

B. A. СЕРИКАЕВ, A. БАЕШОВ,
M. ЖҮРЫНОВ, Қ. И. ТУСІПБЕКОВ, И. ТУСІПБЕКОВ

ПИПЕРИДИН-4-ОННЫҢ ЭЛЕКТРЛІК-ХИМИЯЛЫҚ ТОТЫҚСЫЗДАНУНЫҢ ЕРЕКШЕЛЕКТЕРІ

Кұрамында карбонил тобы бар гетероциклды пиперидин-4-он қосылысының электрлік-химиялық жолмен тотығу-тотықсыздану ерекшеліктері зерттелген.

Кұрамында карбонил тобы бар қосылыстардың электрлік-химиялық тотықсыздануы көптеген зерттеушілердің жұмыстарында қарастырылған. Электрлік-химиялық реакцияның бағыты алдымен ортанын pH көрсеткішіне, содан соң катодтың материалына байланысты екендігі белгілі [1,2,3].

Сонымен бірге, карбонилды қосылыстар, реакциялық ортада протондалған жағдайда (RH^+), ол алғашкы қосылыстармен салыстырғанда (R) (потенциалдың онға ығысуымен) жөнілрек тотықсызданады. Тотықсыздану нәтижесінде түзілетін бейтарап радикал (RH) анион-радикалмен (R^-) салыстырғанда жөніл тотықсызданатындығы зерттеулер барысында белгілентген [1,2].

Пиперидин-4-он молекуласының құрылышы жартылай эмпирикалық квантты химиялық: ППДП/2, МЧПДП/3 және МПДП әдістерімен [4] есептелді. Есептеулер молекуладағы оң зарядтың карбонил тобының көміртегі атомының шамасында [0,282 - (ППДП/2), 0,552- (МЧПДП/3) және 0,209- (МПДП)], ал теріс заряд оттегі атомында [-0,342 (ППДП/2), -0,484 (МЧПДП/3) және -0,270 (МПДП)] шоғырланатынның көрсетті. Карбонил тобындағы зарядтардың бұлай поляризациялануы қосылыстың катод бетінде көміртегі атомымен адсорбциялануын камтамасыз етеді және карбонил тобының одан ары поляризациялануына алып келеді. Пиперидин-4-он реакциялық ортада, протон до-

норлы қосылыстардан протон қосып алып, одан ары түрленеді. Есептеулерде ең жоғарғы толған молекулалық орбиталь (ЖТМО) және ең төменгі бос молекулалық орбиталь (ТБМО) энергия мәндөрін алдық (Кесте). Сонымен бірге, осы молекулалық орбиталь атомдық құрамына талдаулар жүргіздік.

Қарама-карсы таңбамен алынған ең ЖТМО энергиясы қосылыстың иондану энергиясын береді және оның тотығу қабілетін көрсетеді. Кестеден пиперидин-4-он қосылысының иондану энергиясының ең төменгі мәнін МЧПДП/3 әдісі беретіні, ал ППДП/2 әдісі алдыңғыға карағанда иондануға шамамен 2 эВ энергия

Кесте. Пиперидин-4-он молекуласының шегаралық MO энергия мәндөрі

MO түрі	MO энергиясының мәні, эВ		
	ППДП/2	МЧПДП/3	МПДП
ЖТМО	-12,37	-9,35	-10,32
ТБМО	3,66	1,10	0,62

артық қажет екендігі көрінеді.

МЧПДП/3 және МПДП есептеу әдістерімен алынған нәтижелерінде ең ЖТМО пиперидин-4-он молекуласының азот атомы атомдық орбитальдарымен анықталған. Осы MO толқындық функциясының атомдық

құрамдарын келтіре кетейік:

МЧПДП/3 әдісі бойынша:

$$Y_{(ЖТМО)} = 0,273(2sN) - 0,776(2p_x N)$$

МПДП әдісі бойынша:

$$Y_{(ЖТМО)} = -0,255(2sN) - 0,259(2p_x N) + \\ + 0,6746(2p_y N)$$

Пиперидин-4-он молекуласының ең ЖТМО-сында азот атомының белінбеген электрондық жұбы орналасқан, яғни электрон бере жүретін химиялық және электрлік-химиялық реакцияларда электрон ЖТМО-дан кетеді. Ең ЖТМО байланыстырмайтын сыйпатта болғандықтан, молекуладан электронның кетуі, яғни тотығу химиялық байланыстардың күйі мен сыйпатына аса есеп етпейді. Есептеулер бойынша қарастырылған пиперидин-4-он молекуласының ең ТБМО атомдық құрамы:

ППДП/2 әдісі бойынша:

$$Y_{(ТБМО)} = 0,392(2p_x C_4) - 0,505(2p_y C_4) - \\ - 0,284(2p_x O_7) + 0,413(2p_y O_7)$$

МЧПДП/3 әдісі бойынша:

$$Y_{(ТБМО)} = -0,474(2p_x C_4) + 0,335(2p_y C_4) + \\ + 0,323(2p_x O_7) - 0,225(2p_y O_7)$$

МПДП әдісі бойынша:

$$Y_{(ТБМО)} = 0,614(2p_x C_4) - 0,454(2p_y C_4) - \\ - 0,465(2p_x O_7) + 0,450(2p_y O_7)$$

Нәтижелерді талдаулар барысы пиперидин-4-он молекуласының ең төменгі бос молекулалық орбиталы (ТБМО) p^* - босандатын сыйпатта екендігін көрсетеді.

Карбонилды қосылыстардың электрлік-химиялық жолмен тотықсыздану кезіндегі алғашқы сатысы – ол электродтан молекулаға электронның қайтымсыз ауысуы. Бұл үрдіс молекуланың протондалғанға дейін

де және протондалғаннан кейін де жүруі мүмкін [1]. Осы сатының нәтижесінде не анион-радикал (R^-) не бейтарап радикал (RH) түзіледі. Пиперидин-4-он молекуласы электрон қосып алып электрлік тотықсыздандында, электрон ең ТБМО-га келіп орналасады. Нәтижесінде молекуладағы карбонил тобы $>C=O$ байланысы босаңдайды. Сонымен бірге, ТБМО-дағы электронның көміртегі атомының айналасында болу ықтималдығы көбірек екендігі, толқындық функциядағы көміртегі атомының атомдық орбитальдар үлесінен байқалады.

Квантты химиялық есептеулер арқылы алынған нәтижелер мен оларды ары қарай зерттеулер пиперидин-4-он қосылысындағы электрлік-химиялық саты одан ары реакцияның химиялық сатыларының жүруіне жағдай жасайтындығының дәлелі бола алады.

ӘДЕБИЕТ

- Органическая электрохимия / Под ред. Бейзера М., Лунда Х. М.: Химия, 1988. Кн. 1. 469с.
- Павлов В.Н., Фиошин М.Я. Электросинтез органических соединений. М.: Наука, 1971. 141с.
- Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов К.А. Электрохимический синтез органических соединений. Л.: Химия, 1976.
- Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 381 с.

Резюме

На основании квантовохимических расчетов электронного строения молекулы пиперидин-4-она показана возможность образования промежуточных радикалов как результат электрохимического восстановления исследуемого соединения.

ДГП «ИОКЭ» им. Д.В. Сокольского;
МКТУ им. Х.А. Ясави, г.Туркестан Поступила 03.02.2006 г.