1) Фон-0,5M Na₂SO₄ (pH=5). V=500 мВ/мин

Рис.1. Циклическая вольтамперограмма на платиновом электроде

средам, электродным материалам, в условиях их электрохимического окисления и восстановления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе приведены данные электрохимических исследований с участием молекул N-метилпиперидона-4 на различных электродах. В качестве электродных материалов были использованы электроды из Pt, Pb и Fe. Причем, экспериментальные данные по железному электроду также направлены на поиск эффективных ингибиторов для коррозионных процессов.

Электрохимические исследования регистрировались с помощью автоматического потенциостата Gill AC Instrument, Великобритания с противозумовым электродом. pH электролитов измеряли на спектрофотометре DR/2500, компании Nash, США.

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

Ячейка снабжена хлорид серебряным электродом сравнения (ХСЭ), контактировавшим с раствором посредством солевого мостика с шлиф-краном и с капилляром Луггина.

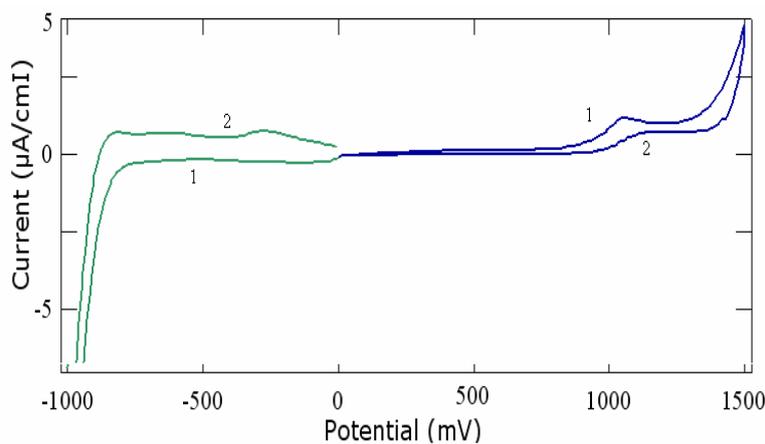
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Снятием циклических вольтамперометрических зависимостей исследовалось поведение платинового электрода в водных растворах с добавлением в фоновый раствор исходного N-метил

пиперидона-4 в катодной и анодной области потенциалов. Были исследованы кинетика и механизм электроокисления молекул N-метил-4-пиперидона в водной (0,5 M Na₂SO₄), в щелочной (NaOH) и кислой (H₂SO₄) средах на платиновом электроде.

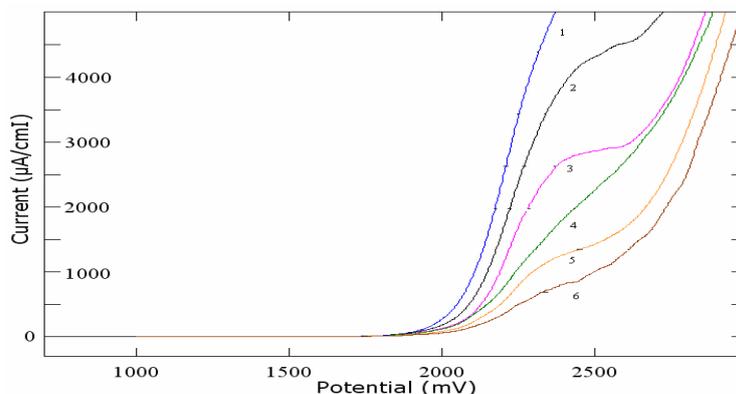
На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы, полученные в водном растворе 0,5M Na₂SO₄ на платине при pH=5. Скорость развертки потенциала V=500 мВ/мин. Циклограмма в анодной области изменения потенциалов характеризуются наличием подъема тока при значениях потенциала близким к значению 1500 мВ. Анодная ветвь поляризационных зависимостей при более высоких значениях потенциалов имеют характерные для платины зоны задержки токов, которые более подробно описаны в литературе [7]. Катодная ветвь исследованной области потенциалов характеризуется наличием максимума на обратном ходе поляризационной зависимости в области потенциалов равной -300 мВ. Природа волны связана с наличием на поверхности платины водорода за счет адсорбционных процессов, который подвергается последовательным окислительным реакциям. Также из литературных данных известно, что природа волны может быть объяснено перестройкой окисных слоев платинового электрода [8]. Причем, описываемая волна имеет обратимый характер, что было подтверждено на основе снятия циклограмм при более высоких скоростях развертки потенциалов.

На следующем этапе исследований было изучено поведение молекул N- метил пиперидона-4



1) Фон-0,5M Na₂SO₄ (pH=5) +10⁻²M 1-метил-4-пиперидон. V=500 мВ/мин

Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма на платиновом электроде



1) Фон-0,1 M H₂SO₄; 2) 10⁻⁴ M N-метил-4-пиперидон (NMП); 3) 4·10⁻⁴ M (NMП); 4) 10⁻³ M (NMП); 5) 5·10⁻³ M (NMП); 6) 10⁻² M (NMП); V_{разв}=1000.

Рис. 3. Вольтамперограмма на платиновом электроде

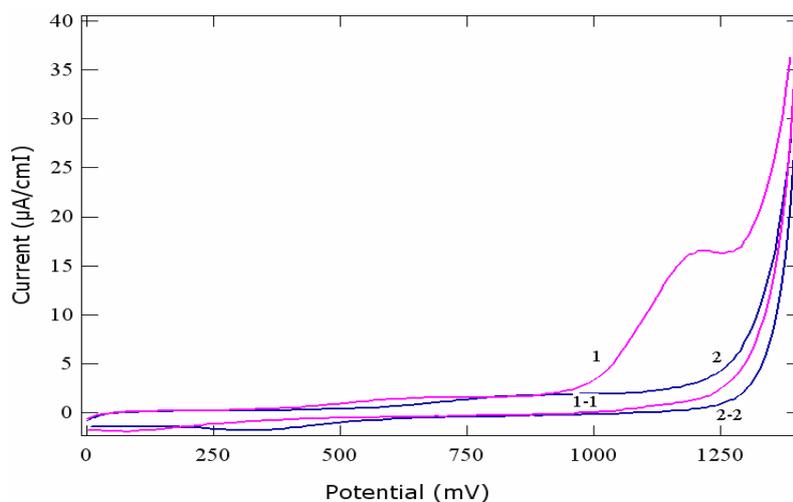
на его возможное восстановление или окисление на платиновом электроде. Циклические вольтамперограммы, полученные в водном растворе 0,5M Na₂SO₄ на платине при pH=5 и 10⁻²M N-метил пиперидона-4 приведены на рисунке 2.

Анализ полученных результатов (сравнение рисунков 1 и 2) показывает на возможную адсорбцию молекул N-метил пиперидона-4 в исследованной области катодных потенциалов. В частности в катодной области потенциалов значительно снижается скорость процесса окисления адсорбированного на платине водорода (волна при -300 мВ, рисунок 1) в присутствии в растворе 1-метил-4-пиперидона (кривая 2, рисунок 2). На анодной ветви циклограммы в области потенциалов выше 1000 мВ появляется обратимая волна окисления молекул деполаризатора, которая указывает на его электрохимическую активность.

Циклические вольтамперограммы (3-рисунок), полученные в кислой среде 0,1 M H₂SO₄, показывают на возможную адсорбцию продуктов электроокисления молекул N-метил-4-пиперидона в исследованной области потенциалов.

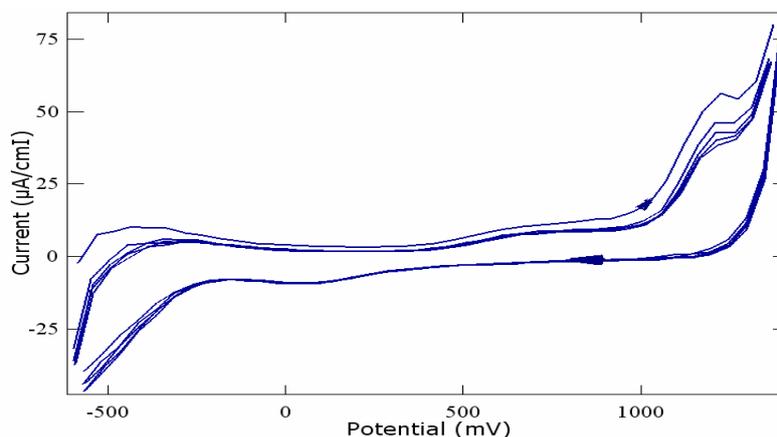
Как известно из литературных данных, природа волны объясняется перестройкой окисных слоев платинового электрода в присутствии молекул деполаризатора, которые могут дать продукты с хорошими адсорбционными характеристиками [9].

Аналогичные исследования были проведены на железном электроде. Интерес к исследованиям на железном электроде вызван с возможностью применения ряда азотсодержащих алициклических систем в качестве ингибиторов коррозионных процессов. Многие фармацевтические предприятия производящие лекарственные сред-



1) Фон-0,1M Na₂SO₄ (pH=5) +10⁻³M N-метил-4-пиперидон. 2) Фон-0,1M Na₂SO₄ (pH=5) V=500 мВ/мин

Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма на железном электроде



1) Фон-0,1M Na₂SO₄ (pH=5) +10⁻³M N-метил-4-пиперидон. 2) Фон-0,1M Na₂SO₄ (pH=5) V= 3000мВ/мин, N=5.

Рис.5. Циклическая вольтамперограмма на железном электроде

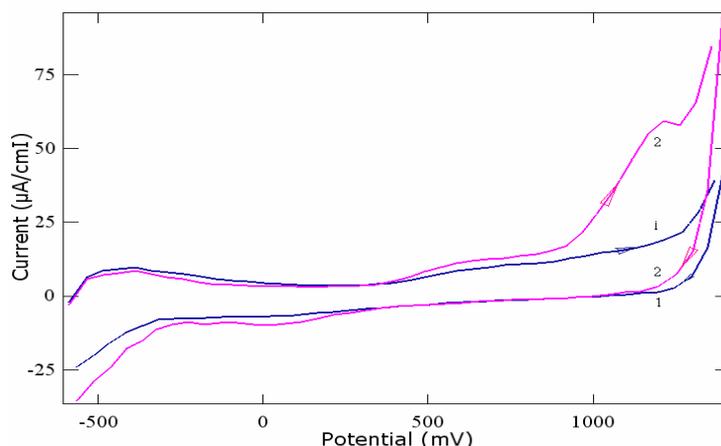
ства имеют отходы производства, которые в силу специфических особенностей их структур могут быть использованы в различных отраслях, в частности в качестве ингибиторов коррозионных систем. Определенный интерес представляют и электролизаты после проведения электрохимических синтезов с выбранными нами объектами исследований. Следует заметить, что в литературе недостаточно основательны имеющиеся сведения о механизме растворения железа в нейтральных средах, содержащих сульфат анионы, в присутствии в системе различных ингредиентов.

На рисунке 4 приведены циклические вольтамперограммы, снятые на фоне 0,1 М Na₂SO₄, на железном электроде в присутствии исходного пиперидона. На анодной ветви поляризационных

кривых стального электрода в присутствии молекул N-метил пиперидона-4 потенциал полной пассивации (п.п.) сдвигается в катодную область, что связано с электрохимической активностью молекул деполаризатора.

Волна окисления молекул N-метил пиперидона-4 при потенциале около 1200 мВ происходит необратимо, что подтверждается обратным ходом циклической вольтамперограммы. Необратимое электрохимическое окисление молекул N-метил пиперидона-4 может оказывать эффект вторичного ингибирования, которое может иметь место в данных условиях.

На рисунке 5 приведены циклические вольтамперометрические зависимости, полученные при скорости развертки потенциалов равной 3000



1) Фон-0,1M Na₂SO₄ (pH=5) 2) Фон-0,01M Na₂SO₄ (pH=5) +10⁻³M N-метил-4-пиперидон. V= 3000мВ/мин, N=1.

Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма на железном электроде

мВ/мин и при числе циклов N=5. Как следует из рисунка, количество циклирования не оказывает существенного влияния на характер зависимостей полученных кривых. На основании чего, можно предположить кинетический характер механизма окисления молекул деполяризатора. Повышение скорости развертки при циклировании показывает необратимость реакций окисления молекул N-метил-4-пиперидона.

На следующем рисунке показана сравнительная оценка влияния присутствия в коррозионной среде 10⁻³ M концентраций N-метил-4-пиперидона на электрохимический процесс. Циклические вольтамперограммы снятые при скорости развертки V= 3000мВ/мин на фоне 0,01 M Na₂SO₄ указывает на полную идентичность протекающих на электроде процессов.

Анализ полученных результатов показывает на возможную адсорбцию молекул N-метил пиперидона-4 в исследованной области потенциалов. В частности в катодной области потенциалов значительно снижается скорость процесса. На анодной ветви циклограммы в области потен-

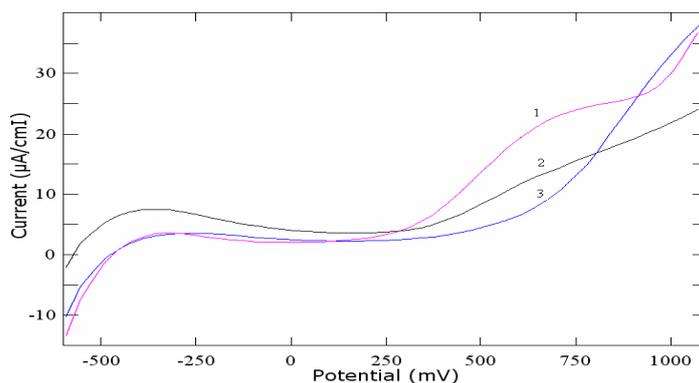
циалов более 1000 мВ появляется необратимая волна окисления молекул деполяризатора, которая указывает на его электрохимическую активность. Полученные экспериментальные зависимости указывают перспективы в преобразовании молекул N-метил пиперидона-4 электрохимическими способами.

На наш взгляд, определенный интерес представляло проведение исследований по установлению ингибирующих действий продуктов электрохимического синтеза на основе N-метил пиперидона-4. На основании экспериментальных данных можно будет судить о наличии различий в продуктах электролиза, синтезируемых при различных условиях. Необходимо было установить косвенным путем образование различных продуктов электрохимического синтеза на основе исходного пиперидона. Условия проведения электролиза с получением электролизата приведены в таблице 1.

Во всех экспериментах, в качестве электродных материалов использованы платиновые пластины.

Таблица 1. Условия проведения анодного синтеза на основе N-метил-4-пиперидона (НМП)

№ Синтезов	Электролит	Концентрация (НМП), М	D _a , А/дм ²	I, А,	τ, мин	t°С
10 (без диафрагмы)	0,2 M H ₂ SO ₄	0,1	0,8	84,4	250	25
11 (без диафрагмы)	0,2 H ₂ SO ₄ +C ₂ H ₅ ОН	0,1	0,8	84,4	250	25
12 (с диафрагмой)	0,1 H ₂ SO ₄	0,1	0,8	84,4	250	25



1) Фон-0,5 М Na₂SO₄, 2) Фон +синтез 10 (0,5мл) 3) Фон +синтез 10 (1 мл) V=2000 мВ/мин

Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма на железном электроде

На рисунке 7 приведены потенциодинамические кривые железного электрода, полученные в водном растворе 0,5 М Na₂SO₄. Характерная волна растворения железного электрода появляется в области потенциалов равной 700 мВ, при скорости развертки потенциала V=2000 мВ/с (кривая 1). Полученные кривые (2, 3) в присутствии остатка от синтеза 10, содержащего следовые количества N-метил пиперидин-4-она и продуктов электросинтеза (условия проведения синтезов представлены в таблице 2), показывает сильное ингибирование коррозионного процесса, которое проявляется тем сильнее, чем больше количество электролизата.

Эффективность ингибирования зависит от количества вводимого в раствор ингедриентов в виде отработанного электролизата. Смещение потенциалов окисления фонового раствора в анодную область существенно и составляет порядка 200 мВ.

По результатам научных исследований можно сделать следующие выводы:

- Установлены закономерности катодно-анодного поведения молекул N-метилпиперидона-4 на электродах из Pt, Fe в нейтральном (Na₂SO₄) и в кислом водном растворах, которые имеют специфические для каждой среды свойства.

- Установлено ингибирующее влияние молекул N-метилпиперидона-4 на окисление железа в нейтральном (Na₂SO₄) растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майрановский С.Г., Джапаридзе Д.И., Сорокин О.И. Полярографическое изучение некоторых производных г-пиперидона // Изв. АН СССР, сер. хим. 1964. - №5 - С.795-799.

2. Томилов А.П., Смирнов В.А., Каган Е.Ш. Электрохимические синтезы органических препаратов. Изд. Ростовского Университета, 1981.

3. Будникова Ю.Г. Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов. Рос. хим. ж., 2005, т. XLIX, №5, с. 17.

4. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине. Биология, 1996.

5. Кузнецов В.В. Лекарственные средства – производные замещенных пиперидинов. Химико-фармацевтический журнал, №7, 1991, с. 61.

6. Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Аманкулова А.Б. Исследование катодного поведения N-метилпиперидин-4-она. Известия НАН РК, №6, 2007.

7. Пирихалава Дж., Васильев Ю.Б., Багоцкий Б.С. Влияние анионов на электроокисление метанола на платиновом электроде. // Изв. АН СССР, Серия химическая, -1970.- №7, С.1510-1516.

8. Пирихалава Дж., Васильев Ю.Б., Багоцкий Б.С. Совместная адсорбция на поверхности платинового электрода метанола и анионов хлора. // Электрохимия. - 1970.- Т.6. - В.8. С.1144-1147

9. 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.

Резюме

N-метилпиперидон-4-тің сулы және сулы-спирттік ортада әртүрлі электродтарда алынған ғылыми зерттеу нәтижелері келтіріледі. Анықталған электрохимиялық тәжірибелер нәтижесінде анодтық және катодтық өзгерістердің ерекшеліктерінің электродтардың табиғаты мен ерітіндінің қышқылдық мәндерімен сәйкестелетіндіктері келтіріледі. N-пропил-4-пиперидонның әртүрлі ортадағы тотығу және тотықсыздану потенциалдарының мәндері анықталған. Зерттеуге алынған N-метилпиперидон-4-тің сулы спиртті ортада электрлі тотығу барысында этоксидтенген жаңа қосылыстардың алыну реті келтіріледі.

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