

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНА НА ПЛАТИНЕ

© 2012 М. Д. Веденяпина, А. П. Симакова, В. В. Кузнецов, Н. Н. Махова, А. А. Веденяпин

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр. 47, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию: 04.05.2011 г.

**Аннотация.** Исследовано электрохимическое поведение гексагидропиримидина (ГПП) на платиновом электроде методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии с целью выяснения границ устойчивости этого соединения к окислению и определения возможности электрохимического синтеза 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана (ДАБЦГ) в экологически чистых условиях. Определено оптимальное значение pH фонового раствора и оптимальный интервал значений потенциалов для процесса окисления ГПП на Pt электроде.

**Ключевые слова:** гексагидропиримидин, 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексан, Pt электрод, электрохимический синтез.

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших фундаментальных задач современного этапа развития органической электрохимии является расширение границ применения традиционных и новейших методов проведения органических электрохимических реакций на устойчивых электродах без загрязнения окружающей среды. В течение ряда лет в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН разрабатываются подобные процессы с использованием таких стабильных анодов, как алмазный, допированный бором, платинированный титан, массивная платина и др. При этом показана возможность проведения экологически чистого синтеза органических соединений с предварительным выбором условий синтеза на основе электроаналитических данных [1—4].

В настоящей работе мы провели исследование электрохимического поведения гексагидропиримидина (ГПП) на Pt в области анодных потенциалов с целью выяснения границ устойчивости этого соединения к окислению и определения возможности электрохимического получения 1,5-диазабицикло[3.1.0]гексана (ДАБЦГ) в экологически чистых условиях. Актуальность такого исследования связана с тем, что азотсодержащие гетероциклические системы, в том числе ГПП и ДАБЦГ, представляют большой теоретический и практический интерес [5, 6]. Кроме того, важны разработки экологически безопасных методов их превращений. Дело в том, что классический метод синтеза диа-

зиридинов, в том числе ДАБЦГ, основан на взаимодействии карбонильных соединений, первичных алифатических аминов и N-галогеналкиламинов, синтез которых осуществляется путем использования высокотоксичного газообразного хлора и неорганической щелочи. Сточные воды в таком производстве подлежат утилизации. Кроме того, в описанном процессе в качестве побочных продуктов образуются токсичные и взрывоопасные N-хлорамины. Описанный в литературе успешный синтез ДАБЦГ с использованием электрохимической методики, позволяющий получить продукт с выходом 80—85 %, основан на анодном хлорировании реакционной смеси на окисном рутениево-титановом аноде (ОРТА) [7, 8]. Очевидно, что этот метод также не свободен от проблем загрязнения окружающей среды. Представлялось интересным выяснить возможность получения ДАБЦГ прямым электрохимическим анодным окислением ГПП, исключая участие в процессе больших количеств NaOH и NaCl [8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ГПП проводили в водной среде смешиванием 1,3-диаминопропана и формальдегида при охлаждении мокрым льдом. Из раствора ГПП концентрации 0,94 ммоль/л продукт выделялся насыщением его  $K_2CO_3$  и экстракцией  $CH_2Cl_2$ . Полученный ГПП был охарактеризован методом ЯМР. Полученный спектр ЯМР соответствовал спектру чистого продукта [9]. Рабочие растворы были при-

готовлены на бидистиллированной воде.  $K_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$  и  $H_2SO_4$  имели квалификацию ЧДА.

pH растворов измеряли с помощью pH-метра pH-150 МИ и стеклянного электрода. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате IPC-Pro MF, регистрируя циклические вольтамперограммы (ЦВА) и квадратно-волновые вольтамперограммы (КВВА). В качестве рабочего электрода использовали Pt пластину площадью  $1\text{ см}^2$ . Вспомогательным электродом служила такая же Pt пластина. Электрод сравнения —  $Ag/AgCl/3M\text{ KCl}$ . Исследовались три фоновых электролита —  $0.05\text{ M}$  раствор  $K_2CO_3$  (pH=11,1),  $0.05\text{ M}$  раствор  $Na_2SO_4$  (pH=6,8) и  $0.05\text{ M}$  раствор  $Na_2SO_4$ , подкисленный  $H_2SO_4$  до pH 4,8.

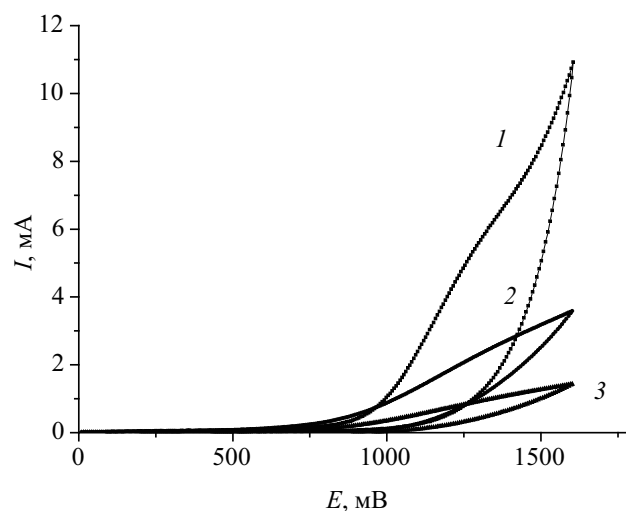
Параметры квадратно-волновой вольтамперометрии: начальный потенциал  $0.0\text{ В}$ , конечный потенциал  $1.6\text{ В}$ , прирост потенциала  $1.0\text{ мВ}$ . Амплитуда импульса  $50\text{ мВ}$ . Частота импульса указана в тексте. ЦВА снимали в интервале потенциалов  $E=0.0—1.6\text{ В}$ , скорость сканирования  $100\text{ мВ/сек}$ .

Препаративные опыты по анодному окислению ГПП проводили в ячейке с разделением анодного и катодного пространств. В качестве анода была использована пластина платинированного титана площадью  $6\text{ см}^2$  производства СКТБ «Электролизер» (г. Москва), в качестве катода — пластина титана такого же размера. В этих опытах использовали раствор ГПП в  $0,05\text{ M}$  растворе карбоната калия. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме. По окончании опыта продукт выделяли из раствора, как описано выше, для выделения ГПП, элюат разделяли на колонке с цеолитом, и для выделенного продукта регистрировали спектры ЯМР. Выход продукта реакции определяли йодометрическим титрованием реакционных масс.

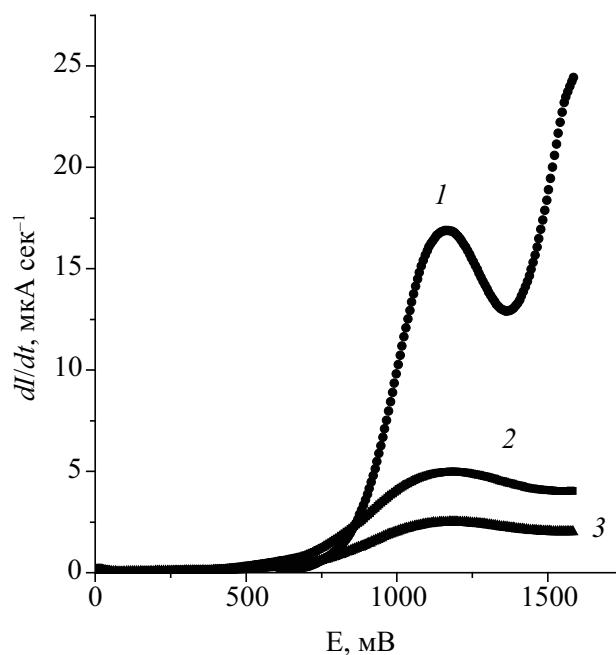
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поведения ГПП в вышеуказанных трех фоновых электролитах методом ЦВА показало, что он дает отклики в области потенциалов  $E=1.0—1.6\text{ В}$ , которые могут относиться к процессу окисления ГПП на Pt (рис. 1). При этом видно, что электроактивность ГПП сильно зависит от природы фона. В  $0,05\text{ M}$  растворе карбоната калия эти токи в несколько раз превышают токи, зарегистрированные в двух других растворах фона. Для уточнения области отклика на ЦВА на рис. 1, относящегося к окислению ГПП, эти вольтамперограммы были преобразованы путем их дифференцирования по току по программе, встроенной в

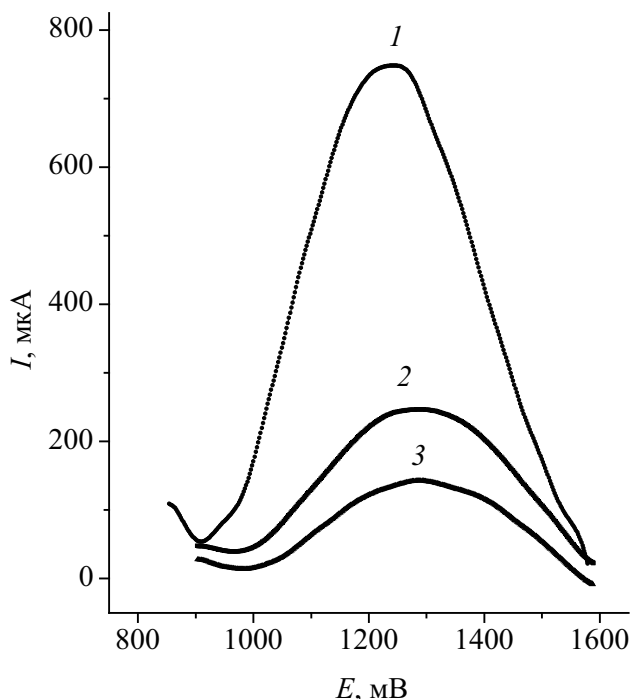
потенциостат IPC-Pro MF (рис. 2). Из них четко видно, что в растворе карбоната калия намного больше не только значения токов самих пиков, но и значения токов в области потенциалов, лежащих аноднее пиков и относящихся также к окислению исходного соединения. Различия в поведении ГПП на Pt в разных растворах фона было найдено и с использованием метода квадратно-волновой воль-



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы гексагидропиримидина на Pt электроде в растворе фона:  $0.05\text{ M}$   $K_2CO_3$  (1),  $0.05\text{ M}$   $Na_2SO_4$  (2) и  $0.05\text{ M}$   $Na_2SO_4$ , подкисленный до pH 4,8 (3). Скорость сканирования потенциала  $100\text{ мВ/сек}$

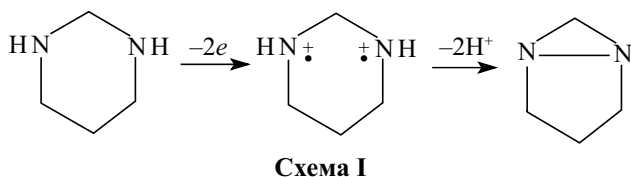


**Рис. 2.** Дифференциальные циклические вольтамперограммы гексагидропиримидина на Pt электроде в растворе фона (по рис. 1):  $0.05\text{ M}$   $K_2CO_3$  (1),  $0.05\text{ M}$   $Na_2SO_4$  (2) и  $0.05\text{ M}$   $Na_2SO_4$ , подкисленный до pH 4,8 (3)



**Рис. 3.** Квадратно-волновые вольтамперограммы гексагидропиридина на Pt электроде в растворе фона: 0.05 М К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> (1), 0.05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2) и 0.05 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, подкисленный до рН 4.8 (3). Амплитуда импульса 100 мВ, частота импульсов — 100 Гц

тамперометрии. КВВА, зарегистрированные в трех различных растворах фона (рис. 3), показали четкие пики, лежащие примерно в той же области, что и пики на ЦВА. Также как и в случае ЦВА, в растворе карбоната калия наблюдается значительно более высокая электроактивность ГПП по сравнению с другими растворами фона. Согласно [9], анодное окисление ГПП может быть представлено следующей схемой:



Согласно этому, отдача гексагидропиридинном электронов сопровождается отрывом от него протонов. Это позволяет понять, почему щелочная среда способствует более интенсивному окислению ГПП.

КВВА, зарегистрированные в растворе К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>, для разных частот (рис. 4), показали, что с увеличением частоты (*f*) токи отклика (*I<sub>p</sub>*) возрастают, и максимум тока смещается в анодную область. Из рис. 5 видно, что *I<sub>p</sub>* в интервале *f* 20—40 Гц линейно

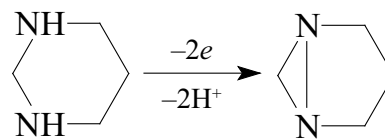
но зависит от корня квадратного из *f*. При больших *f* эта зависимость отклоняется от линейной.

Значение потенциала пика с ростом *f* смещается в анодную область (рис. 4) и пропорционально величине log *f* (рис. 6). Наклон прямой на рис. 6 равен 101 мВ. Высокое значение наклона прямой указывает на замедленность процесса переноса электронов при окислении ГПП.

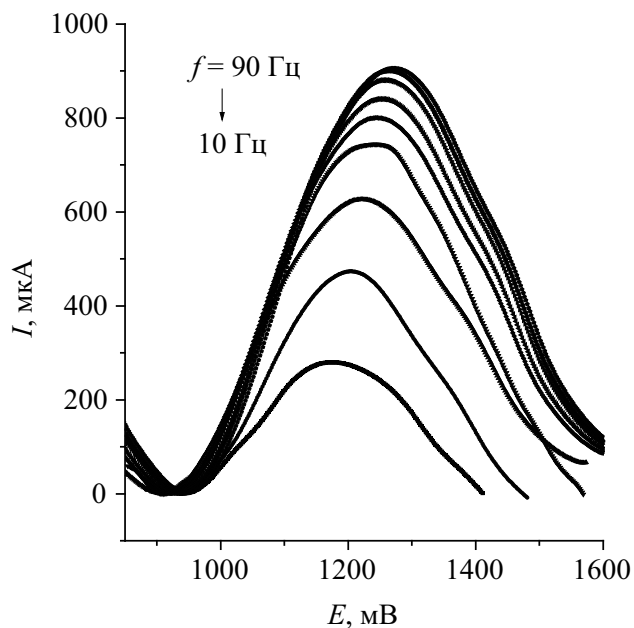
Анализ данных рис. 1—6 показывает, что пик окисления ГПП в зависимости от условий регистрации вольтамперограмм лежит в интервале 1180—1380 мВ. При более высоких потенциалах (рис. 1, 2) наблюдается подъем токов окисления, что свидетельствует о протекании окисления ГПП на Pt и в области потенциалов выше 1400 мВ.

Для выяснения направления окисления ГПП при различных потенциалах был проведен его препаративный электролиз при различных плотностях тока.

Разделением продуктов электролиза на колонке и с использованием метода ЯМР было показано, что во всех опытах при различных плотностях тока образуется, хотя и в различных количествах, один и тот же продукт — ДАБЦГ — по реакции:



**Схема II**



**Рис. 4.** Квадратно-волновые вольтамперограммы гексагидропиридина на Pt электроде в растворе 0.05 М К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>. Частота импульсов — 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 Гц. Амплитуда импульса 100 мВ

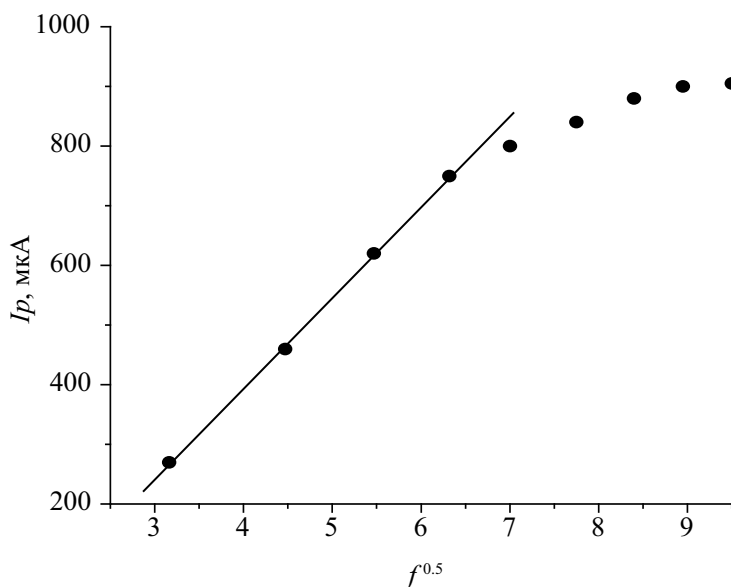


Рис. 5. Зависимость тока пиков ( $I_p$ ) (данные рис. 4) от корня квадратного из  $f$

Было найдено, что величина плотности тока сильно влияет на выход продукта реакции. Использование высоких плотностей тока — 100—50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответствующих потенциалу Pt анода  $E=1.5\text{—}1.6$  В, приводит к осмолению реакционной среды. Использование низких плотностей тока — 3—18  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответствующих потенциалам электрода  $E=0.8\text{—}1.2$  В, позволяют получить це-

левой продукт с выходом по веществу, не превышающим 5,3%. Проведение электросинтеза при плотности тока 12—15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , соответствующих потенциалам электрода  $E=1.2\text{—}1.4$  В, приводит к образованию целевого продукта с выходом по веществу 30%. Существование оптимального значения плотности тока объясняется тем, что при малых его значениях величина потенциала Pt анода недостаточна для эффективного окисления ГПП. Окисление ГПП при больших значениях плотности тока также неэффективно, поскольку, при высоких значениях потенциалов доминирующим становится процесс полимеризации. При оптимальном значении плотности тока потенциал рабочего электрода соответствует области потенциалов, при которых ГПП имеет наивысшую электроактивность.

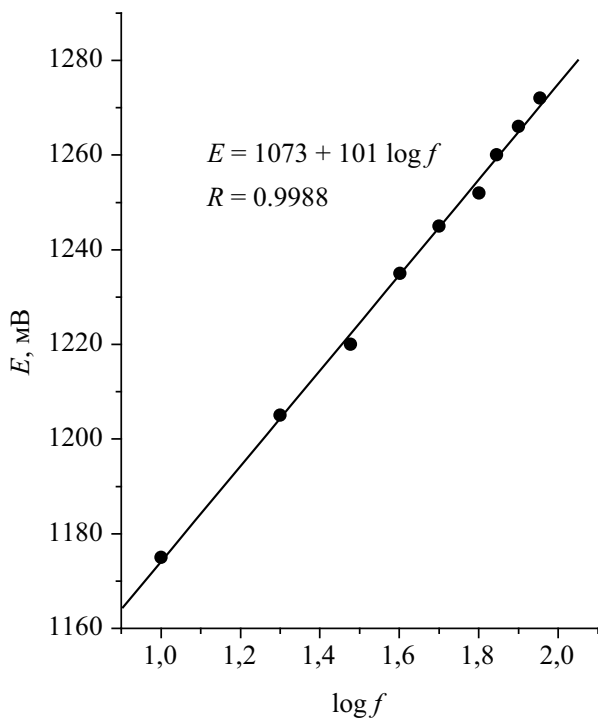


Рис. 6. Зависимость потенциала пиков (данные рис. 4) от  $\log f$

Полученные результаты позволяют предположить возможность оптимизации исследуемого процесса электрохимического окисления ГПП. Представляется возможным увеличение выхода ДАБЦГ по веществу вплоть до количественного детальным подбором среды и материала анода, опираясь на данные электроаналитического исследования этих систем. Этот путь представляется перспективным уже потому, что в настоящей работе выход продукта достигает 18—30% (по йодометрическому титрованию реакционной смеси), тогда как в работе [8], в которой, по-видимому, впервые реализована бесхлорная реакция [схема II], в фоновом растворе ацетонитрила и на графитовом аноде выход составлял 3%, из-за чего авторы [8] сочли этот процесс неинтересным для синтеза.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, проведенное исследование поведения ГТП на Pt электроде позволило определить оптимальный состав фонового раствора для процесса его окисления и оптимальный интервал значений потенциалов Pt электрода, в котором ГТП проявляет максимальную электроактивность.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Веденятина М. Д., Кузнецов В. В., Нижниковский Е. А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 1939—1941.
2. Nizhnikovskiy E. A., Kuznetsov V. V., Mahova N. N., et al. // The 58 Annual Meeting of the Society of Electrochemistry. Canada 2007. Proceeding S08-P-030.

3. Веденятина М. Д., Терентьев А. О., Платонов М. М., Скундин А. М. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 2. С. 251—254.

4. Nizhnikovskiy E. A., Kuznetsov V. V., Grinberg V. A., et al. // 6th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry "Electrochemistry for a Healthy Planet", Foz do Iguacu, Brazil, 16—19. 03. 2008, P. 230.

5. Paget Ch. J., Davis Ch. S. // J. Med. Chem. 1964. № 7. P. 626—628.

6. Костяновский Р. Г., Шустов Г. В., Набиев О. Г. и др. // Хим.-фарм. журнал. 1986. Т. 20. № 6. С. 671—674.

7. Лялин Б. П., Петросян В. А. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 5. С. 582—586.

8. Лялин Б. П., Петросян В. А. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 11. С. 1349—1356.

9. Fuchigami T., Iwaoka T., Nonaka T., et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 2040—2045.

*Веденятина Марина Дмитриевна* — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

*Симакова Александра Павловна* — аспирант, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

*Кузнецов Владимир Владимирович* — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

*Махова Нина Николаевна* — д.х.н., профессор, заведующая лабораторией, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

*Веденятин Альберт Александрович* — д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, e-mail: aav@ioc.ac.ru

*Vedenyapina Marina D.* — grand PhD (chemical science), scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

*Simakova Alexandra P.* — postgraduate student, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

*Kuznetsov Vladimir V.* — grand PhD (chemical science), scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

*Mahova Nina N.* — grand PhD (chemical science), professor, head of laboratory, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

*Vedenyapin Albert A.* — grand PhD (chemical science), professor, main scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences; e-mail: aav@ioc.ac.ru