

УДК 541.138.3: 547.82.3

Б.А. СЕРИКБАЕВ, М.Ж. ЖУРИНОВ, А.Б. АМАНКУЛОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ N-МЕТИЛ ПИПЕРИДИН-4-ОНА

Показано электрохимическое восстановление молекул N-метил пиперидона-4 на различных электродах и в различных средах. Синтезированы продукты электрохимического восстановления на основе молекул N-метил пиперидона-4, которые были проидентифицированы. Изучено влияние плотности тока и количества пропущенного электричества на выход продуктов и на механизм восстановления молекул N-метил пиперидона-4.

В настоящее время во многих отраслях промышленности применяют электрохимический метод. Это обусловлено тем, что электрохимические реакции имеют ряд преимуществ: мягкие условия, высокая скорость проведения процесса, а также удобный операционный контроль с использованием таких параметров, как плотность тока и потенциал. С помощью электрохимии могут быть проведены многие реакции не осуществляемые или с трудом осуществляемые другими известными способами. В данный момент именно этот способ позволяет синтезировать многие ценные продукты, находящие применение в производстве ВМС, душистых веществ и биологически активных добавок. Особое значение в синтетическом и прикладном отношении занимают γ – пиперидоны, на основании которых, созданы многие эффективные лекарственные препараты, обладающие обезболивающими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электросинтез проводился в прямоугольном электролизере из органического стекла в гальваностатическом режиме. Анодное и катодное пространства разделялись с помощью диафрагмы (МИПОР). Электродом для восстановления N – метилзамещенного пиперидона – 4 служила цинковая пластина, анодом – никелевая фольга. Питание электролизера постоянным током осуществлялось с помощью селенового выпрямителя ВСА-5К. Ток в системе контролировался многопредельным амперметром М-2020. Количество электричества, пропущенное через систему, определялось как произведение силы тока на время протекания электролиза. Для идентификации и разделения продуктов была использована газовая хроматография: хроматограф «Кристалл 2000М», капиллярная колонка-DB1 (50 м),

газ носитель-аргон – 24 мл/мин, детектор пламенно-ионизационный (ПВД-1/2), расход водорода – 20 мл/мин, расход воздуха – 200 мл/мин, $T_{\text{колон.}} = 180^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{детек.}} = -250^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{испар.}} = -150^{\circ}\text{C}$. ИК-спектры регистрировали на приборе Specord-M80.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимались с помощью потенциостата IPC-Pro с программным управлением. Рабочим электродом служили стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод ($d = 2$ мм) впрессованный во фторопласт. Перед каждой серией измерений, из 3-х кривых, поверхность электрода шлифовалась и полировалась наждачной бумагой. После полировки образцы обезжиривались в ацетоне, а затем промывались водой. Электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод, который помещался таким образом, что носик его изогнутой части подходил близко к находящейся в контакте с раствором поверхности рабочего электрода. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Растворенный кислород удаляли путем барботирования аргона через раствор, температура – 295 К.

Электрохимические измерения проводили в специальной ячейке с рубашкой для термостатирования при $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$; температуру поддерживали с помощью термостата TW-2.02.

Теоретическое рассмотрение электронной структуры и сродства к электрону 1- метилпиперидин-4-она и различных интермедиатов, а также возможных продуктов электрохимического превращения осуществляли полуэмпирическими квантово-химическими методами ППДП/2, МЧПДП/3 и МПДП[1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что получение пиперидолов является весьма сложным

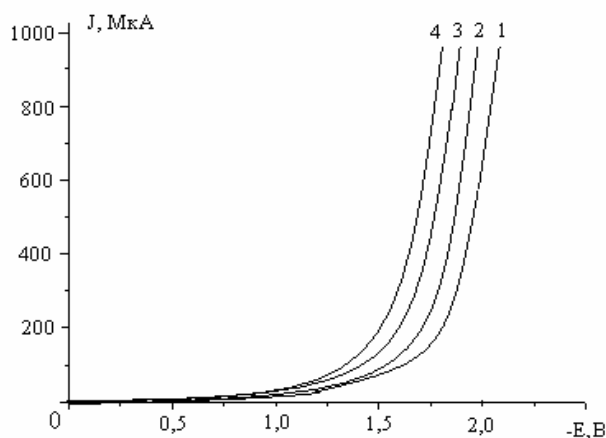


Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые восстановления 1-метилпиперидона-4 на стеклоуглеродном электроде в растворе NaOH. кривая 1 – Фон (0,1 М NaOH); кривая 2 – фон + 10^{-3} М 1-МП-4; 3 – фон + 10^{-2} М 1-МП-4; 4 – фон + 10^{-1} М 1-МП-4

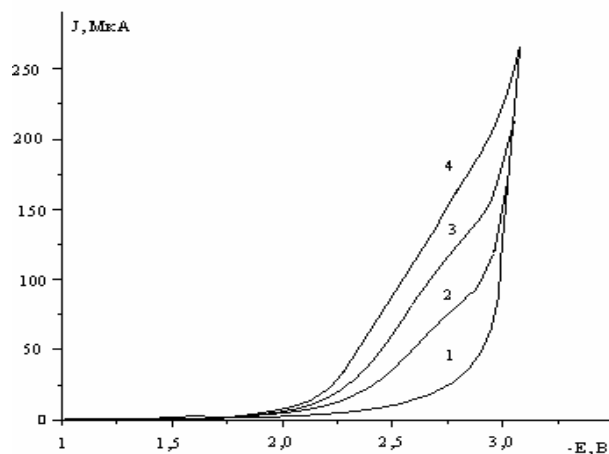


Рис. 2. Катодные потенциодинамические кривые восстановления 1-метилпиперидона-4 на стеклоуглеродном электроде в диметилформамиде (ДМФ) кривая 1 – Фон (0,1 М ТБАБ); кривая 2 – фон + 10^{-2} М 1-МП-4; 3 – фон + $2,5 \cdot 10^{-2}$ М 1-МП-4; 4 – фон + $5 \cdot 10^{-2}$ М 1-МП-4;

и многостадийным процессом [2], а также требует много времени и больших затрат. В процессе проведения электрохимической реакции значительно ускоряется синтез (переходя из многостадийного процесса в одностадийное), и достигается наибольшая чистота получаемого продукта. Настоящая работа посвящена исследованию процессов электрохимического восстановления 1-метилпиперидин-4-она в различных средах.

При восстановлении органических веществ происходит переход электрона на нижнюю свободную молекулярную орбиталь (НСМО) структура (НСМО) определяет все изменения, которые происходят с молекулой при ее электрохимическом восстановлении [3]. На основании имеющегося экспериментального материала [4] в настоящее время можно утверждать, что исследованные нами γ -пиперидоны, в том числе и 1-метилпиперидин-4-он являются восстановительными агентами, имеющими относительно низкую энергию НСМО. Пиперидоны, как органические вещества способны обратимо принимать несколько электронов с образованием анион-радикалов [5]. Обнаружено, что при переходе от незамещенных к замещенным в цикле молекулам γ -пиперидонов наблюдается возрастание их сродства к электрону, которое подтверждается снижением потенциалов восстановления по мере перехода к более сложным молекулам.

Электрохимические синтезы многих органических веществ, обычно, проводят на твердых

электродах. Широко распространяемым в последние годы инертным электродным материалом является электрод из стеклоуглерода. Стеклоуглеродный электрод используют как и для осуществления электрохимического синтеза, так и для установления механизма и кинетики протекающей реакции.

На рисунке 1 приведены катодные потенциодинамические кривые восстановления 1-метилпиперидона-4 на стеклоуглеродном электроде в 0,1 М растворе NaOH при различных концентрациях 1-метилпиперидин-4-она.

При увеличении концентраций исходного пиперидона наблюдается смещение кривых электровосстановления в анодную область. Деполяризующее влияние свидетельствует о суммировании скоростей конкурирующих реакций, которыми являются выделение водорода и электрохимическое восстановление молекул деполяризатора. Но так, как стеклоуглеродный электрод имеет меньшую рабочую область потенциалов, нам не удалось зарегистрировать пики электрохимического восстановления деполяризатора.

Для подтверждения этого вывода было изучено электрохимическое поведение молекул 1-метилпиперидин-4-она в неводной среде (в диметилформамиде) на стеклоуглеродном электроде.

На рисунке 2 приведены катодные потенциодинамические кривые восстановления 1-метилпиперидона-4 на стеклоуглеродном электроде в деметилформамиде (ДМФА). В области потен-

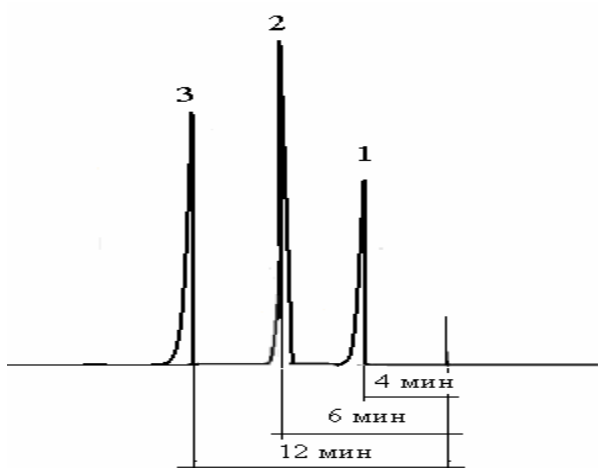


Рис. 3. Газожидкостная хроматограмма продукта электровосстановления 1-метилпиперидона-4
1- растворитель (C_2H_5OH); 2- исходный N – метилпиперидон – 4;
3- целевой продукт N – метилпиперидол – 4

циалов $-2,3 \div -2,5$ В наблюдается двухэлектронная необратимая волна восстановления исходного пиперидона в неводной среде. Эти данные косвенно подтверждают возможное протекание процессов электрохимического восстановления 1-метилпиперидин-4-она и в водной среде.

Целью дальнейших исследований является изучение влияния электрохимических параметров на выход продуктов электровосстановления N-метилзамещенного пиперидона-4. Было установлено образование продуктов электрохимического восстановления в нейтральной и в щелочной средах при комнатной температуре. Разде-

ление N-метилзамещенного пиперидона-4 и продуктов электрохимического синтеза проводились с помощью газожидкостной хроматографии. Хроматограмма продукта электровосстановления 1-метилпиперидона-4 приведена на рис.3.

Были сняты ИК-спектры исходного вещества и конечного продукта. Спектры N-метилпиперидона-4 (рис.4.1) и N-метилпиперида-4 (рис.4.2) предоставлены ниже.

Валентные колебания $N-CH_3$, $N-CH_2$ проявляются в области от $500-1500$ cm^{-1} . В диапазоне длин волн $2700-3000$ cm^{-1} видны полосы поглощения боковых атомов водорода и углерода пепридинового кольца. ИК-спектр полученного продукта электрохимической реакции показал, что одна связь в карбонильной группе разрывается, образуя при этом гидроксильную группу, которая проявляется более широкой полосой при $3414,8$ cm^{-1} , а характерная волна карбонильной группы ($-C=O$) при $1719,20$ cm^{-1} исчезает.

На основании электрохимических измерений, квантовохимических расчетов и идентификаций конечных продуктов механизм катодного процесса электрохимического восстановления N – метилзамещенного пиперидона – 4, представляется по следующей схеме:

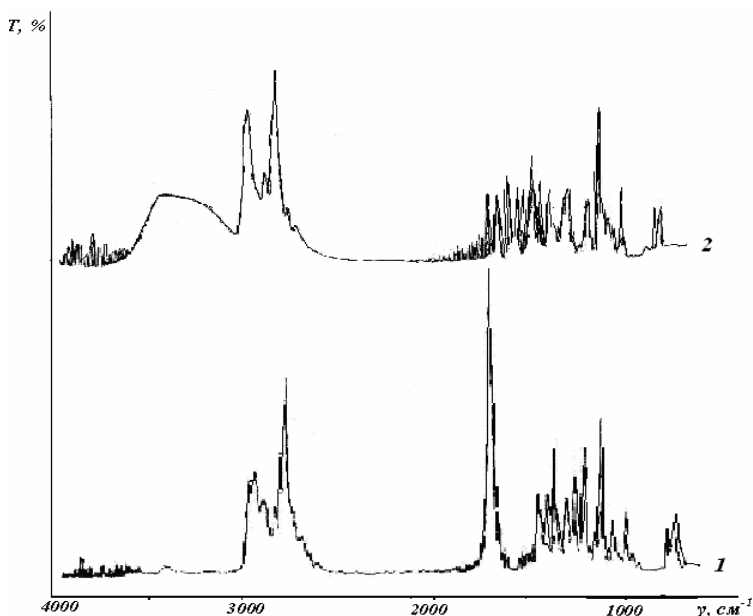
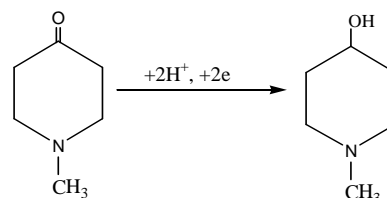


Рис. 4. ИК- спектры N-метилпиперидона-4 (рис.4.1) и N- метилпиперида-4 (рис.4.2)

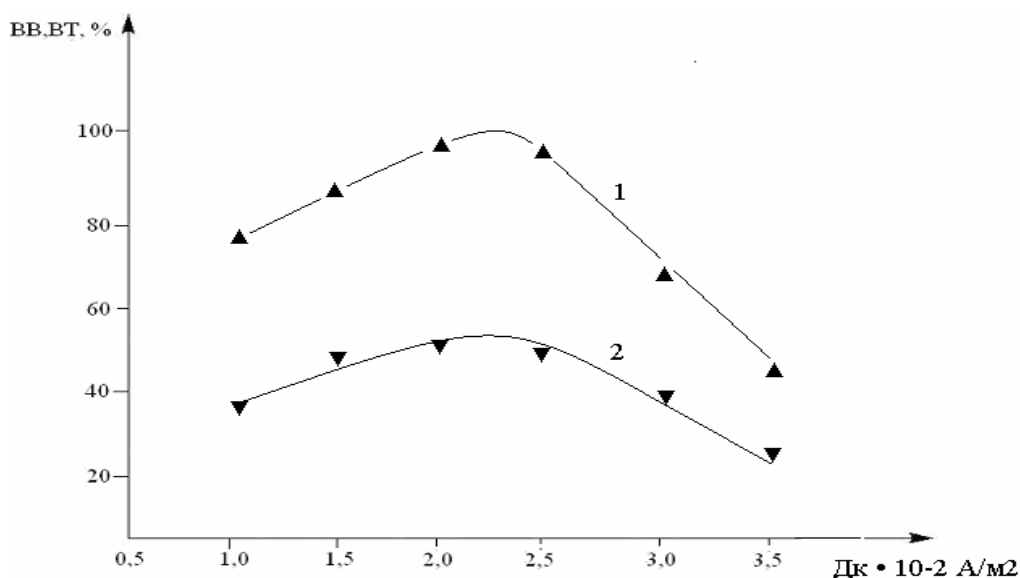


Рис. 5. Зависимость выхода по веществу (1) и выхода по току (2) 1-метилпиперида-4 от плотности тока
 кривая 1 – суммарный выход по веществу; кривая 2 – суммарный выход по току

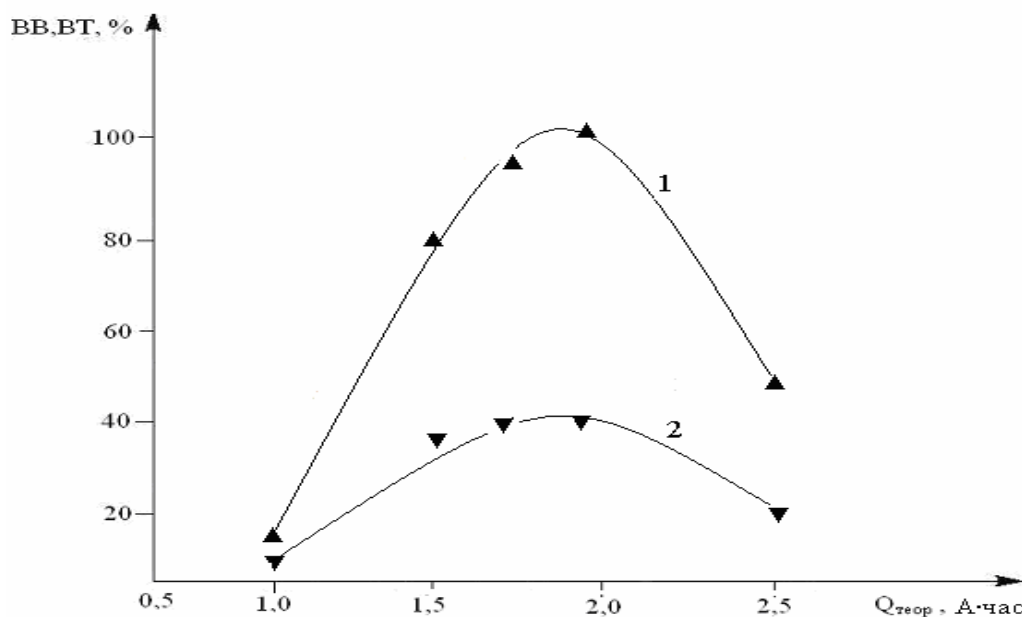


Рис. 6. Зависимость выхода по веществу (1) и выхода по току (2) 1-метилпиперида-4 от количества пропущенного электричества
 кривая 1 – суммарный выход по веществу; кривая 2 – суммарный выход по току

Экспериментально было изучено влияние различных факторов на выходы по веществу (ВВ) и по току (ВТ) N – метилпиперида – 4 (плотность катодного тока, количество пропущенного электричества).

Влияние плотности тока. При исследовании влияния плотности тока на ВВ и ВТ все синтезы проводились при $C_{1-МП-4} = 0,2 \text{ M}$, $C_{\text{KOH}} = 1,0 \text{ M}$, $Q = 2 \text{ A}\cdot\text{час}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

На рисунке 5 показаны зависимости суммарного ВВ и ВТ от плотности тока. С увеличением плотности тока от 100 до 250 А/м² повышается ВВ и ВТ, а дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению ВТ и ВВ. Подъем кривых зависимости суммарного ВТ и ВВ от $D_k = 100 \text{ A/m}^2$ до значение 250 А/м², по видимому, связано со смещением потенциала в катодную область за счет изменения концентрации исход-

ного вещества на поверхности электрода. Концентрация продуктов реакции становится больше из-за ограниченности скорости десорбции. Это приводит к блокировке активных центров поверхности и молекулы 1-МП-4 не могут адсорбироваться и взаимодействовать с водородом.

Влияние количества электричества. При исследовании влияния количества электричества на выход по веществу и выход по току все синтезы проводились при $D_k = 250 \text{ А/м}^2$, $C_{1\text{-МП-4}} = 0,2 \text{ М}$, $C_{\text{кон}} = 1,0 \text{ М}$, $t = 20^\circ\text{С}$. С увеличением количества электричества ВВ, начиная с $Q = 2 \text{ А}\cdot\text{час}$, постепенно падает (рисунок б).

Предполагается, что в щелочной среде подвергаются восстановлению адсорбированные молекулы 1 – метилзамещенного пиперидона – 4 (1-МП-4) на поверхности электрода. Одновременно происходит адсорбция протона водорода. В результате адсорбции (1-МП-4) происходит раскрытие двойной связи по месту нахождения атома кислорода с образованием валентной связи. Анион-радикал (1-МП-4) протонируется сначала по месту валентной связи по атому углерода, а затем у атома кислорода. Известно, что с увеличением количества электричества адсорбционные явления, связанные с молекулами продуктов реакций, как видно из экспериментальных данных понижает выход целевого продукта. Это подтверждается с имеющим место протеканием процессов осмоления конечных продуктов, что является результатом побочных реакций.

Таким образом, нами предлагается электрохимический метод получения N-метилпиперидин-4-ола, который является синтоном, для дальнейшего синтеза новых физиологически активных соединений и механизм катодного процесса с участием исходного деполяризатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М: Мир, 1990, 381 с.
2. *Алимжанова С.К., Сыдыкова Э.А., Колушаева А.Т.* Синтез 1-метилпиперидона-4 и его производные. Вестник КазГУ, Сер. хим. 1994. С. 92-96.
3. *Органическая электрохимия/ Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда.* М: Химия, 1988. книга 1. 469 с.
4. *Серикбаев Б.А., Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Тусибеков К.И.* Сравнение результатов квантовохимических расчетов электронного строения молекул пиперидин-4-она и 1-метилпиперидин-4-она. Известия НАН РК. Сер. хим., 2006. С. 39-41.
5. *Павлов В.Н., Фиошин М.Я.* Электросинтез органических соединений. М.: Наука, 1971, 141с.

Резюме

N-метилпиперидин-4-онның әртүрлі ортада электрохимиялық тотықсыздану процесі көрсетілген. N-метилпиперидон-4 молекуласының электрохимиялық тотықсыздану процесі нәтижесінде түзілген өнімдер синтезделіп, идентификацияланды. N-метилпиперидон-4 молекуласының тотықсыздану механизмі мен пайда болған өнімдердің шығымына ток тығыздығы және жүйедегі өткізілген ток мөлшерінің әсері зерттелді.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы* *Поступила 14.12.2007 г.*