о попытках получить дипиридилы путем восстановления дипиридинов и их частично восстановленных производных [7, 8].

Однако на деле все оказалось гораздо сложнее, что, видимо, связано со структурными и

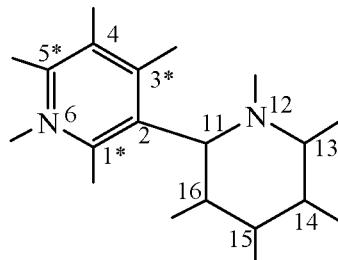
энергетическими особенностями молекулы анабазина, химическая активность которого обусловлена не только наличием сопряженных связей в пиридиновом цикле, но и наличием в  $\beta$ -положении пиперидинового цикла. Конформационным анализом установлено, что молекула анабазина может существовать в виде двух устойчивых конформеров, обусловленных вращением пиридильного и пиперидильного заместителей относительно объединяющей их связи C–C. При определенной пространственной ориентации пиперидинового фрагмента возможно сопряжение ароматической электронной системы пиридинового фрагмента с неподеленной парой атома азота пиперидильной части молекулы, и активность молекулы в целом резко снижается относительно процесса гидрирования подобно бензолу.

Результаты электрохемического гидрирования пиридина и анабазина представлены в таблице. Они оценивались по коэффициенту поглощения водорода  $Y_n$  и  $Y_w$  скорости поглощения водорода. Как видно из таблицы, наиболее эффективно процесс идет в водно-этанольной среде, при этом выход продукта гидрирования анабазина составляет 80%, эффективность процесса – 25,1%. Электрохемическое гидрирование пиридина в аналогичных условиях осуществляется с эффективностью 33% и выходом пиперидина 90%.

#### Электрохемическое гидрирование пиридина и анабазина

Раство- ритель	$W_{max}$		R		$t_R$		$B_B$		Ef	
	пирид.	анаb.	пирид.	анаb.	пирид.	анаb.	пирид.	анаb.	пирид.	анаb.
$H_2O$	3,5	1,8	0,93	0,87	36	14,5	83,3	66,0	9,7	9,7
$CH_3OH$	4,0	1,5	0,88	0,90	19	22,6	83	48,2	5,6	5,6
$C_2H_5OH$	3,5	3,0	0,94	0,94	42	38,6	90,6	88	25,1	25,1
$C_3H_7OH$	2,9	2,7	0,80	0,96	11	51,5	54	62,3	15,7	15,7
$C_4H_9OH$	3,6	1,5	0,73	0,99	7	66,1	48	20,7	2,7	2,7

Согласно теории возмущений молекулярных орбиталей (ВМО) [9] молекулы бензола, пиридина и анабазина относятся к четным альтернантным системам. С этих позиций мы попытались определить разность  $\Delta P$  между уровнями плотностей зарядов отмеченных атомов альтернантной системы  $*p$  и неотмеченных атомов  $p$  в молекуле анабазина:



$$P = pN_6 + pC_4 + pC_2 = \\ = (-0,140) + (-0,180) + (-0,113) = -0,433,$$

$$P^* = p^*C_5 + p^*C_3 + p^*C_1 = \\ = (-0,072) + (-0,095) + (-0,059) = -0,226,$$

$$\Delta P = P^* - P = (-0,226) - (-0,433) = 0,207.$$

Как видим,  $\Delta P$  изменяется в ряду  $\Delta P(\text{бензол}) < \Delta P(\text{анабазин}) < \Delta P(\text{пиридин})$  и в такой же последовательности изменяются скорости электрохемического гидрирования указанных веществ, что может характеризовать их химическую активность. К этим же выводам можно было прийти с позиций локального возмущения молекулярных орбиталей. Действительно, в соответствии с теоремой парности плотность  $\pi$ -электронов в любом месте четной альтернантной системы должна быть равна единице.  $\pi$ -Электроны движутся в поле атомного скелета, где каждый атом углерода несет одну единицу (+e) заряда. Ввиду того что в среднем с каждым атомом углерода ассоциируется один  $\pi$ -электрон, атомы в четной альтернантной системе должны быть электрически нейтральными. Такие соединения должны быть поэтому неполярными. Именно так и обстоит дело в случае четных альтернантных систем, дипольный момент которых равен нулю (бензол).

В работе [9] указывается, что все правила, выведенные для альтернантных углеводородов, применимы и к изосопряженным системам, содержащим гетероатомы. Существенно простые и существенно двойные связи остаются локализованными, правила ароматичности не изменяются, длины связей в ароматических системах не имеют тенденции чередоваться, тогда как связи в неароматических системах чередуются и соединения, для которых нельзя написать хотя бы одной классической структуры, должны быть нестабильными. Все эти выводы подтверждены экспериментально. И пиридин, так же как бензол, является ароматическим, и длины связей в пиридиновом кольце имеют промежуточные значения, причем близкие к бензолу. Однако,

поскольку атом углерода заменяется на атом азота, то изменение в энергии атомов будет равно разнице  $\delta\alpha_N$  между кулоновскими интегралами углерода и азота. Естественно было ожидать и различий в химической активности этих соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздов Н.С. Электрохимическое восстановление пиридина // Ж. общ. химии. 1933. № 3. С. 351-359.
2. Кирилюс И.В. Катодные синтезы органических препаратов. Алма-Ата: Наука, 1982. 144 с.
3. Томилов А.П., Кирилюс И.В. Катодные синтезы органических препаратов. Алма-Ата: Наука, 1982. 144 с.
4. Орехов А.П. Химия алкалоидов. М., 1955. 850 с.
5. Кирилюс И.В., Мурзатова Г.К., Сокольский Д.В. Об электрокатализическом гидрировании пиридина на скелетном никеле // Электрохимия. 1979. Т. 5, вып. 10. С. 1543-1544.

6. Иванский В.И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978. 559 с.
7. Садыков А.С. Химия алкалоидов Anabasis aphylla. Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1956. 223 с.
8. Орехов А.П., Бродский Д.А. Катализитическое гидрирование анабазина // Хим. фарм. пром. 1933. №4. С. 189-192.
9. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. 696 с.

#### Резюме

Пиридин мен анабазиннің электркаталипттік тотықсыздандуның ерекшеліктерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Қоздырылған молекулалар орбиталдары әдісін қолдана отырып тәжірибелер нәтижелері түсіндіріледі.

*Институт органического  
синтеза и углехимии РК,  
г. Караганда*

*Поступила 23.03.06г.*