

УДК 541.138.2

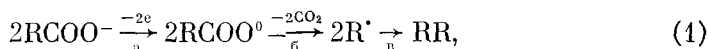
ХИМИЯ

Л. А. МИРКИНД, М. Я. ФИОШИН, Л. В. АНИСКОВА

## НЕОБЫЧНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ АНОДНОЙ КОНДЕНСАЦИИ «АНОМАЛЬНЫХ» КАРБОКСИЛАТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинским 19 VII 1974)

Реакции анодной конденсации типа Кольбе являются эффективным методом синтеза ценных полифункциональных соединений<sup>(1)</sup>. Общепринятой в настоящее время является гомолитическая схема димеризации:



однако многие вопросы, связанные с механизмом и кинетическими закономерностями реакции, до сих пор не нашли однозначного решения (см. (2)). К ним относится проблема так называемых «аномальных» карбоксилатов: ароматических, алифатических замещенных и ненасыщенных монокарбоновых и моноэфиров дикарбоновых кислот с заместителями и кратными связями у  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродного атома. Такие соединения либо не вступают в реакцию (1), либо образуют димер с незначительным выходом, что существенно ограничивает препаративные возможности этих процессов. Причины подобных аномалий не выяснены. Высказываются, в частности, предположения, что для таких карбоксилатов характерен двух-электронный переход с образованием ионов карбония  $\text{R}^+$  (3, 4) или  $\text{RCO}_2^+$  (5). По данным (6), отсутствие димера связано с особенностями вторичных реакций радикалов  $\text{RCOO}^{\cdot}$  и  $\text{R}^{\cdot}$ . Исходя из представлений о механизме анодной конденсации, развитых в (7, 8), необходимым условием димеризации является адсорбция  $\text{RCOO}^{\cdot}$  ( $\text{R}^{\cdot}$ ). Можно ожидать поэтому, что соотношение скоростей реакции (1в) и других вторичных реакций

$\text{RCOO}_{\text{адс}}^{\cdot}$  ( $\text{R}_{\text{адс}}^{\cdot}$ ) будет зависеть от энергии связи  $\text{R}-\text{Me}$  и, следовательно, состояния поверхности электрода. Модификация поверхностного слоя может происходить, в частности, при адсорбции нейтральных соединений при высоких потенциалах, необходимых для протекания реакции (1) (9). В данной работе предпринята проверка этого предположения путем исследования анодного окисления аномальных карбоксилатов в присутствии различных добавок.

Электролизу подвергали раствор монометилового эфира малеиновой кислоты (МММ). В качестве растворителя использовали метанол, а также смесь метанола с диметилформамидом. Для повышения электропроводности МММ частично (15%) нейтрализовали КОН. Реакцию проводили в термостатированном стеклянном электролизере с механической мешалкой: анодом служила платиновая сетка; катодом — никелевая фольга. В ряде опытов использовали микропористую целлюлозную диафрагму. Анодную плотность тока варьировали в интервале  $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$  а/см<sup>2</sup>. Обработку электролизата проводили по описанной методике (10). Получаемый в небольшом количестве нейтральный продукт электролиза состоит в основном из диметилмалеината — продукта этерификации МММ метанолом. Димер Кольбе — диметилловый эфир муконовой кислоты, в соответствии с литературными данными (11), в этих условиях не образуется.

Мы изучали влияние углеводов: ароматических (бензол, толуол), циклоолефиновых (циклогексен), циклоалканов (дигексан), конъюгированных диенов (бутадиен, изопрен) на электрохимическое поведение Pt-анодов в указанных системах и макроэлектролиз. При введении в раствор ароматических и ненасыщенных соединений уже в малых концентрациях ( $m_D \approx 10^{-5}$  мол/л) во всем исследованном интервале потенциалов (до 3,0 в) наблюдается торможение электроокисления, возрастающее с увеличением концентрации в соответствии с уравнением

$$\lg i = \lg i_0 - a \lg m_D \quad (2)$$

( $i$ ,  $i_0$  — токи окисления соответственно в растворах с добавкой и без нее,  $a = \text{const}$ ). Катодные потенциодинамические  $i$ ,  $\varphi$ -кривые, снятые по методике (12), при добавлении указанных веществ регистрируют уменьшение

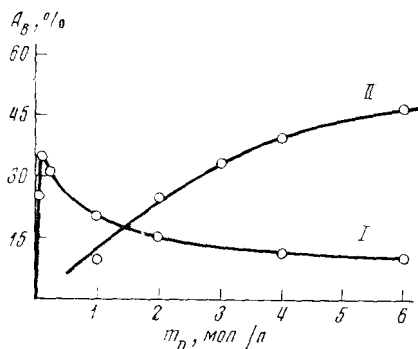


Рис. 1. Зависимость выхода диэфиров ненасыщенных кислот от концентраций 1,3-бутадиена при  $i = 0,01$  а/см<sup>2</sup>. I — ДММ; II — диэфиры октадецидигкарбоновой кислоты

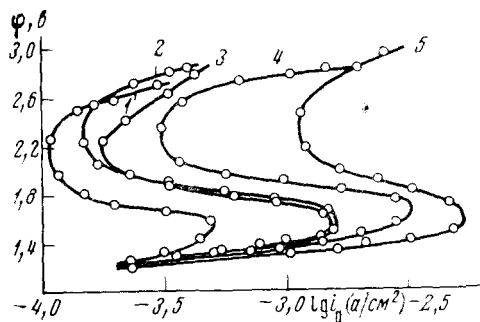


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые в метанольном растворе 0,5 N  $C_6H_5COOH + C_6H_5COOLi$  с органическими добавками ( $m_D = 0,02$  мол/л). 1 — изопрен; 2 — бутадиен; 3 — пинерилен; 4 — циклогексен; 5 — бензол, фон

количества электричества, затрачиваемого на восстановление поверхностных окислов; эффект также прогрессирует с ростом  $m_D$ . Циклогексан практически не оказывает влияния на поляризационные и потенциодинамические измерения.

Указанные явления несомненно связаны с адсорбцией «активных» добавок вплоть до высоких анодных потенциалов, которая отмечалась и ранее для растворов других карбоксилатов (9, 13) и 1N  $H_2SO_4$  (14).

В данном случае, по-видимому, происходит образование прочных хемосорбционных соединений (типа  $\pi$ -комплексов) при взаимодействии  $\pi$ -связей ненасыщенных соединений с положительно заряженной поверхностью электрода. Адсорбция сопровождается вытеснением электромоторно-активных образований с поверхности анода.

При электролизе МММ в растворах, содержащих «активные» добавки, в нейтральном продукте обнаружен димер — диметилмуконат (ДММ). Продукт, выделенный препаративной г.ж.х. на хроматографе «Цвет» (условия разделения: колонка 3 м  $\times$  14 мм, заполненная НСКТ-25 (10%) на хроматоне,  $t = 180^\circ C$ ,  $v = 40$  мл/сек), идентичен эталонному образцу ДММ.

Найдено %: С 55,41, Н 8,20

Вычислено %: С 55,12; Н 8,00

MR найдено 42,00; вычислено MR 42,67,  $t_{пл} = 160^\circ$ .

В присутствии циклогексана, не адсорбирующегося в данных условиях, вплоть до концентрации 5 мол/л не происходит образования ДММ. Таким образом, по-видимому, проявляется очевидная связь между адсорбируемостью добавки и ее каталитическим влиянием на процесс димеризации. Каталитический эффект проявляется уже при малых концентрациях добавки и увеличивается с ее ростом. На рис. 1 представлена зависимость

выхода ДММ от концентрации 1,3-бутадиена. Максимальный выход ДММ ( $A=35\%$ ) наблюдается при концентрации  $m_D=0,1-0,25$  мол/л; дальнейший рост  $m_D$  приводит к образованию продуктов присоединения карбметоксibuтенильных радикалов к молекуле диена — изомерных диэфиров октаатриендикарбоновой кислоты. В присутствии других промотирующих добавок ( $m_D=0,25$  мол/л) выход ДММ колеблется в интервале 21–29%, увеличиваясь в ряду: толуол < циклогексен < бензол < изопреп < бутадиен.

Чтобы выяснить, имеет ли общий характер обнаруженный каталитический эффект, было исследовано анодное поведение бензойной кислоты, представителя другого ряда аномальных карбоксилатов — ароматических кислот. Добавление олефинов в раствор бензойной кислоты вызывает явление, аналогичные рассмотренным выше (рис. 2).

В присутствии всех адсорбирующихся соединений также наблюдается повышение выхода димера Кольбе — дифенила, хотя количественно промотирующий эффект значительно меньше, чем при окислении МММ.

Прослеживается четкая корреляция между каталитическим влиянием добавок и критерием адсорбируемости — логарифмом коэффициента ингибирования.

Таблица 1

Зависимость выхода дифенила от природы добавки ( $m_D=0,25$  мол/л)

|   | Изо-<br>преп | Бута-<br>диен | Пипери-<br>лен | Циклогек-<br>сан | Циклогек-<br>сан | Бензол | Тетра-<br>гидро-<br>фуран |
|---|--------------|---------------|----------------|------------------|------------------|--------|---------------------------|
| $\lg(i_0/i)$  | 0,91         | 0,31          | 0,33           | 0,28             | 0                | 0      | 0                         |
| Относительное уве-<br>личение выхода<br>дифенила, $K$ | 8,25         | 5,10          | 5,02           | 3,20             | 1,02             | 1,02   | 1,00                      |

Таким образом, можно считать установленным, что адсорбция вещества является необходимым условием его каталитического действия на димеризацию, что согласуется с высказанными ранее предположениями. Показательно, что не адсорбирующийся в растворах бензойной кислоты бензол, который является активным катализатором при окислении МММ, индифферентен в отношении образования дифенила.

Зафиксированные каталитические эффекты несомненно подтверждают гетерогенный характер радикальных превращений в реакциях анодной конденсации карбоксилатов (<sup>6-9</sup>), но не согласуются с концепцией, предполагающей участие свободных радикалов в объеме раствора (<sup>3</sup>). Существование этого явления, по-видимому, открывает новые подходы для осуществления (или повышения эффективности) процессов анодной димеризации, протекающих в адсорбционных слоях.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
1 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. C. L. Weedon, Adv. Org. Chem., v. 1, 1 (1960); H.-G. Gilde, Meth. Free-Radical Chem., v. 3, 1 (1972). <sup>2</sup> A. K. Vijn, B. E. Conway, Chem. Rev., v. 67, № 6, 623 (1967). <sup>3</sup> L. Ebersson, Acta chem. scand., v. 17, 2003 (1964). <sup>4</sup> R. G. Woolford, J. Soong, W. S. Lin, Canad. J. Chem., v. 45, 1837 (1967); C. A. Parkash, R. G. Woolford, Canad. J. Chem., v. 49, 2684 (1971). <sup>5</sup> P. H. Reichenbacher, M. D. Morris, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc., v. 90, 3432 (1968). <sup>6</sup> Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1972, стр. 226. <sup>7</sup> Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, В. И. Романов, ЖФХ, т. 38, 2233, 2840 (1964). <sup>8</sup> A. K. Vijn, B. E. Conway, J. Phys. Chem., v. 71, 3655 (1967); Zs. anal. Chem., B<sup>+</sup> 230, 81 (1967). <sup>9</sup> Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, ДАН, т. 154, 1163 (1964). <sup>10</sup> М. А. Хризологова, Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, ДАН, т. 182, 617 (1968). <sup>11</sup> F. Fichter, A. Petrovitch, Helv. chim. acta, v. 24, 549 (1941). <sup>12</sup> Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, Сб. Двойной слой и адсорбция на твердых электродах, Тарту, 1972, стр. 174. <sup>13</sup> Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1972, стр. 123. <sup>14</sup> Л. А. Миркин, М. Я. Фиошин, А. Г. Дубинин, Электрохимия, т. 9, 257 (1973).