

УДК541.138.3; 661.12; 661.725-11/-12.63

Б.А. СЕРИКБАЕВ, М.Ж. ЖУРИНОВ, З.Н. МАНЧУК, А.М. КАЛИЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ N-МЕТИЛ ПИПЕРИДИН-4-ОНА И ЭТИЛОВОГО СПИРТА В АНОДНОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Исследованы электрохимические процессы с участием N-метилпиперидона-4 на платиновом электроде в водноспиртовой и спиртовой среде. Установлена адсорбция молекул N-метил-4-пиперидона на платиновом электроде в спиртовой среде, которая находится в прямой зависимости от концентрации исследуемого вещества. Установлено электрохимическое окисление молекул этилового спирта в интервале потенциалов 1250-1750 мВ. Предложен возможный механизм образования этоксильных производных N-метил-4-пиперидона.

Среди шестичленных азотистых гетероциклических соединений особая роль принадлежит производным γ -замещенного пиперидона, которые занимают одно из ведущих мест среди биологически активных веществ как природного, так и синтетического происхождения.

Ряд работ [1,2] посвящен исследованиям производных пиперидона, на основе которых созданы многие эффективные лекарственные средства.

В работе [2] рассмотрены методы синтеза γ -пиперидонов и их производных, в том числе физиологически активных соединений. Обсуждены результаты исследований по установлению строения некоторых третичных γ -пиперидолов. Приведен обзор работ по применению γ -пиперидонов в синтезах различных гетероциклических соединений.

С целью поиска новых цитатоксических флуоресцентных веществ для фотодинамической химиотерапии авторами работы [3] разработан метод синтеза N-фосфорилированных и N-алкилзамещенных 3,3-бис(арилиден)-4-пиперидонов и их фармацевтически приемлемых солей.

Настоящая работа посвящена электрохимическим исследованиям реакционной способности молекул N-метилпиперидин-4-она в водноспиртовой и спиртовой среде на платиновом аноде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические исследования проводились на автоматическом потенциостате Gill AC Instrument, Великобритания с противошумовым электродом. Свойства электролитов измеряли на спектрофотометре DR/2500, компании Nach, США.

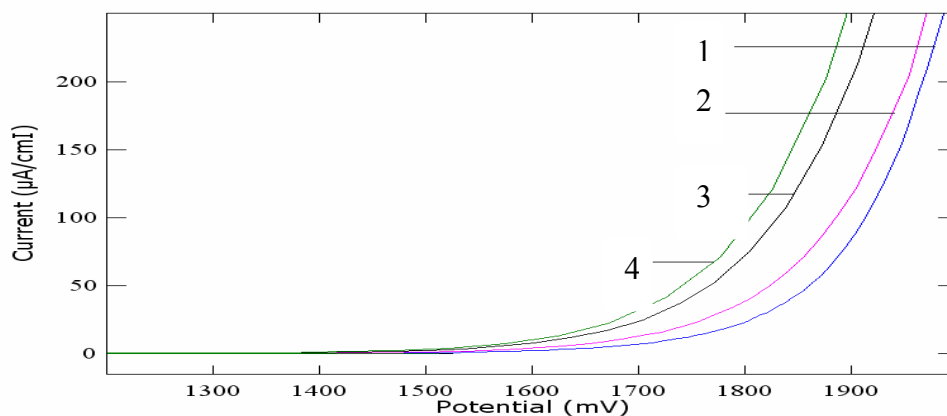
Для проведения электрохимических экспериментов использовали электрохимическую ячейку, которая представляла собой термостатированную стеклянную емкость с отверстиями для ввода в ячейку электродов и трубки для продувки раствора инертным газом.

Ячейка снабжена хлорсеребряным электродом сравнения (ХСЭ), контактировавшим с раствором посредством солевого мостика с шлифкраном, с капилляром Луггина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

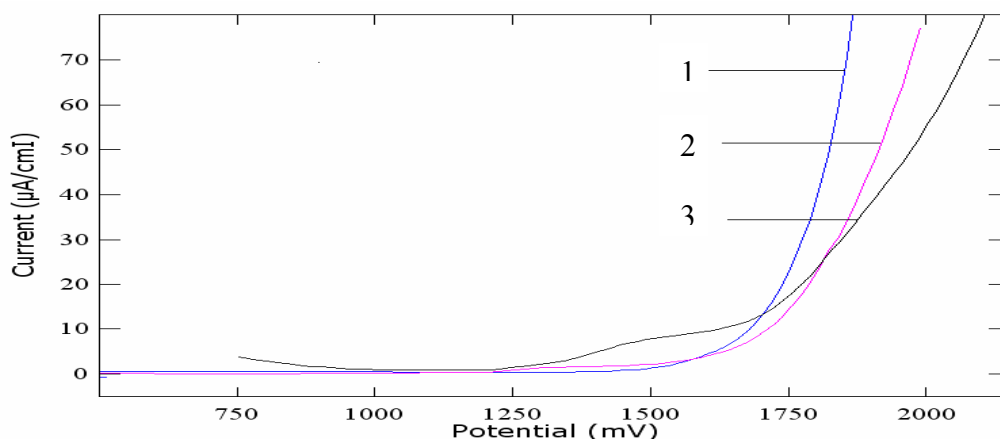
Электрохимические исследования, направленные на установление закономерностей катодного поведения некоторых γ -пиперидонов обсуждены в работах [4,5]. Актуальность проведенных исследований главным образом связана с возможностью синтеза важнейших промежуточных соединений известных в практической медицине.

Известно, что электрохимические преобразования в некоторых случаях позволяют синтезировать совершенно уникальные соединения, которые не могут быть получены химическими способами, применяемыми в органической химии. В этом плане интересны реакции электрохимического алкоксилирования органических веществ, в частности γ -пиперидонов, которые протекают в спиртовых средах. В качестве объекта исследования выбран N-метил-4-пиперидон, который является самым простым представителем в ряду γ -пиперидонов. Имея в виду протекание процесса алкоксилирования на аноде, нами было исследовано поведение молекул N-метил-4-пиперидона в области анодной поляризации на самом устойчивом при проведении подобных процессов материале - платине.



1) $V_{\text{разв}} = 500$ мВ/с; 2) $V_{\text{разв}} = 1000$ мВ/с; 3) $V_{\text{разв}} = 2000$ мВ/с; 4) $V_{\text{разв}} = 3000$ мВ/с.

Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма раствора 0,1 М H_2SO_4 (фон) при разных скоростях развертки потенциала ($V_{\text{разв}}$) на платиновом электроде



1) Фон-0,1 М H_2SO_4 ; 2) 10^{-3} М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3) 10^{-2} М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 $V_{\text{разв}} = 1000$ мВ/с

Рис. 2. Потенциодинамические кривые окисления $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на Pt электроде в 0,1 М H_2SO_4

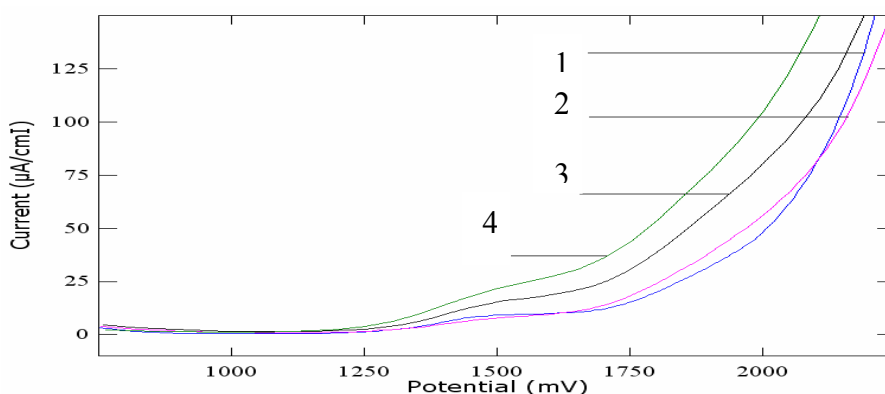
На рисунке 1 приведены потенциодинамические кривые окисления фонового раствора 0,1 М H_2SO_4 при различных скоростях развертки анодных потенциалов.

Во всей исследованной области изменения потенциалов, вплоть до значения 2000 мВ, характер и форма поляризационных кривых практически не зависит от скорости развертки. Следует отметить смещение потенциала разряда фона в катодную область пропорционально скорости развертки, что свидетельствует об определяющей роли диффузии при протекании анодной реакции. В исследованной области анодных потенциалов не наблюдается никаких задержек тока, хотя из-

вестно об их присутствии при более высоких значениях потенциалов [7].

На следующем рисунке 2 показаны потенциодинамические зависимости окисления на платиновом электроде 0,1 М H_2SO_4 от концентраций этилового спирта.

При концентрации этилового спирта 10^{-2} М в области потенциалов 1250 – 1750 мВ наблюдается отчетливая анодная волна. Она, по-видимому, соответствует окислению молекул этилового спирта, которая в некоторых случаях протекает через образование этоксильных радикалов. При значениях потенциалов выше 1750 мВ наблюдается торможение процесса окисления фона. При-



1) $V_{\text{разв}} = 500$ мВ/с; 2) $V_{\text{разв}} = 1000$ мВ/с; 3) $V_{\text{разв}} = 2000$ мВ/с; 4) $V_{\text{разв}} = 3000$ мВ/с

Рис. 3. Потенциодинамические кривые окисления 10^{-2} М C_2H_5OH на Pt электроде 0,1 М H_2SO_4 при различных скоростях развертки потенциала

чем, смещение хода кривых в анодную область находится в прямой зависимости от концентраций этилового спирта. Такая зависимость указывает на наличие адсорбционных ограничений на реакции анодного окисления фона со стороны продуктов электрохимического окисления молекул этилового спирта. Адсорбция продуктов электроокисления этилового спирта, по-видимому, повышает вероятность протекания вторичных химических реакций, к которым относится и образование этоксилированных продуктов с молекулами органических соединений, в случае их наличия в растворе.

Поляризационные кривые подобные к приведенным на рисунке 2 зависимостям были получены и при других скоростях изменения потенциалов. На следующем рисунке изображены потенциодинамические кривые окисления 10^{-2} М этилового спирта на платиновом электроде, снятые на фоне 0,1 М H_2SO_4 при различных скоростях развертки потенциала. Высота волны окисления этилового спирта растет прямо пропорционально скорости развертки анодного потенциала. В литературе подобные зависимости предполагают наличие диффузионного ограничения в определении скорости электродной реакции. Смещение потенциалов разряда фонового раствора в катодную область с повышением скорости развертки указывает на снятие диффузионных ограничений с поверхности электрода.

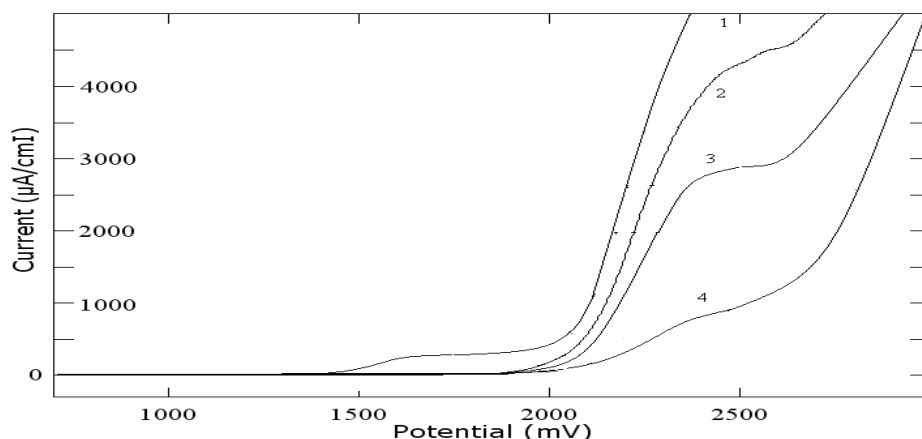
На рисунке 4 представлены поляризационные кривые, снятые при различной объемной концентрации N-метил-4-пиперидона на фоне 0,1 М $H_2SO_4 + 10^{-2}$ М C_2H_5OH . Кривая фона (1) харак-

теризуется волной окисления этилового спирта в области анодных потенциалов 1250-1800 мВ и резким скачком его значения при значении потенциала >2000 мВ, соответствующий выделению кислорода.

При добавлении в фоновый раствор N-метил-4-пиперидона наблюдается задержка тока от 2,0 до 2,7В. Причем, заметное торможение скорости процесса анодного окисления находится в симбатной зависимости от объемной концентрации N-метил-4-пиперидона.

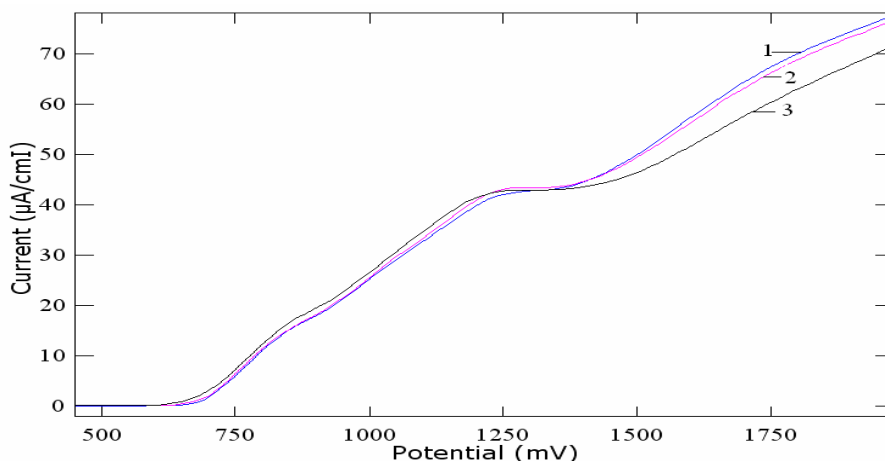
При концентрации N-метил-4-пиперидона 10^{-2} М (рис.4, кривая 3) в области потенциалов 1,75 -2,0 В наблюдается излом, природа которого, по-видимому, связана с перестройкой окисной пленки поверхности платинового электрода. В настоящее время накоплен довольно большой экспериментальный материал, посвященный исследованиям образования окисного слоя на гладкой платине [6]. Наличие кислород - содержащих соединений на поверхности электрода сильно изменяет его электрохимическое поведение, что торможение процесса происходит вследствие изменения состояния поверхности электрода при адсорбции кислорода.

Аналогичная задержка тока на кривых может быть связана и с замедленностью отвода продуктов реакции от поверхности электрода. В пользу такого заключения указывает результат исследования зависимости скоростей окислительных процессов на платиновом электроде от скорости развертки потенциала (рис.3). Авторами [7,8] показано уменьшение степени заполнения платинового электрода кислородом при вы-



1) Фон - 0,1 М $H_2SO_4 + 10^{-2}$ М C_2H_5OH ; 2) Фон + 10^{-4} М N-метил-4-пиперидон (NMP); 3) Фон + $4 \cdot 10^{-4}$ М (NMP); 4) Фон + 10^{-2} М (NMP); $V_{разв} = 1000$ мВ/с

Рис. 4. Потенциодинамические кривые окисления 0,1 М $H_2SO_4 + 10^{-2}$ М C_2H_5OH на платиновом электроде при различной концентрации N-метил-4-пиперидона



1) Фон - 0,2 М NH_4Br (в этиловом спирте) 2) Фон + 10^{-3} М N-метил-4-пиперидон (NMP); 3) Фон + 10^{-2} М (NMP); $V_{разв} = 1000$.

Рис. 5. Вольтамперограмма на платиновом электроде

соких анодных потенциалах в присутствии органических веществ из-за их конкурентной адсорбции. Во второй зоне анодных потенциалов ($>2,7$ В) (рис.4) происходит резкое возрастание тока, что вызвано окислением молекул воды с выделением кислорода.

На рисунке 5 приведены потенциодинамические кривые окисления спиртового раствора в присутствии 0,2 М NH_4Br , на платиновом электроде при различных концентрациях 1-метилпиперидин-4-она.

Скорость развертки потенциала $V=1000$ мВ/мин. Как видно из рисунка 5, на анодной области потенциодинамических кривых наблюдается вол-

на окисления молекул этилового спирта при потенциале 1250 мВ. С увеличением концентраций 1-метилпиперидин-4-она в системе, волна окисления смещается в более положительную область. Как известно из литературных данных, природа волны объясняется перестройкой окисных слоев платинового электрода в присутствии молекул деполаризатора, которые могут дать продукты с хорошими адсорбционными характеристиками.

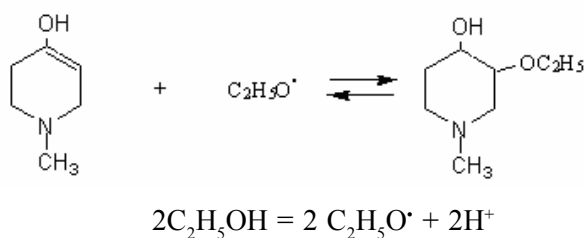
Таким образом, первичным электродным актом является прямое окисление адсорбированных молекул N-метил-4-пиперидона с образованием соответствующих катион-радикалов. Даль-

нейшее взаимодействие этих органических катион-радикалов с растворителем приводит к образованию конечных продуктов реакции.

Результаты препаративного синтеза подтвердили данные электрохимических измерений. Первичным процессом на электроде является адсорбция N-метил-4-пиперидона с последующим окислением на аноде с переносом заряда. Результаты, полученные при электрохимическом окислении N-метил-4-пиперидона в водной среде, с целью установления механизма электродных процессов открывают хорошие перспективы для электросинтеза новых физиологически активных соединений путем его анодного окисления в безводных спиртовых средах.

Образование конечных продуктов с наличием этоксильной группы в них могло идти по двум различным схемам. По первой схеме молекула N-метил-4-пиперидона претерпевает окислительный распад в результате атаки генерируемыми на аноде радикалами $C_2H_5O^{\bullet}$, образующимися в результате электроокисления этилового спирта (непрямой путь) [9,10]. По второй схеме - адсорбированные молекулы субстрата могут участвовать в непосредственном электрохимическом акте с отдачей электронов, соответственно образуя катион-радикалы продуктов распада, которые вступают в химические реакции с растворителем.

Предпочтительность протекания процесса по непрямому механизму, главным образом обусловлена легкостью окисления этилового спирта с образованием этоксильных радикалов, которые могут взаимодействовать с адсорбированными молекулами N-метил-4-пиперидона. На основе предварительных экспериментов по накоплению продуктов анодного окисления молекул N-метил-4-пиперидона и данных по их идентификации предлагается следующая схема реакций этоксилирования исходного пиперидона.



ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В.В. Лекарственные средства – производные γ -замещенных пиперидинов. Химико-фармацевтический журнал, №7, 1991, с. 61.
2. Простаков Н.С., Гайворонская Л.А. γ -Пиперидоны в органическом синтезе. Успехи химии, 1978, т. 47, №5, с. 859.
3. Макаров М.В., Одинец И.Л., Мاستрюкова Т.А., Рыбалкина Е.Ю., Лысенко К.А., Тимофеева Т.В., Антипин М.Ю. Новые N-замещенные 3,5-бис(арилиден)-4-пиперидоны. Лаборатория тиофосфорорганических соединений.
4. Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Аманкулова А.Б. Исследование катодного поведения N-метилпиперидин-4-она. Известия НАН РК. Сер. хим., 2007, №6. С. 3-7
5. Серикбаев Б.А., Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Тусипбеков К.И., Тусипбеков И. Сравнение результатов квантово-химического расчета молекул пиперидин-4-она и 1-метилпиперидин-4-она. Известиях НАН РК, Сер. хим. - 2006. - № 4. - С. 39–41
6. Миркин Л.А., Фиошин М.Я., Дубинин А.Г. Закономерности адсорбции нейтральных органических веществ на гладкой платине при высоких положительных потенциалах. // Электрохимия, №9, В 2, С. 257-260, 1973.
7. Яковлева А.А., Веселовский В.И. Особенности состояния поверхности платинового электрода в концентрированных кислых растворах при высоких анодных потенциалах. // Электрохимия, №7, В 5, С. 683-686, 1971.
8. Наумов В.И., Тюрин Ю.М. Влияние заместителей на адсорбцию ароматических соединений на гладком платиновом электроде при высоких анодных потенциалах. // Электрохимия, №10, В 3, С. 413-418, 1974.
9. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине // Биология, 1996.
10. Будникова Ю.Г. Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов // Рос. хим. ж., т. XLIX, №5, 2005, 81.

Резюме

Спиртті ортада, платина электродында N-метил-4-пиперидон молекуласының катысында жүргізілген электрохимиялық үрдістер зерттелінді. Бастапқы заттың концентрациясына тікелей тәуелді болатын спиртті ортада платина электродының бетіне N-метил-4-пиперидон молекулаларының адсорбцияланатындығы анықталды. 1250-1750 мВ потенциал аймағында этил спиртінің тотығатыны анықталынды. N-метил-4-пиперидон молекулаларының адсорбциялы механизм арқылы этокси өнім түзу мүмкіндігі бар механизм ұсынылды.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского Поступила 7.10.2008 г.