

Научная статья

УДК 547.828.1

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-99-104>

Электрокаталитическое восстановление непредельных углеводородов в присутствии производных эфира Ганча

Ангелина Дмитриевна Юдина, Татьяна Николаевна Сайгушева, Анастасия Алексеевна Кузьмичева,
Анастасия Александровна Бурмистрова, Татьяна Олеговна Карпунина, Елена Андреевна Кемаева

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

Аннотация. Гетерогенное восстановление фенилацетилена представляет собой важный процесс в органической химии, используемый для превращения этого непредельного углеводорода в более насыщенные соединения. Фенилацетилен является соединением с тройной углерод-углеродной связью, что делает его химически активным и перспективным для различных реакций. С использованием метода циклической вольтамперометрии изучены электрохимические и электрокаталитические свойства диэтил-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилата в присутствии уксусной кислоты, трифторуксусной кислоты и фенилацетилена.

Ключевые слова: пиридины, дикарбоксилат, электрокатализатор, реакция Ганча, циклическая вольтамперометрия, катализ, потенциал, ток, безметалльные катализаторы

Для цитирования: Юдина А.Д., Сайгушева Т.Н., Кузьмичева А.А., Бурмистрова А.А., Карпунина Т.О., Кемаева Е.А. Электрокаталитическое восстановление непредельных углеводородов в присутствии производных эфира Ганча // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2024. Т. 14, № 3. С. 99–104. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-99-104>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-99-104>

Electrocatalytic reduction of unsaturated hydrocarbons in the presence of Hantz ether derivatives

Angelina D. Yudina, Tatyana N. Saygusheva, Anastasia A. Kuzmicheva, Anastasia A. Burmistrova,
Tatyana O. Karpunina, Elena A. Kemaeva

National Research Mordovia State University, Saransk, Russia

Abstract. Heterogeneous reduction of phenylacetylene is an important process in organic chemistry used to convert this unsaturated hydrocarbon into more saturated compounds. Phenylacetylene is a compound with a triple carbon-carbon bond, which makes it chemically active and promising for various reactions. Using the cyclic voltammetry method, the electrochemical and electrocatalytic properties of diethyl 2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate in the presence of acetic acid, trifluoroacetic acid and phenylacetylene were studied

Keywords: pyridines, dicarboxylate, electrocatalyst, Hantzsch reaction, cyclic voltammetry, catalysis, potential, current, metal-free catalysts

For citation: Yudina, A.D., Saygusheva, T.N., Kuzmicheva, A.A., Burmistrova, A.A., Karpunina, T.O., Kemaeva E.A. (2024) "Electrocatalytic reduction of unsaturated hydrocarbons in the presence of Hantz ether derivatives", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 14, no. 3, pp. 99–104. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2024-3-99-104>.



Восстановление фенилацетилена в гетерогенных системах традиционно осуществляется с использованием катализаторов на основе переходных металлов, таких как палладий, платина, никель и рутений, которые эффективно активируют тройную связь $C\equiv C$ и направляют её селективное превращение в двойную ($C=C$) или одинарную ($C-C$) связь. Эти катализаторы часто наносятся на инертные носители (углерод, оксиды металлов и др.), что способствует повышению их стабильности, активности и возможности многократного использования [1].

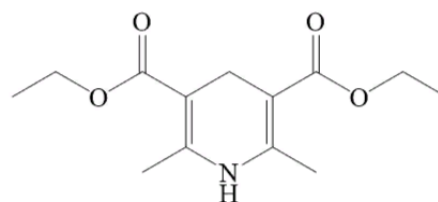
Ключевым преимуществом гетерогенных катализаторов является их способность облегчать выделение продукта из реакционной смеси и снижать необходимость в сложных этапах очистки, что особенно важно в промышленном производстве [2]. Процесс восстановления фенилацетилена играет значительную роль в синтезе таких соединений, как стирол, этилбензол и другие ароматические углеводороды, востребованные в различных отраслях, включая нефтехимию, фармацевтику и производство полимеров [3].

Органокатализ без использования металлов особенно важен в фармацевтической промышленности и синтезе активных веществ, где присутствие даже следов металлов может негативно сказываться на биологической активности и безопасности препаратов. Таким образом, развитие катализа без металлов открывает новые перспективы для создания эффективных и безопасных методов синтеза с высокой химической селективностью [4].

Экспериментальная часть

В работе исследована электрокаталитическая активность диэтил-2,6-диметил-1,4-

дигидропиридин-3,5-дикарбоксилата (соединение 1).



Для соединения 1 были рассмотрены электрокаталитические свойства в присутствии трифторуксусной ($pK_a = 10,6$) и уксусной ($pK_a = 4,76$) кислот.

Электрохимические свойства изучены методом циклической вольтамперометрии в специальной трехэлектродной ячейке с помощью цифрового потенциостата-гальваностата CorrTestCS300 (Китай), подключенного к персональному компьютеру. Объем раствора составлял 10 мл, в качестве растворителя использовали ацетонитрил и 0.1 М $[n-Bu_4N][BF_4]$ как фоновый электролит. В качестве рабочего электрода использовали СУ ($S = 0.07065 \text{ см}^2$), который тщательно очищали и полировали после каждого измерения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил стандартный $Ag/AgCl$ электрод. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен: $E^0(Fc^+/Fc) = 0,31 \text{ В}$ в ацетонитриле. Растворы деаэрировали аргоном перед каждым измерением [5].

Полная оптимизация геометрии и вычисление полной энергии исследуемых модельных систем проводили методом функционала плотности (DFT) при использовании гибридного функционала B3LYP [6] и стандартного базисного набора 6-31G [7] из пакета прикладных программ Firefly [8].

Результаты и обсуждение

С использованием метода циклической вольтамперометрии и preparative электролиза была изучена реакция электрокаталитического восстановления фенилацетилена в присутствии соединения 1 и различных по силе кислот (трифторуксусная и уксусная). Полученные цикловольтамперограммы (ЦВА-кривые) приведены на рис. 1.

Можно предположить, что деструкция электрохимически восстановленного соединения 1 может протекать по двум механизмам – гетерогенный (путь I) и гомогенный (путь II) (рис. 2). Путь I предполагает отщепление атома водорода и образование аниона (II), тогда как при деструкции по пути II, должен отщепляться гидрид-ион и образовываться радикал (III). Для определения предпочтительного пути деструкции анион-радикала соединения (I), были проведены квантово-химические расчеты, которые показали, что наиболее предпочтительна реакция по механизму I, через отщепление H[•]. Однако, если в систему вводить источник H⁺, реакция, протекающая по пути II, становится также вероятной.

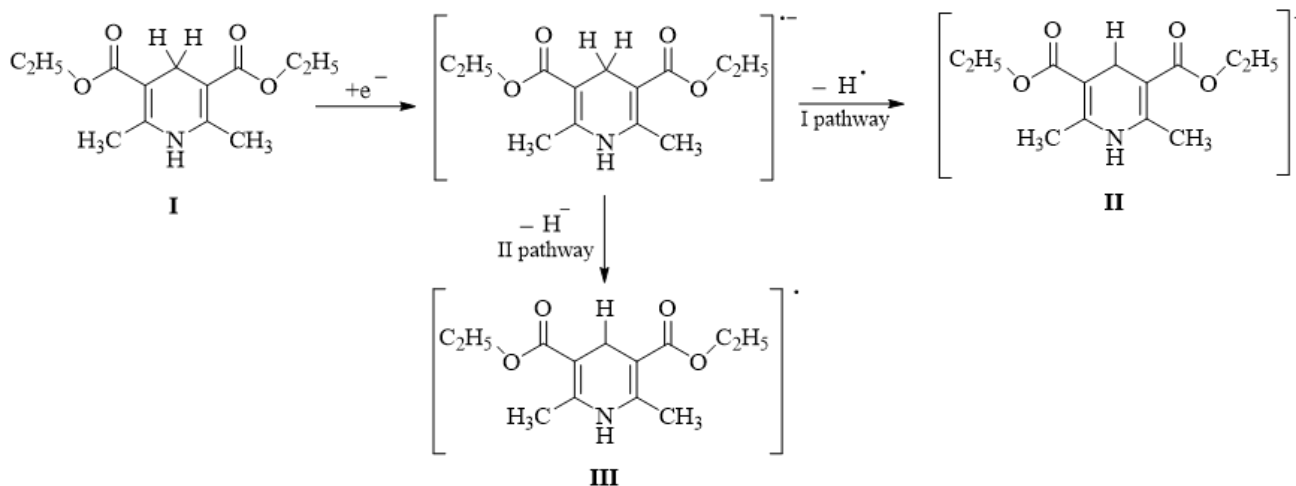
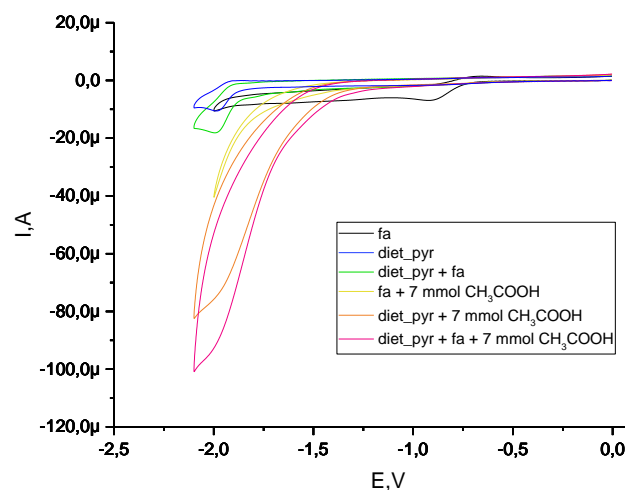
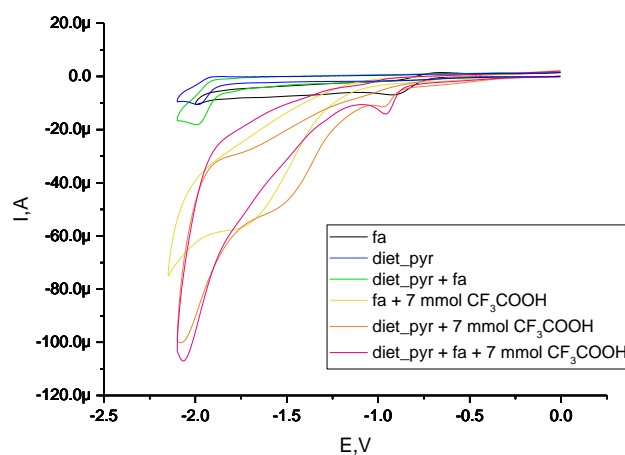


Рисунок 2. Вероятный механизм реакции



а



б

Рис. 2. ЦВА-кривые соединения I в присутствии фенилацетилена и уксусной (а) или трифторуксусной (б) кислоты

Отщепление молекулярного водорода (путь I) может приводить к его переносу на фенилацетилен с образованием стирола по гетерогенному механизму (рис. 3). Разложение анион-радикала по пути II (с отщеплением гидрид-иона) можно реализовывать по гомогенному механизму (рис. 4). Разложение анион-радикала по пути II (отщепление гидрид-иона) может приводить к восстановлению фенилацетилена по гомогенному механизму (необходим источник H^+).

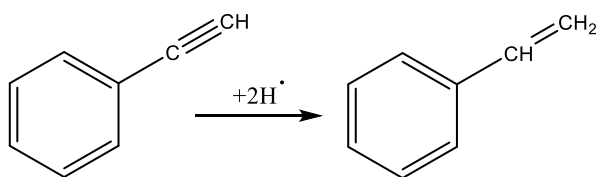


Схема 4. Гетерогенное восстановление фенилацетилена

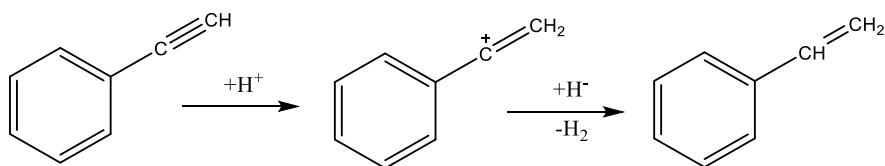


Схема 3. Гомогенное восстановление фенилацетилена

Заключение

Изучены электрохимические и электрокаталитические свойства диэтил-2,6-диметил-1,4-дигидропиридин-3,5-дикарбоксилата в присутствии уксусной и трифторуксусной кислот.

Показано, что при использовании трифторуксусной кислоты доминирующей реакцией является образование молекулярного водорода, тогда как при применении уксусной кислоты происходят две параллельные реакции – образование молекулярного водорода и восстанов-

ление фенилацетилена по гетерогенному механизму. Было показано, что в присутствии трифторуксусной кислоты происходит образование молекулярного водорода, а не восстановление фенилацетилена. Тогда как, в присутствии слабой уксусной кислоты наблюдалось образование фенилацетилена с выходом по току 40%, также в этих условиях выделяется молекулярный водород с выходом по току 51%. Проведение реакции восстановления фенилацетилена без кислот приводит к образованию стирола с выходом по току 58%.

ление фенилацетилена по гетерогенному механизму.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского государственного национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий)

Список источников

1. Apfel U.P., Weigand W., Horch M., et al. Hydrogen development // *Bioorganometallic Chemistry* / Weigand W., Apfel U.P. Germany: De Gruyter, 2020. P. 131–136.
2. Frielingsdorf S., Pinske C., Valetti F., Greening C. Hydrogenase: structure, function, maturation, and application // *Frontiers in Microbiology*. 2023. V. 14. P 1284540.

3. Maroney M.J., Bryngelson P.A. Spectroscopic and model studies of the Ni-Fe hydrogenase reaction mechanism // Journal of Biological Inorganic Chemistry. 2001. V. 6, №. 4. P. 453–459.
4. Caserta G., Hartmann S., Van Stappen C., et al. Stepwise assembly of the active site of [NiFe]-hydrogenase // Nature Chemical Biology. 2023. V. 19, №. 4. P. 498–506.
5. Dolganov A.V., Balandina A.V., Chugunov D.B. Photocatalytic Systems Based on Acridine Salts Derivatives // Russian Journal of General Chemistry. 2020. V. 90. P. 1229–1234.
6. Stephens P.J., Devlin F. J., Chabalowski, C. F. et al Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // The Journal of Physical Chemistry. 1994. V. 98, №. 45. P. 11623–11627.
7. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules // The Journal of Chemical Physics. 1971. V. 54, №. 2. P. 724–728.
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. General atomic and molecular electronic structure system // Journal of Computational Chemistry. 1993. V. 14, № 11. P. 1347–1363.

Информация об авторах

Юдина Ангелина Дмитриевна, преподаватель, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская,68), yudinaangelina-i2000@yandex.ru

Сайгушева Татьяна Николаевна, инженер-исследователь, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская,68), saigushevatati@mail.ru

Кузьмичева Анастасия Алексеевна, лаборант-исследователь, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская,68), Kuzmicheva_nastya04@mail.ru

Бурмистрова Анастасия Александровна, лаборант-исследователь, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская,68), nastya.burmistrova1411@mail.ru

Карпунина Татьяна Олеговна, лаборант-исследователь, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская,68), karpuninatatis@gmail.com

Кемаева Елена Андреевна, лаборант-исследователь, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (430005, Россия, Саранск, ул. Большевистская,68), ekemaeva1@gmail.com

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 8 ноября 2024 г; принята к публикации 2 декабря 2024 г.

References

1. Apfel, U. P., Weigand, W., Horch, M., Zebger, I., Lenz, O., and Fujishiro, T. (2020) Hydrogen development, In *Bioorganometallic Chemistry*, Weigand W., Apfel U.P. (Eds.), Germany, De Gruyter, pp. 131.
2. Frielingsdorf, S., Pinske, C., Valetti, F., and Greening, C. (2023) Hydrogenase: structure, function, maturation, and application, *Frontiers in Microbiology*, vol. 14, pp. 1284540.
3. Maroney, M.J., and Bryngelson, P.A. (2001) Spectroscopic and model studies of the Ni-Fe hydrogenase reaction mechanism, *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. 6, no. 4, pp. 453–459.
4. Caserta, G., Hartmann, S., Van Stappen, C., Karafoulidi-Retsou, C., Lorent, C., Yelin, S., ... and Lenz, O. (2023) Stepwise assembly of the active site of [NiFe]-hydrogenase, *Nature Chemical Biology*, vol. 19, no. 4, pp. 498–506.
5. Dolganov, A.V., Balandina, A.V., Chugunov, D.B., Timonina, A.S., Lyukshina, Y.I., Ahmatova, A.A., ... and Osipov, A.K. (2020) Photocatalytic Systems Based on Acridine Salts Derivatives, *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 90, pp. 1229–1234.
6. Stephens, P.J., Devlin, F.J., Chabalowski, C.F. and Frisch, M.J. (1994) Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627.
7. Ditchfield, R.H.W.J., Hehre, W.J. and Pople, J.A. (1971) Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 2, pp. 724–728.
8. Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., ... and Montgomery Jr, J.A. (1993) General atomic and molecular electronic structure system, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 1347–1363.

Information about the authors

Angelina D. Yudina, Lecturer, National Research Mordovia State University (68, st.Bolshevetskaya, Saransk, 430005, Russia), yudinaangelina-i2000@yandex.ru

Tatyana N. Saygusheva, Engineer, National Research Mordovia State University (68, st.Bolshevetskaya, Saransk, 430005, Russia), saigushevatati@mail.ru

Anastasia A. Kuzmicheva, Assistant-researcher, National Research Mordovia State University (68, st.Bolshevetskaya, Saransk, 430005, Russia), Kuzmicheva_nastya04@mail.ru

Anastasia A. Burmistrova, Assistant-researcher, National Research Mordovia State University (68, st.Bolshevetskaya, Saransk, 430005, Russia), nastya.burmistrova1411@mail.ru

Tatyana O. Karpunina, Assistant-researcher, National Research Mordovia State University (68, st.Bolshevetskaya, Saransk, 430005, Russia), karpuninatatis@gmail.com

Elena A. Kemaeva, Assistant-researcher, National Research Mordovia State University (68, st.Bolshevetskaya, Saransk, 430005, Russia), ekemaeva1@gmail.com

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 8 November 2024; accepted 2 December 2024