

Д. Фельдман, М. Червенка, Е. Стох,
М. Шиманска, Е. Хабер

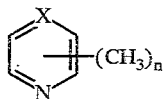
АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА АКТИВИРОВАННОМ НИКЕЛЬОКСИДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Электрохимическим окислением метилпроизводных некоторых азотсодержащих гетероциклов на никельоксидгидроксидном аноде в щелочной среде в электролизере без диафрагмы получены соответствующие карбоновые кислоты. Влияние добавок соединений хрома (III) и кобальта (II) показано на примере окисления 2,5-диметилпиразина. Состав и электронное состояние поверхности анода исследованы рентгеноструктурным и XPS методами.

Моно- и дикарбоновые кислоты азотсодержащих гетероциклов являются составной частью многих физиологически активных веществ и могут быть использованы в качестве полупродуктов в синтезе ряда медицинских препаратов, средств защиты растений, а также применяться в качестве ингибиторов коррозии и т. д. [1—3]. Множество описанных в литературе (в основном патентной) методов получения названных кислот окислением соответствующих алкильных производных можно разделить на химические, каталитические и электрохимические (при цитировании литературы по каждому из этих методов в качестве примеров приводится лишь несколько, на наш взгляд, наиболее характерных ссылок). Итак, из химических методов наиболее часто применяют окисление перманганатом калия [3, 4], азотной кислотой (или ее солями) под давлением [5—7], двуокисью селена [8]. Каталитические методы включают жидкофазное окисление в присутствии гомогенного кобальт-бромидного катализатора (под давлением) [9, 10] и парофазное окисление или окислительный аммонолиз на ванадийоксидных катализаторах, модифицированных или промотированных добавками других оксидов [11—13]. Несмотря на то, что некоторые из перечисленных методов позволяют получать нужное соединение с высоким выходом (до 80% и выше), они, как правило, не являются достаточно универсальными, пригодны для окисления лишь определенных изомеров алкилпиридинов или же требуют либо высокой температуры, либо повышенного давления, а следовательно, специального оборудования. Химическое же окисление в свою очередь выдвигает проблему утилизации отходов. В связи с этим представляют интерес электрохимические методы синтеза — более экономичные и экологически чистые.

Известные в литературе методы электрохимического окисления некоторых производных азотсодержащих гетероциклов предполагают использование платинового, свинцового, свинец-серебряного анодов либо анода из двуокиси свинца. Окисление, как правило, проводится в 10...60% растворах серной кислоты в электролизерах с ионообменной мембраной или керамической диафрагмой [14—18]. В данной работе продемонстрирована возможность проведения анодного окисления в щелочной среде на электроде из активированного гидроксид никеля в электролитической ячейке без разделения анодного и катодного пространства. Названный электрод сравнительно давно известен благодаря использованию его в щелочных аккумуляторных батареях [19—21]. Позже никельоксидный электрод применялся для окисления насыщенных и ненасыщенных первичных и вторичных спиртов, для селективного окисления стероидных спиртов,

1,ω-диолов и вицинальных диолов, производных углеводов, γ-лактонов, алифатических и ароматических альдегидов, фенолов, первичных, вторичных и третичных аминов [22—24]. Использование же его для окисления метильной группы некоторых азотсодержащих гетероциклов показано нами впервые. В данной работе окислению подвергались метилпроизводные пиридина и пиазина общей формулы:



X = CH; n = 1 (2-, 3-, 4-изомеры); n = 2 (2,5-, 2,6-, 3,4-изомеры);
X = N; n = 1; n = 2 (2,5-изомер)

Таблица 1 отражает результаты опытов по электрохимическому окислению названных соединений в соответствующие моно- (из монометил-производных) и дикарбоновые кислоты (из диметилпроизводных). Исключение составляет 2,5-диметилпиазин, при окислении которого образуется смесь кислот. Как показали дополнительные исследования, наличие в реакционной смеси пиазинкарбонной кислоты является следствием двух параллельно протекающих процессов: частичного декарбоксилирования 2,5-пиазиндикарбонной кислоты и отщепления одной метильной группы субстрата с образованием метилпиазина и дальнейшего его окисления до пиазинкарбонной кислоты. При окислении всех представленных в табл. 1 субстратов наряду с целевыми продуктами получаем CO_2 , который в реакционной системе связывается со щелочью с образованием карбонатов.

Применяемый в работе анод из гидроксида никеля, осажденного на носителе, активировали при условиях, позволяющих получить β-кристаллическую структуру оксигидроксида никеля — β-NiOOH, как это было описано в патенте [24]. Кристаллографическую форму β-NiOOH в процессе окисления метилпроизводных азотсодержащих гетероциклов поддерживали путем изменения силы тока так, чтобы величина потенциала электрода не превышала значения, определяемого как потенциал перехода Ni (III) в соединения более высокой степени окисления. Варьированием условий (плотности тока, соотношения концентраций субстрата и щелочи, температуры) были найдены оптимальные условия проведения опытов.

Т а б л и ц а 1

Электрохимическое окисление* метил- и диметилзамещенных пиридина и пиазина на активированном аноде из гидроксида никеля

Субстрат	Продукты окисления	Выход, %
2-Метилпиридин	Пиколиновая кислота	57
3-Метилпиридин	Никотиновая кислота	53
4-Метилпиридин	Изоникотиновая кислота	59
2,6-Диметилпиридин	Дипиколиновая кислота	65
2,5-Диметилпиридин	Изоцинхомероновая кислота	59*2
3,4-Диметилпиридин	Цинхомероновая кислота	56*2
Метилпиазин*3	Пиазинкарбонная кислота	60
2,5-Диметилпиазин	5-Метил-2-пиазинкарбонная кислота,	22
	2,5-пиазиндикарбонная кислота,	5
	пиазинкарбонная кислота	12

* Плотность тока 1 А/дм², соотношение субстрат: щелочь 1 : 3, 20°C.

*2 Выходы продукта приведены по данным ВЭЖХ.

*3 Окисление проводили в 0,1 М NaClO₄ с добавкой 0,04 М КОН.

Электрохимическое окисление* 2,5-диметилпиразина
в присутствии соединений хрома (III) и кобальта (II)

Добавка	Конверсия субстрата, %	Выход, %		
		пиразин-карбоновая	2-метил-5-пиразин-карбоновая	2,5-пиразин-дикарбоновая
—	55	12	22	5
Cr (III)	60	—	40	20
Co (II)	60	2	42	3

* Плотность тока 1 А/дм^2 , соотношение субстрат: щелочь 1 : 3, 20°C , концентрация соединений Cr (III) и Co (II) — 0,05%.

Результаты, приведенные в табл. 1 и 2, получены в условиях оптимального режима.

На примере окисления 2,5-диметилпиразина изучено влияние добавок соединений хрома (III) и кобальта (II) на скорость реакции и выход продуктов окисления. Кроме того, изучалось влияние указанных добавок на состав и электронное состояние поверхности электрода. Соединения хрома (III) и кобальта (II) в концентрации 0,05% использовали в виде азотно-кислых солей или их комплексов с *o*-фенантролином либо α, α' -дипиридиллом.

Установлено (рис. 1), что природа введенной добавки (соль или комплекс) оказывает влияние лишь на начальную скорость окисления, которая увеличивалась в 2...2,5 раза в присутствии азотно-кислых солей и в 4,5...5,5 раза в присутствии комплексных соединений. Из представленных в табл. 2 данных видно, что общая конверсия субстрата очень мало зависит от наличия указанной добавки в растворе, но ее присутствие существенно влияет на соотношение продуктов окисления. Так, в присутствии соединений Cr (III) процесс характеризуется самой высокой селективностью в отношении продуктов парциального окисления. Метил-5-пиразинкарбоновая и 2,5-пиразиндикарбоновая кислоты образуются в соотношении 2 : 1, а отсутствие пиразинкарбоновой кислоты указывает на то, что соединения хрома (III) ингибируют реакцию как декарбоксилирования, так и деметилирования. В присутствии соединений кобальта (II) в реакционном

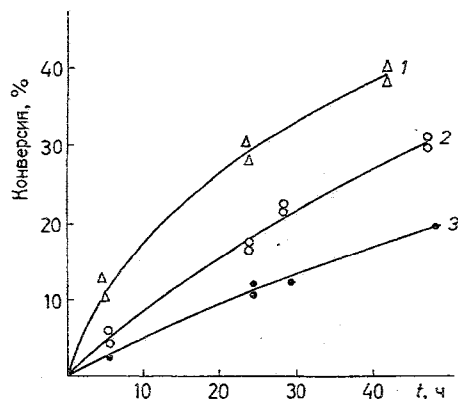


Рис. 1. Кинетические кривые общего превращения 2,5-диметилпиразина в условиях электрохимического окисления (плотность тока 1 А/дм^2 , соотношение субстрат : щелочь 1 : 3) в присутствии различных добавок: 1 — 0,05% комплекса Cr (III) или Co (II) с *o*-фенантролином или α, α' -дипиридиллом; 2 — 0,05% Cr(NO₃)₃ или Co(NO₃)₂; 3 — без добавок

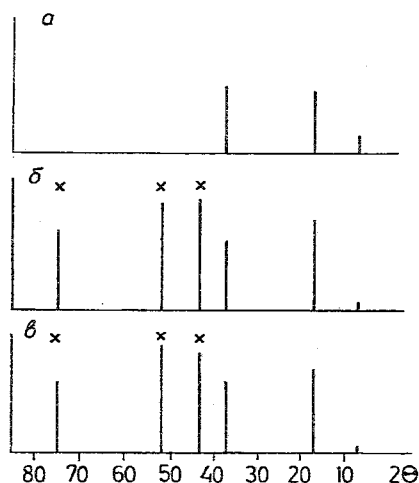


Рис. 2. Рентгенограмма оксигидроксидного никелевого анода: а — чистая β -NiOOH [27, 28]; б — оксигидроксидный никелевый анод в опытах без каких-либо добавок; в — с добавками соединений хрома (III) и кобальта (II) (x — отражение металлического никеля, спеченная пластинка)

растворе протекает преимущественно окисление одной метильной группы, две другие кислоты образуются лишь в незначительных количествах.

Нами была предпринята попытка установить связь найденных закономерностей с поверхностными изменениями электрода. Рентгеноструктурные исследования показали [25—28], что оксигидроксидный никелевый анод, независимо от присутствия соединений хрома (III) или кобальта (II), находится в β -NiOOH кристаллографической форме (рис. 2). Исследование же поверхности электрода с помощью XPS указывает на существенные различия в спектрах в зависимости от введенной добавки. Данные спектров (линии C1s, O1s, Ni2p, Cr2p, Co2p) приведены в виде табл. 3. Линия C1s принадлежит углероду с $E_{св}$ 284,8 эВ и отвечает углеводородам, отложенным в виде полимеров и смол; $E_{св}$ 286 эВ — продуктам окисления в виде групп C—OH или C=O; $E_{св}$ 288 эВ — поверхностным карбонатам [29—32]. Линия O1s со значением $E_{св}$ 529,6 эВ принадлежит простым оксидам NiO и CoO. Значение энергии, измененное на ~ 1 эВ по величине максимума пиков отвечает фазе, которая содержит группы OH. Величину $\sim 532,0$ эВ можно отнести к карбонатам или гидроксикарбонатам.

Линию Ni2p можно отнести к Ni2p_{3/2} в NiO с ожидаемым значением энергии связи 854,3 эВ. Измеренная при максимуме, повышенная на ~ 1 эВ, энергия указывает на присутствие никеля в форме оксигидроксида или на значительное количество Ni(3+). Обе формы высокоспиновые, что находит отражение в присутствии сильного сателлита при 860 эВ. Линия Co2p характеризуется формой полосы, которой недостает сильного сателлита, смещенного на ~ 5 эВ в сторону более высоких значений $E_{св}$, что однозначно указывает на то, что большая часть кобальта находится в виде низкоспинового октаэдрического комплекса Co(3+). Дополнительным подтверждением такого вывода служит величина энергии связи электронов Co2p, равная 780,2 эВ (ожидаемая для Co(2+) — 781,7 эВ). Линия Cr2p в спектре XPS вообще отсутствует [29—32]. В табл. 3 приведены также значения величины N , пропорциональной количеству атомов определенного вида данного элемента (например, O²⁻, OH⁻, CO₃²⁻ на поверхности имеют разные N). По значениям N были вычислены отношения элементов на поверхности (табл. 4). Поскольку углерод, отложенный на поверхности, неактивен, исключение его из состава поверхности является оправданным. В связи с этим были введены поправки на «кислород катализатора», т. е. из

Таблица 3

Энергия связи ($E_{св}$) и относительное содержание элемента (N) согласно данным XPS

Линия	Показатели	Образец	
		Ni/Cr	Ni/Co
Cl _{1s}	$E_{св}$	284,8	284,8
	N	12606	10094
	$E_{св}$	286,8	286,5
	N	4457	2819
	$E_{св}$	288,9	288,4
	N	1791	3011
Ni _{2p_{3/2}}	$E_{св}$	855,4	855,3
	N	3806	1574
	$E_{св}$	857,0	857,2
	N	398	171
	$E_{св}$	861,1	861,1
	N	3282	1179
O _{1s}	$E_{св}$	529,9	529,1
	N	3576	4045
	$E_{св}$	530,7	530,7
	N	19758	18594
	$E_{св}$	531,9	532,5
	N	5382	1933
Cr _{2p}	$E_{св}$	—	—
Co _{2p_{3/2}}	$E_{св}$	—	780,2
	N	—	2564
	$E_{св}$	—	782
	N	—	586
	$E_{св}$	—	784,9
	N	—	478
	$E_{св}$	—	790,3
	N	—	209

общего количества кислорода вычиталось количество кислорода, связанное с углеродом II (CO) и углеродом III (CO₂) и, таким образом, $N_{(кат)} = N(O_{общ}) - N(C-II) - 2N(C-III)$. Для сравнения в табл. 4 приведены данные для NiO_{ок}. Из таблицы видно, что при введении добавок отношение кислорода к металлу(ам) на поверхности становится большим, чем для оксидов MeO. Это, в свою очередь, свидетельствует о присутствии более высоких степеней окисления (+3 или +4 в Ni) и высоком содержании гидроксильных групп или даже молекул воды на поверхности электрода.

Очевидно также, что наличие кобальта в поверхностном слое анода обуславливает такую ориентацию метильных групп субстрата, результатом которой является преимущественное окисление одной из них. Причину прототирующего влияния ионов хрома данным методом не удалось установить.

Таблица 4

Атомные отношения элементов на поверхности никельоксидного анода

Элемент	Образец		
	Ni(Cr)	Ni(Co)	NiO _{ок}
Ni	0,207	0,133	0,327
Cr	Не установлено	—	—
Co	—	0,153	—
O	0,793	0,715	0,673
O/Me	3,83	2,50	2,06

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции осуществляли и чистоту полученных соединений определяли с помощью ВЭЖХ на хроматографе Du Pont Instrument Series 8800. Носитель — силосорб 600, колонка — 4×100 , подвижная фаза — 25% MeCN и 75% 0,025 М фосфатного буфера (рН 6,9) с добавкой 0,005 М ЦТМАБ, детектор UV, $\lambda = 254$ нм. Спектры ПМР регистрировали на приборе WH-90/DS (Bruker) с ТМС в качестве внутреннего стандарта. Масс-спектры сняты на спектрометре MS-50 при ионизирующем напряжении 70 эВ. Температуру плавления выделенных соединений определяли на столике типа Voetius. Значения температур плавления, масс- и ПМР спектры не отличались от описанных в литературе.

Данные элементного анализа на С, Н, N для синтезированных кислот соответствовали расчетным.

Чистота использованных в работе субстратов — метилпроизводных пиридина и пиазина — 93...95%; гидрат окиси натрия и калия, соляная кислота, *o*-фенантролин, α, α' -дипиридил, нитраты кобальта и никеля квалификации ч. д. а.

Опыты проводили в термостатированной электролитической ячейке, аналогичной описанной в работе [33]. В качестве катода применяли электрод из нержавеющей стали, электродом сравнения служил Hg/HgO электрод.

Условия активации анода из гидроксида никеля. Для электрода с поверхностью $20,64 \text{ см}^2$ (объем никелевого спека $0,62 \text{ см}^3$, количество Ni(OH)₂ на электроде 0,87 г) величина силы тока не превышала 0,0136 А, время активации 18,55 ч при комнатной температуре в 0,1 М растворе КОН. Активированный β -NiOOH анод хранили в 1 М растворе NaOH.

Общая методика синтеза кислот. В электролизер объемом 50 см^3 помещали $5 \cdot 10^{-3}$ М метилпроизводного пиридина или пиазина, $1,5 \cdot 10^{-2}$ М гидроксида калия и дистиллированную воду до объема 50 см^3 (исключение составляли опыты по окислению метилпиазина, которые проводились в 0,1 М NaClO₄ с добавкой 0,04 М КОН (см. табл. 1)). Электролиз проводили при комнатной температуре, плотности тока 1 А/дм^2 и напряжении между катодом и анодом до 2,3 В. После полного расходования субстрата (контроль хроматографический) реакционный раствор подкисляли до определенного рН, равного рK_a данной кислоты, которую выделяли известными методами [34]. При подкислении из раствора выделялся углекислый газ. Чистота полученных кислот, по данным ВЭЖХ, составляла ~95%.

XPS спектры регистрировали на фотоэлектронном спектрометре VG Scientific ESCA-3 с использованием источника рентгеновских лучей, AlK $\alpha_{1,2}$ -излучение (1486,6 эВ), работающего при 13 кВ и 10 мА [35]. Рабочее давление составляло $2 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. Все спектры регистрировали при условии, что угол выхода фотоэлектронов составлял 45°. Энергия связи отнесена к пику C1s при 284,8 эВ углерода, отложенного на поверхности. Спектрометр был сопряжен с микрокомпьютером IBM PC для сбора данных. Обработка полученных данных включала основные операции по сглаживанию, калиброванию положения пика относительно линии C1s, удалению фонового и K $\alpha_{3,4}$ пиков вместе с алгоритмами для анализа сложных спектров путем разложения их на простые пики или дублеты. Спектры разлагали на симметричные гауссово-20%-лоренцовы пики.

Относительное содержание элемента (*N*) вычисляли по формуле, предложенной в работе [36]:

$$N_n = F I_n E_n^{0,25} \sigma_n^{-1} \exp(dC\lambda_{c,n}^{-1}),$$

где *F* — включает все приборные факторы и принимается величиной постоянной при измерениях,

I_n — измеряемая интенсивность,

E_n — кинетическая энергия *n*-уровня,

σ_n — сечение фотоионизации *n*-уровня [37],

$\lambda_{c,n}$ — длина свободного неупругого пробега фотоэлектронов *n*-уровня в добавочном отложении углерода [38],

dC — толщина угольного отложения.

Образцы электрода представляли собой пластины размером 8×10 мм. Регистрировали спектры линий C1s, Ni2p, O1s, Cr2p и Co2p.

Рентгенограммы снимали на порошковом дифрактометре Дрон-2. Использовали CuK α -излучение и Ni фильтр при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА. Применяли импульсный детектор со скоростью считывания 4000 имп/с, диапазон регистрации (2θ) 8...78°. Образец электрода представлял собой пластинку размером 1×2 см, которая помещалась непосредственно в гониометр.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Negwer M.* // Organic-chemical drugs and their synonyms. — Berlin: Akademie-Verlag. — 1984. — Vol. 1, 2, 3. — 2470 p.
2. *Мельников Н. Н.* Пестициды: Химия, технология и применение. — М.: Химия, 1987. — 712 с.
3. *Яхонтов Л. Н., Левкоева Е. И., Мустафанова Л. И., Краснокутская Д. М., Евстратова М. И., Волжина О. Н., Климонова З. М., Карпман Я. С., Тубина И. С., Иванова И. Л., Маркова И. Г., Кузовкин В. А.* // Хим.-фарм. журн. — 1979. — № 4. — С. 72.
4. Pat. 47596 IN / Karamchand Premchand Ltd. // С. А. — 1954. — Vol. 48. — 2121.
5. Pat. 718007 GB / Aktiebolaget Bofors // С. А. — 1955. — Vol. 49. — 14038.
6. Pat. 2905688 US / Illich G. M. // С. А. — 1960. — Vol. 54. — 2369.
7. Pat. 23792 JP / Kazuo Uda, Akio Sakurai, Kozo Sakakibara // С. А. — 1966. — Vol. 64. — 3502.
8. *Cook D. J., Yungmans R. S.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1952. — Vol. 74. — P. 5515.
9. Pat. 2833778 US / Saffer A., Barker R. S. // С. А. — 1958. — Vol. 52. — 17293.
10. Pat. 824293 GB / Mid-Century Corp. // С. А. — 1954. — Vol. 54. — 11055.
11. Pat. 1940320 DE / Yokoyama Ryoichi, Sawada Katsumi // С. А. — 1971. — Vol. 75. — 48914.
12. Pat. 2845428 US / Wettstein W. // С. А. — 1959. — Vol. 53. — 3250.
13. *Суворов Б. В., Рафигов С. Р., Кудинова В. С., Жубанова Б. А.* // ЖПХ. — 1959. — Т. 32. — С. 1642.
14. Pat. 4482439 US / Toomey J. E. // С. А. — 1985. — Vol. 102. — 102453.
15. Pat. Appl. 8502486 NL / Brink van den F., Hardeveld van R. // С. А. — 1987. — Vol. 107. — 86157.
16. Pat. Appl. 122147 SU / Khomyakov V. G., Kruglikov S. S. // С. А. — 1960. — Vol. 54. — 5701.
17. *Хомяков В. Г., Жбановский Н. А., Боркхи Л. Д.* // Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. — 1966. — Т. 29. — С. 304.
18. Pat. Appl. 253439 EP / Thomas A.M., Brink van den F., Hardeveld van R. // С. А. — 1988. — Vol. 109. — 45249.
19. *Harivel J. P., Morignat B., Labat J., Laurent J. F.* Structure and Electrochemical Properties of Nickel Hydroxides. Power Sources, Pergamon Press, Oxford, 1967.
20. *Briggs G. W. D.* The Nickel Hydroxide and related Electrodes. Specialist Periodical Report. Electrochemistry. — Vol. 4. — Royal Society, London. — 1974.
21. *Пашикевич М. С.* Никелевый электрод со спеченной плиткой как основной элемент высокопроизводительных химических источников электричества. — Познань: Изд-во ун-та А. Мицкевича, 1981, (на польск. яз.).
22. *Schäfer H.* // Topics in Current Chemistry. — Berlin: Academie Verlag, 1987. — Vol. 142 (Electrochemistry, I). — P. 102.
23. Pat. 148144 PL / Kowal A., Haber J., Czerwenka M., Adamus M., Bujak J., Krawiec A., Ziobro B. // С. А. — 1991. — Vol. 114. — 43484.
24. Pat. 148145 PL / Kowal A., Haber J., Fugiel-Mocala E., Czerwenka M. // С. А. — 1990. — Vol. 113. — 161195.
25. ASTM File No. 14-117//The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swanthmore, 1972.
26. *Bode H., Dehmelt K., Witte J.* // Z. anorg. allg. Chem. — 1969. — Bd 366. — S. 1.
27. *Glemser O., Einerhard J.* // Z. anorg. Chem. — 1950. — Bd 261. — S. 26.
28. *Glemser O., Einerhard J.* // Z. anorg. Chem. — 1950. — Bd 261. — S. 43.
29. *McIntyre N. C., Cook M. G.* // Anal. Chem. — 1975. — Vol. 47. — P. 2208.
30. *Haber J., Stoch J., Ungier L.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1976. — Vol. 9. — P. 459.
31. *Cochran S. J., Larkins F. P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. — 1985. — Vol. 81. — P. 2179.
32. *Chuang T. J., Brundle C. R., Rice D. W.* // Surf. Sci. — 1976. — Vol. 59. — P. 413.
33. *Kaulen J., Schäfer H. J.* // Synthesis. — 1979. — P. 513.
34. Методы получения химических реактивов и препаратов. — М.: ИРЕА, 1963. — Вып. 7. — 94 с.
35. *Evans S., Orchard A. F.* // Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds / Ed. P. Day (Specialist Periodical Reports). Chem. Soc. — 1973. — Vol. 2. — P. 20.
36. *Szajman J., Liesegang J., Jenkin J. G., Leckey R. C. G.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. — 1981. — Vol. 23. — P. 97.
37. *Scofield J. H.* // J. Electron Spectrosc. — 1976. — Vol. 8. — P. 129.
38. *Penn D. R.* // J. Electron Spectrosc. — 1976. — Vol. 9. — P. 29.

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006

Поступило в редакцию 14.12.94

Институт катализа и физико-химии
поверхности, Краков 30-239