

M.Z. МУЛДАХМЕТОВ

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОЗОАНАБАЗИНА И АНАБАЗИНА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

В статье приведены результаты изучения особенностей электрохимического восстановления молекул нитрозоанабазина, пиридина и анабазина. Показано, что N-нитрозоанабазин селективно восстанавливается только на скелетной меди с образованием N-аминоанабазина.

Как известно, одним из основных способов получения насыщенных азотсодержащих гетероциклических соединений является жидкофазное каталитическое гидрирование соответствующих пиридиновых оснований, которое проводят в жестких условиях и с применением активных катализаторов. Например, гидрирование пиридина (I) проводится в автоклавах на катализаторах платиновой группы при температурах 160–200°C и давлениях водорода до 6 МПа. Выход целевого продукта 80–89%. При замене катализатора платиновой группы на скелетный никель необходимо поднимать давление водорода до 120 атм., поскольку пиридин дезактивирует катализатор [1–3].

В отличие от химического способа, в электрокаталитической системе гидрирование пиридина проходит при нормальном давлении и температуре с хорошими выходами пиперидина (~92–

98%) при использовании в качестве катализаторов скелетного Ni, Cu/Ni, Pd/Ni, удерживаемых на поверхности катода внешним магнитом [4,5].

В работе [6] отмечено, что при катодном восстановлении пиридина, кроме пиперидина, образуются смесь α,α' - и γ,γ' -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 каталитическом гидрировании образуется дипиперидил [7]. Таким образом, уже первые работы по электрокаталитическому гидрированию пиридина на скелетном никеле показали высокую эффективность и селективность осуществления процесса этого метода по сравнению с катали-

тическим и электрохимическим восстановлением [8].

В продолжение этих работ, а также с целью изучения влияния различных заместителей на восстановление пиридинового кольца были проведены исследования по электрокаталитическому гидрированию N-нитрозоанабазина (III) с возможным селективным получением N-аминоанабазина – удобного синтона для направленной модификации природного алкалоида [9, 10]. С целью адекватного сравнения полученных результатов были дополнительны выполнены эксперименты по электрокаталитическому гидрированию пиридина (I) и анабазина (II) в одинаковых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрокаталитическое гидрирование веществ проводилось в электролитической 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 щёлочи.

Для активации катода были использованы скелетные катализаторы: Ni, Zn и Cu (0,5 г). Плотность тока задавали 40 А/дм², температуру 40°C, перемешивание 400 об./мин. Количество исходного вещества (0,045 моль) для электрокаталитического восстановления пиридина (I) и анабазина (II) рассчитано на поглощение 180 мл

водорода, для нитрозоанабазина (III) – на поглощение 300 мл водорода, т.е. на полное восстановление пиридинового кольца и нитрозогруппы. В качестве анолита использовали 50 мл 20%-ного NaOH, католита – 60 мл 2%-ного NaOH (таблица).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные основные характеристики изучаемых процессов при гидрировании веществ (I-III) на скелетном Ni приведены в таблице 6.8: W, мл Н₂/мин – скорость процесса при поглощении 1 моль водорода; η, % – коэффициент использования водорода при поглощении 1 моль Н₂.

По данным квантово-химических расчетов (метод B3LYP/6-31G**) общий эффективный заряд (Σq) в пиридиновом кольце молекулы (II) меньше, чем в пиридине, что указывает на электроноакцепторный характер пиперидильного заместителя в молекуле (II). Замещение атома водорода у азота насыщенного цикла в молекуле (II) на нитрозогруппу приводит к еще более сильному оттягиванию электронной плотности с пиридинового кольца в молекуле (III). Можно предположить, что восстановление пиридинового производного (III) должно идти еще медленнее, а полученное более высокое значение средней скорости при восстановлении (III) (табл. 1) полностью обусловлено гидрированием нитрозогруппы до аминогруппы.

Согласно приведенным данным, пиридиновое кольцо в анабазине (II) восстанавливается заметно медленнее и с меньшими выходами, чем в пиридине.

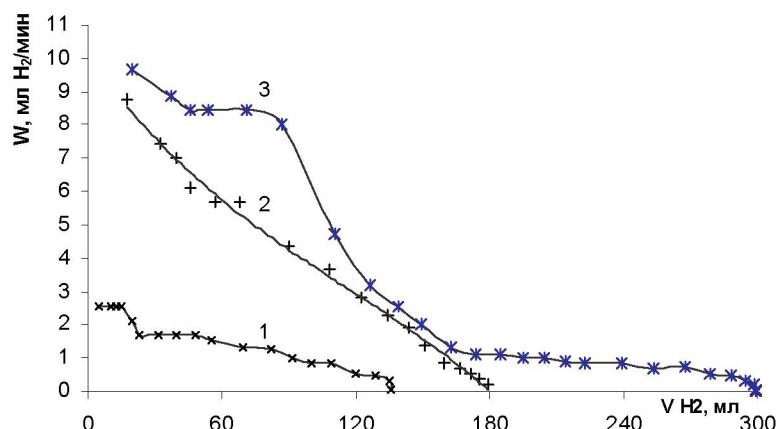


Рис. 1. Зависимости скорости поглощения водорода от его объема при электрокаталитическом гидрировании анабазина (I), пиридина (2), нитрозоанабазина (3) на Ni_{ск} при $i = 40$ А/дм²

Таблица 1. Результаты квантовохимических расчетов изучаемых молекул

Вещество	Σq в кольце	Эфф. заряд на атоме N
Пиридин	-0,483	-0,428
Анабазин	-0,390	-0,436
Нитрозоанабазин	-0,319	-0,436

Зависимости скорости гидрирования этих веществ от объема поглощенного водорода показаны на рис. 1.

При плотности тока 20 А/дм² процесс восстановления нитрозоанабазина (III) идет только на 78%, ее повышение до 40 А/дм² способствует возрастанию скорости процесса, особенно при поглощении первых 150 мл водорода, и прохождению его до конца (рис. 2), т.е. в молекуле анабазина при заданных условиях на скелетном Ni гидрируется и нитрозогруппа и пиридиновое кольцо.

С целью исследования возможности селективного восстановления нитрозогруппы были выполнены эксперименты по электрокатализитическому гидрированию веществ (I, II, III) с применением скелетных никелевого, цинкового и

медного катализаторов при плотности тока 40 А/дм² (табл.2).

По кривой 3 на рис.2 хорошо видно, что восстановление нитрозоанабазина проходит с достаточно высокой скоростью примерно до 100 мл поглощенного водорода, затем происходит резкое замедление процесса с дальнейшим его прекращением. В целом, поглощается 53% от рассчитанного количества водорода. Так как при использовании цинкового катализатора восстановление пиридина проходит в среднем на 10-12% (рис. 2, кривая 1), а анабазина на 3%, можно предположить, что в данных условиях в веществе (III) полностью восстанавливается нитрозогруппа, на что требуется 120 мл водорода, и в незначительной степени пиридиновое кольцо.

При использовании медного катализатора в заданных условиях ни пиридин, ни анабазин не гидрируются, восстановление нитрозоанабазина проходит на 38% (рис.2, кривая 2), что соответствует восстановлению только нитрозогруппы.

Таким образом, выполненные исследования показали, что при электрокатализитическом восстановлении нитрозоанабазина (III) на скелетных Zn

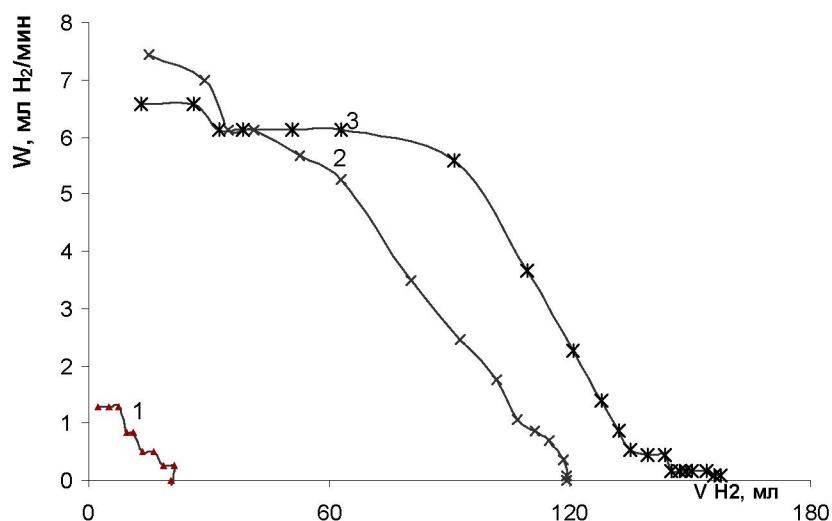


Рис. 2. Зависимости скорости поглощения водорода от его объема при электрокатализитическом гидрировании пиридина на Zn_{ск} (1), нитрозоанабазина на Zn_{ск} (3) и на Cu_{ск} (2)

Таблица 2. Влияние природы катализаторов на электрокатализитическое гидрирование нитрозоанабазина, анабазина и пиридина ($i = 40$ А/дм², $t = 40^\circ\text{C}$)

Вещество	скелетный Ni		скелетный Zn		скелетный Cu	
	W, мл/мин	H ₂ , %	W, мл/мин	H ₂ , %	W, мл/мин	H ₂ , %
Нитрозоанабазин	8,8	100	6,3	52,5	6,3	69,7
Пиридин	7,0	100	0,8	11,4	-	-
Анабазин	2,1	75	0,4	3,3	-	-

и Си вполне возможно селективное получение его аминопроизводного. Полное восстановление нитрозоанабазина (III), а также пиридинового кольца в остальных рассмотренных в этой работе производных пиридина легче проходит с применением никеля Ренея и при более высоких плотностях тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокольский Д.В., Дембичкий А.А., Уалиханова А. // Журн. прикл. химии.. 1985. Т.58. №2. С.322-325.
2. Фьюзон Р. Реакции органических соединений. М.: Мир. 1966. 268с
3. Сафаев А.С., Жамгарян И.А., Сагатова Я.К. // В кн.: Катализическая переработка углеводородного сырья. Ташкент: ФАН. 1970. Вып. 4. С.101-106.
4. Тусупбекова Г.К., Кирилюс И.В. // Хим. фарм. ж., 1989. №7. С.866-868.
5. Кирилюс И.В., Мулдахметов М.З. Электрокаталитический синтез лекарственных веществ. Алматы: Гылым. 1999. 76с.
6. Орехов А.П. Химия алкалоидов. М.: 1955. 850с.

7. Кирилюс И.В., Мурзатова Г.К., Сокольский Д.В. Об электрокатализитическом гидрировании пиридина на скелетном никеле // Электрохимия. 1979. Т.5. Вып. 10. С.1543-1544.

8. Садыков А.С. Химия алкалоидов Anabasis aphylla. Ташкент: Изд-во АН УзССР. 1956. 223с.

9. Орехов А.П., Бродский Д.А. Катализическое гидрирование анабазина // Хим.фарм.пром., 1933., №4. С.189-192.

10. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. 696с.

Резюме

Нитрозоанабазиннің, пиридин мен анабазиннің электрокатализикалық тотықсыздандының ерекшеліктерін зерттеу нәтижелері келтірілген. N-нитрозоана-базиннің тек қана скелетті мыста селективті түрде тотықсызданып N-аминоанабазин түзетіні көрсетіледі.

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

Поступила 11.07.2007 г.