

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138.3:547

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМИДАЗОЛЬНЫХ ПОЛИХЕЛАТОВ. КАТОДНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ N-H СВЯЗИ

С. А. САРГИСЯН, С. А. АВЕТИСЯН, К. С. МАРГАРЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 12 V 1998

Исследован механизм электрохимического синтеза имидазольных и бензимидазольных полихелатов двухвалентных металлов в апротонных (CH_3CN , ДМФА) и протонных (H_2O , EtOH) растворителях в присутствии солей щелочных металлов и тетраэтиламмония.

Установлено, что эти лиганды в апротонных растворителях в присутствии солей тетраэтиламмония на переходных металлах подвергаются электровосстановлению с расщеплением N-H связи.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 6.

В предыдущей работе [1] нами электрохимическим методом были синтезированы имидазольные (ИМ) и бензимидазольные (БИМ) полихелаты ряда двухвалентных металлов. Учитывая практическую значимость синтезированных полихелатов интересно было изучить механизм их образования. Исходя из общих представлений можно предложить несколько путей протекания реакции, а именно: окисление азолов до радикалов или катион-радикалов и их химическое взаимодействие с материалом анода, взаимодействие двухвалентного металла, генерируемого на аноде с лигандом, и наконец, взаимодействие катионов металлов с азольными анионами, образующимися на катоде при электровосстановлении азолов.

Исходя из конечных продуктов и результатов препаративного синтеза в апротонных растворителях можно предположить, что синтез полихелатов осуществляется в результате катодного восстановления ИМ и БИМ по N-H связи и взаимодействия образующихся при этом имидазолат- или бензимидазолат-ионов с генерируемыми на аноде катионами двухвалентных металлов.

Опыты по препаративному электросинтезу имидазольных или бензимидазольных полихелатов в электролизере с катионообменной диафрагмой в обезвоженных апротонных органических растворителях (CH_3CN , ДМФА, ДМСО) в присутствии хлоридов щелочных металлов или тетраалкиламмония показали, что комплексобразование однозначно протекает в катодном пространстве, что говорит в пользу предполагаемого механизма. Однако этот механизм нельзя признать очевидным, поскольку азольный анион может образоваться и за счет взаимодействия катиона фонового электролита с имидазолом и бензимидазолом.

В связи с этим нами было исследовано катодное поведение ИМ и БИМ в обезвоженном ацетонитриле в присутствии солей тетраалкиламмония на переходных (Fe, Co, Ni, Cu) и непереходных (Cd, Sn, Pb) металлах, а также на стеклоуглероде (СУ-12).

Вольт-амперные исследования катодного поведения рассматриваемых гетероциклов в 0,1 М растворе Et_4NCl в ацетонитриле на железном катоде показали, что на поляризационных кривых наблюдается четкая волна восстановления ИМ и БИМ при $-E_{1/2} = 1,80-1,82$ и $-E_{1/2} = 1,93-1,96$ В, соответственно, высота которой растет с увеличением концентрации деполаризаторов (рис.)

Восстановление гетероциклических соединений на переходных металлах сопровождается интенсивным выделением водорода с поверхности катода. Аналогичные процессы протекают и в случае других переходных металлов, а также в 0,1 М растворах Et_4NCl в ДМФА (табл.).

Таблица

Значения потенциалов полуволны восстановления ($E_{1/2}$) ИМ и БИМ на переходных металлах в присутствии 0,1 М Et_4NCl

Соединение	Растворитель	$-E_{1/2}, \text{ В}$			
		Fe	Co	Ni	Cu
ИМ	CH_3CN	1,80-1,82	1,98-2,02	1,76-1,78	2,04-2,06
	ДМФА	2,20-2,22	2,26-2,28	2,18-2,20	2,30-2,32
БИМ	CH_3CN	1,93-1,96	2,06-2,09	1,86-1,89	2,10-2,14

Кулонометрические измерения свидетельствуют об одноэлектронном процессе восстановления ИМ и БИМ.

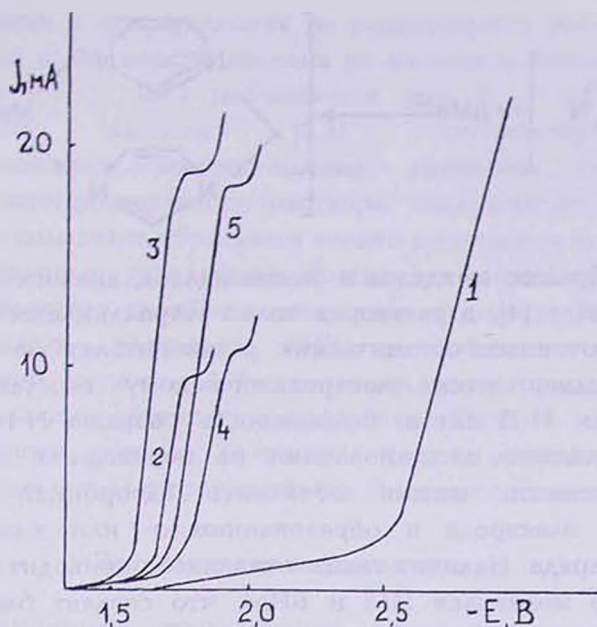
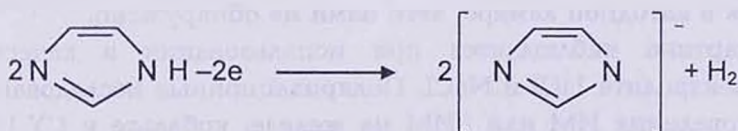
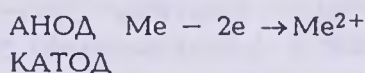


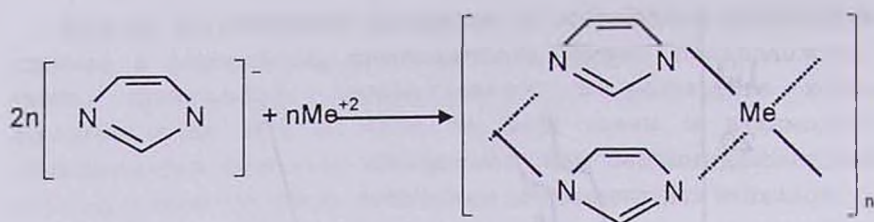
Рис. Поляризационные кривые электрохимического восстановления имидазола и бензимидазола в 0,1 М растворе Et_4NCl в ацетонитриле на железном катоде; 1 — раствор фонового электролита; 2 — $[\text{ИМ}] = 1,1 \cdot 10^{-2}$ М; 3 — $[\text{ИМ}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ М; 4 — $[\text{БИМ}] = 1,7 \cdot 10^{-2}$ М; 5 — $[\text{БИМ}] = 3,6 \cdot 10^{-2}$ М.

Вольт-амперные исследования катодного поведения имидазола и бензимидазола на непреходных металлах (Cd, Sn) и стеклоуглероде в ацетонитриле в присутствии 0,1 М Et_4NCl показали, что в этих условиях восстановление не происходит.

Из полученных данных следует, что на непреходных металлах в абсолютных апротонных растворителях в присутствии солей тетраалкиламмония происходит электрохимическое восстановление ИМ и БИМ с разрывом N-H связи и образованием соответствующих анионов.

При сопоставлении полученных данных по поляризационным измерениям и по препаративному электросинтезу с катионообменной диафрагмой, представляется очевидным следующий механизм электрохимического синтеза полихелатов в этих растворителях.





Таким образом, имидазол и бензимидазол, аналогично пиразолу [2,3] и триазолу [4], в растворах солей тетраалкиламмония в абсолютных апротонных органических растворителях на переходных металлах подвергаются электрохимическому восстановлению с расщеплением N-H связи. Возможность разрыва N-H связи при электрохимическом восстановлении на переходных металлах, по всей вероятности, можно объяснить адсорбцией азолов на поверхности электрода и образованием σ - или π -комплексов с переносом заряда. Наличие таких комплексов приводит к активации N-H связи в молекулах ИМ и БИМ, что создает благоприятные условия для катодного расщепления.

Другая картина наблюдается в протонных растворителях (H_2O , метанол, этанол). Исследования по электролизу 0,1 М водного раствора Et_4NCl и LiCl в электролизере с катионообменной диафрагмой с содержанием в обеих камерах ИМ показали, что после электролиза полихелат образуется только в анодной камере.

Попытки получить волны восстановления ИМ и БИМ в 0,1 М водных растворах Et_4NCl или LiCl на Fe, Co, Cu, Cd и СУ-12 катодах не увенчались успехом.

Исходя из полученных результатов, по-видимому, можно предположить, что, либо сначала происходит адсорбция ИМ и БИМ с последующим дегидрированием на поверхности металла и образованием полихелата, переходящего в раствор, либо в результате окисления ИМ образуется имидазольный катион-радикал, который взаимодействует с материалом анода.

Предложенный нами механизм реакции в водных растворителях в корне отличается от механизма, предложенного в работе [3], где предполагается, что алкилпиразольный анион образуется в результате взаимодействия продуктов электровосстановления протонных растворителей с алкилпиразолом. Если бы процесс протекал по такому механизму, то полихелат должен был образоваться в катодной камере, чего нами не обнаружено.

Иная картина наблюдается при использовании в качестве фонового электролита LiCl и NaCl . Поляризационные исследования катодного поведения ИМ или БИМ на железе, кобальте и СУ-12 в абсолютном ацетонитриле в присутствии 0,1 М LiCl показали, что

эти соединения в этих условиях не подвергаются восстановлению. Единственная волна восстановления на железном катоде в CH_3CN в присутствии 0,1 М LiCl наблюдается при $E_{1/2} = -3,2$ В, что, по литературным данным [3,5], соответствует волне электрохимического восстановления катионов Li^+ . Однако электролиз ацетонитрильного раствора, содержащего 0,1 М LiCl , показал, что полихелат образуется только в катодном пространстве.

Из полученных результатов можно заключить, что механизм электрохимического синтеза полихелатов на основе ИМ и БИМ в ацетонитрильных растворах LiCl заключается в катодном восстановлении катионов Li^+ до металлического лития, который химически взаимодействует с ИМ или БИМ с образованием соответствующих анионов. Последние в свою очередь реагирует с катионами металла, электрохимически генерируемыми на аноде.

Экспериментальная часть

Поляризационные исследования проводили при 20-25°C с помощью потенциостата "П-5827" и импульсного потенциостата "ПО-5122", модель 04, в бездиафрагменной трехэлектродной стеклянной электрохимической ячейке объемом 25 мл с использованием анода из гладкой платины. В качестве рабочего электрода использовали пластинку, изготовленную из исследуемого металла площадью 1 см^2 . В качестве электрода сравнения служила платина, погруженная в раствор фонового электролита (в 0,1 М растворах Et_4NCl в CH_3CN — 0,09 В, ДМФА — 0,06 В, EtOH — 0,35 В относительно Ag/AgCl , насыщенный водный раствор KCl).

Препаративный электролиз при контролируемом потенциале осуществляли в ячейке объеме 60 мл (рабочая площадь электродов 8 см^2), электролиз с диафрагмой — во фторопластовой ячейке с объемом катодной и анодной камер 30 мл.

В качестве диафрагмы использовали катионообменную мембрану марки "МФ-4СК".

Гетероциклические соединения перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта. Растворители обезвоживали согласно методике [6]. Соли дважды перекристаллизовывали из абсолютного этилового спирта и воды и сушили в вакууме (1 мм. рт. ст., 80°C, 2 ч). Содержание воды в применяемых реактивах $\sim 10^{-2}$ масс.% по Фишеру.

**ԻՄԻԴԱԶՈԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ: N-H ԿԱՊԻ ԿԱՏՈԴԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ**

Ս. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ և Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ոստանասիրվել է մի շարք մետաղների իմիդազոլային և բենզիմիդազոլային պոլիխելատների էլեկտրաքիմիական սինթեզի մեխանիզմը ապրոտոնային և պրոտոնոտր լուծիչներում:

Պարզվել է, որ այդ լիգանդները ապրոտոնային լուծիչներում փոխանցիկ մետաղների վրա չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ ենթարկվում են էլեկտրաքիմիական վերականգնման:

**MECHANISM OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS
OF IMIDAZOLE POLYCHELATES.
CATHODE SPLITTING OF N-H BOND**

S. SARGISYAN, S. AVETISYAN, K. MARGARYAN and S. GRIGORYAN

The mechanism of electrochemical synthesis of imidazole and benzimidazole polychelates of some bivalence metals in aprotionic (CH_3CN , DMF) and protionic (H_2O , EtOH) solvents has been investigated in the presence of alkaline metal salts and tetraethylammonium.

It has been established that these ligands in aprotionic solvents in the presence of tetraethylammonium salts on transient metals undergo electroreduction with splitting of N-H bond.

The mechanism of electrosynthesis of polychelates in acetonitrile, in the presence of lithium chloride, involves the cathode reduction of lithium cation to metallic lithium which interact chemically with imidazole or benzimidazole forming the corresponding anions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Саргисян С.А., Аветисян С.А., Маргарян К.С., Григорян С.К. // Уч. зап. ЕГУ, 1998, №2, с. 57.*
- [2] *Аракелян Н.М., Маргарян К.С., Папян С.А., Саргисян С.А. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №8, с. 518.*
- [3] *Бухтиаров А.В., Голышин В.Н., Кузьмин О.В., Кабанов Б.К., Томилов А.П., Чернышев Е.А. // Электрохимия, 1986, т. 22, №10, с. 1299.*
- [4] *Маргарян К.С., Саргисян С.А., Аракелян Н.М., Васильев Ю.Б. // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №6, с. 349.*
- [5] *Takel T. // Appl. Electrochem., 1979, v. 49, p. 587.*
- [6] *Электрохимия металлов в неводных растворах / под ред. Я.М.Колотыркина. М., Мир, 1974, с. 440.*