

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ 1-ПРОПИЛ-4-ПИПЕРИДОНА НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА И СВИНЦА

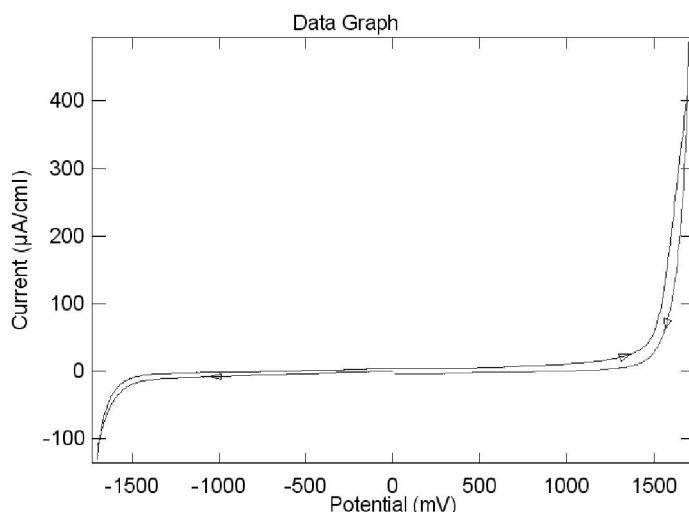
В научной статье приводятся результаты исследований электрохимических реакций с участием молекул 1-пропил-4-пиперидона на различных электродах в водной среде. На основе полученных электрохимических измерений установлены особенности протекания анодных и катодных процессов в зависимости от природы электрода, pH-среды. Найдены интервалы потенциалов электрохимической активности деполяризатора в различных средах и предлагается интерпретация электродных процессов с участием молекул исходного 1-пропил-4-пиперидона.

В химии органических веществ особое место занимает производные пиперидинового ряда. Интерес к исследованиям в этой области связан с созданием целого кластера обезболивающих препаратов, имеющих в качестве структурной основы функционализированное пиперидиновое кольцо (лидол, продин, промедол). В последние годы синтезированы новые структурно родственные соединения, обладающие усиленным анальгетическим эффектом (фентанил, пиценадол), противовоспалительным действием (флазалон), психотропными свойствами (галоперидол, бенперидол) и др.. Аналогичного рода производные пиперидина нашли применение в качестве стимуляторов роста растений (фоспинол, акпинол и

др.), ветеринарных средств. Поиск новейших средств химической защиты лечения человека, животных, растений среди пиперидиновых гетероциклов продолжается [1-3]. В связи с этим разработка простых и эффективных методов получения новых производных пиперидина является актуальным и по настоящее время. К перспективным методам синтеза относятся электрохимические способы окислительно-восстановительного преобразования органических соединений.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) снимались с помощью потенциостата Gill AC Instrument, Великобритания, pH электролитов из-



Электролит: 0,5M Na_2SO_4 (рН=5). $V=600$ мВ/с

Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма на стеклоуглеродном электроде в водной среде

меряли на спектрофотометре DR/2500, компании Hach, США.

Рабочим электродом служили стеклоуглеродный (СУ) дисковый электрод ($d = 2$ мм), и свинцовый дисковый электрод ($d = 5$ мм), впрессованные во фторопласт. Перед каждой серией измерений из 3-х кривых электроды подвергались механической полировке. Потенциалы измерены относительно хлор-серебряного электрода сравнения. Растворенный кислород удаляли путем барботирования аргона через раствор, температура – 298° К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании имеющегося экспериментального материала в настоящее время можно констатировать, что исследованные г – пиперидины, в том числе 1- метилпиперидин-4-он и N-пропил пиперидин-4-он являются восстановительными агентами, с относительно низкой энергией НСМО [4,5]. Пиперидоны, как органические вещества, способны обратимо принимать несколько электронов с образованием анион-радикалов. Обнаружено, что при переходе от незамещенных к замещенным в цикле молекулам г – пиперидинов наблюдается возрастание их сродства к электрону, которое подтверждается снижением потенциалов восстановления по мере перехода к более сложным молекулам.

Электроды являются важнейшим элементом электрохимической системы, обеспечивающим проведение реакции электрохимического окисления или восстановления с необходимой эффективностью и селективностью в широком диапазоне потенциалов.

Целью данных исследований является установление рабочих диапазонов значений токов восстановления и окисления N-пропил пиперидона-4 на электродах из стеклоуглерода и свинца в водной среде.

Было исследовано поведение молекулы 1-пропил пиперидин – 4 – она в водной среде при катодно-анодных условиях поляризации на СУ-электроде. Нами были сняты циклические вольтамперные кривые на стеклоуглеродном электроде при значениях рН=5, рН=7, рН>7 в фоновых электролитах и в присутствии 1- пропил пиперидин – 4 – она.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы, полученные в водном растворе 0,5M Na_2SO_4 при рН=5, при скорости развертки потенциала, равной 600 мВ/с.

Следующим этапом исследований было снятие циклических вольтамперных кривых на стеклоуглеродном электроде в 0,2M растворе KOH при рН>7. Полученные поляризационные кривые приведены на рисунке 2.

Как видно из поляризационных кривых, показанных на рисунках 1 и 2, водород в растворах

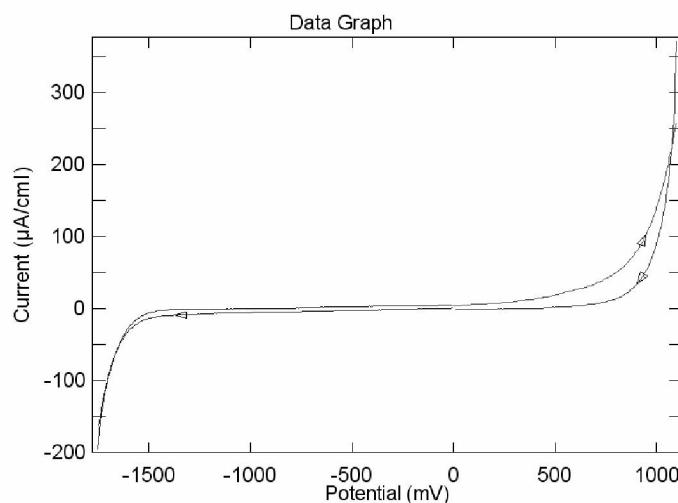
Электролит: 0,2M KOH ($\text{pH} > 7$). $V=600 \text{ mV/c}$

Рис. 2. Вольтамперограмма на стеклоуглеродном электроде

Na_2SO_4 , KOH выделяется -1700 mV , а выделение кислорода протекает при потенциалах 1500 mV и 900 mV , соответственно. Теоретически смещение выделение кислорода в щелочной среде в отрицательную сторону связано с разложением на аноде более легкоокисляемых гидроксильных ионов.

Циклические вольтамперограммы, снятые при значениях $\text{pH}=7$, которые по форме аналогичны с предыдущими поляризационными кривыми, показанными на рисунках 1 и 2.

Таким образом, рабочие области потенциалов разряда воды на стеклоуглеродном электроде для растворов Na_2SO_4 , KOH относительно хлорсеребряного электрода равны $-1500 \div -1700 \text{ mV}$ и $900 \div -1700 \text{ mV}$, соответственно.

На следующем этапе исследований нами изучено влияние присутствия молекул N-пропил пиперидона-4 на его возможное восстановление или окисление на стеклоуглеродном электроде. Полученные кривые при концентрации 10^{-2} M N-метил пиперидона-4 приведены на рисунке 3.

Как видно из рисунка, введение 1-пропил пиперидин-4 – она в фоновый раствор, в катодной области потенциалов (кривая 2) смещает кривую разряда фона (кривая 1) в отрицательную область. Торможение катодного процесса в присутствии N-метил пиперидона-4 свидетельствует о блокировке поверхности электрода молекулами субстрата за счет возможной их адсорбции на электроде. В рассмотренной катодной области

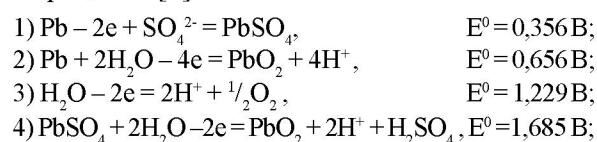
потенциалов на стеклоуглероде электрохимическая активность исходного пиперидона не наблюдается, хотя однозначно исключить его электровосстановление нельзя.

Сами молекулы 1-пропил пиперидин-4 – она окисляются при потенциале 750 mV . На основании полученных зависимостей можно предположить отсутствие возможности электрохимического восстановительного преобразования исходного пиперидона на стеклоуглероде. Напротив, может иметь место его окислительного преобразования.

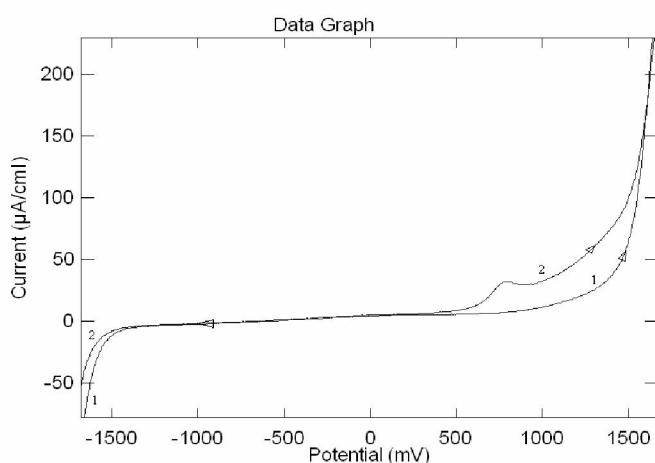
Нами также было изучено поведение 1-пропил пиперидин-4 – она на свинцовом электроде в водных растворах Na_2SO_4 и NaClO_4 (Рис. 4).

На рисунке 4 представлены циклические вольтамперограммы фонового электролита ($0,5 \text{ M}$ Na_2SO_4) (кривая 1) и в присутствии молекул 1-пропил пиперидин-4 – она с концентрацией 10^{-2} M (кривая 2), полученные на свинцовом электроде.

Известно, что при анодной поляризации в сернокислой среде на свинцовом электроде возможны процессы [6]:

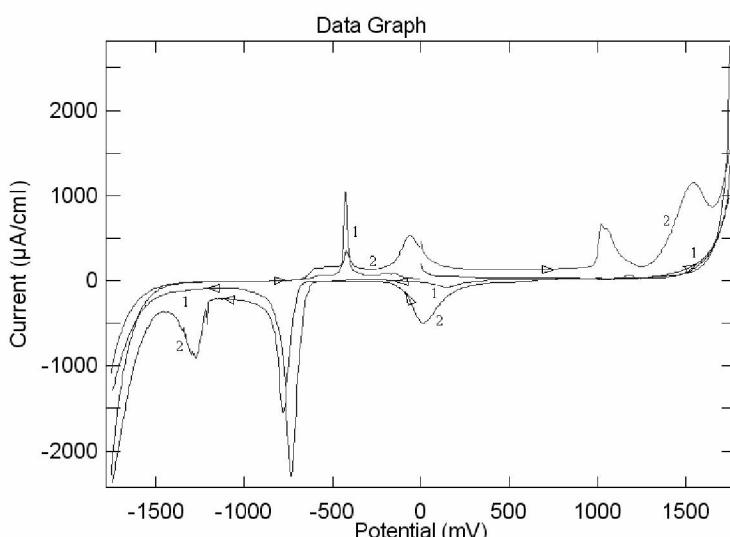


Очевидно, что, прежде чем пойдет электрохимический процесс, ионы свинца в результате химической реакций образуют труднорастворимую соль PbSO_4 . На солевой пленке имеются



1) Фон – 0,5M Na₂SO₄ pH=5, 2) Фон + 10⁻²M 1-пропил пиперидин – 4 - он

Рис. 3. Катодно-анодная вольтамперограмма на стеклоуглеродном электроде
в присутствии 1-пропил пиперидин – 4 – она



1) Фон-0,5M Na₂SO₄ (pH=5) 2) Фон+10⁻²M 1-пропил-4-пиперидон. V=600mB/c

Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма на свинцовом электроде

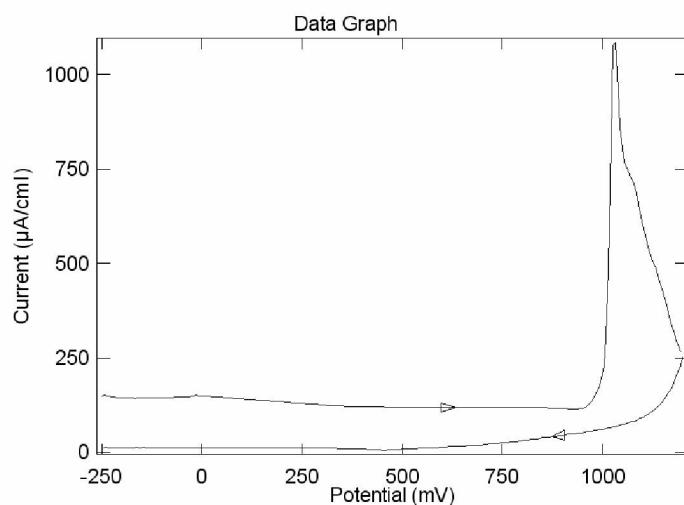
поры, через которые возможна ионизация свинца (реакция 2). При этом на аноде образуется нерастворимый высший оксид металла PbO₂.

Таким образом, экспериментально было установлено, что пики при -750 мВ, -400 мВ, -100 мВ характерны для самого свинцового электрода. Эти волны соответствуют токам окисления и восстановления материала электрода. Пик при 100 мВ соответствует восстановлению кислорода, что подтверждается вольтамперными зависимостями, полученными при условиях поляри-

заций свинцового электрода до потенциалов разложения воды с выделением кислорода (рис.5.)

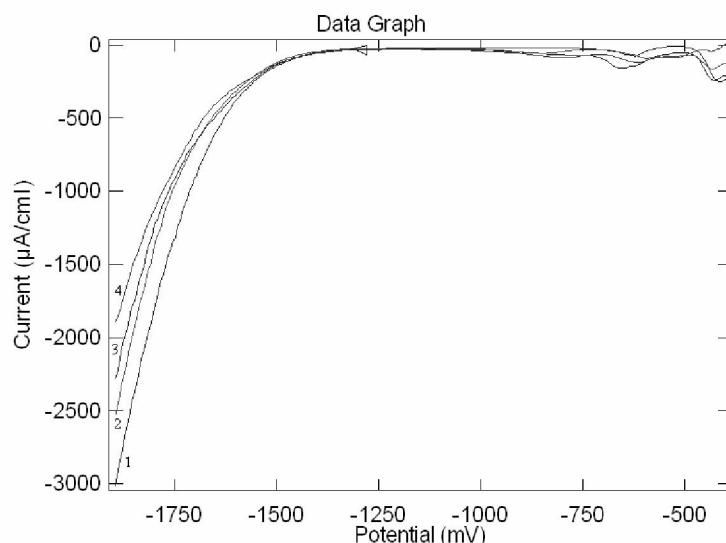
При концентрации 1-пропил пиперидин – 4 – она, равной 10⁻² М, отчетливо наблюдается пик его восстановления при -1250 мВ (циклограмма 2, рис.4).

Для устранения характерных для свинцового электрода пиков нами были сняты поляризационные кривые в анодной области потенциалов в 0,1M растворе NaClO₄ (рисунок 6). На рисунке 6 также приведены поляризационные кривые, сня-



1) Фон – 0,5M Na_2SO_4 pH=5, Диапазон изменения потенциалов: -250 ÷ -1250 мВ, V=600мВ/с

Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма анодной области на свинцовом электроде.



1) Фон - 0,1M NaClO_4 2) Фон + 10^{-3} M 1-пропил-4-пиперидон
3) Фон + $5 \cdot 10^{-3}$ M 1-пропил-4-пиперидон, 4) Фон + 10^{-2} M 1-пропил-4-пиперидон. V=600 мВ/с

Рис. 6. Катодные поляризационные кривые на свинцовом электроде

ты при концентрациях 1-пропил пиперидин – 4 – она 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-2} M.

Молекулы 1-пропил-4-пиперидона ведут себя как вещества, которые тормозят выделение водорода, при этом сами не претерпевая восстановительных изменений. Повторение пиков при потенциале -450 мВ и -670 мВ можно отнести к свойству поверхности самого свинцового электрода. Мы предполагаем, что при этих потенциалах идет поэтапное электрохимическое восста-

новление частично окисленной химическим путем поверхности свинца.

Сравнительные данные результатов электрохимических измерений, приведенные на рисунках 4 и 6, показывают существенное влияние природы электролита на электрохимическое поведение молекул 1-пропил-4-пиперидона, особенно в катодной области изменения потенциалов. Так, электрохимическое восстановление пиперидона, которое наблюдается на сульфатных электроли-

тах (рис.4), в растворах перхлората натрия не наблюдается (рис.6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Полянский К.Б., Ле Туан Ань, Andresюк А.Н., Солдатренков А.Т.. Новая гетероциклическая система пергидро-[1,3,2]диокса – боринино [5,4-с] пиридинов //ЖХ. – 2003. - Т. 39, № 9. – С. 1439 – 1440.

2. Ле Туан Ань, Полянский К.Б., Andresюк А.Н., Солдатренко А.Т., Кулешова Л.Н., Хрусталев В.Н. Синтез и молекулярные строения 2,4,8а-триарил-6-метилметилпергидро-[1,3,2]диоксаборинино [5,4-с] – пиридинов //Изв. АН. Сер. хим. – 2004. - Т. 53, № 4. - С. 806-809.

3. Элинсон М.Н., Федукович С.К., Займовская Г.А., Верещанин А.Н., Никишин Г.И. Стереоселективная электрокаталитическая трансформация мальонитрила и ароматических альдегидов //Изв. АН. Сер. хим. – 2005. – Т.104, № 3.- С. 663-667.

4. Серикбаев Б.А., Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Тусибеков К.И., Тусибеков И. Сравнение результатов квантово-химического расчета молекуллиперидин- 4-она и 1-метиллиперидин-4-она. Известиях НАН РК, Сер. хим.- 2006. - № 4. - С. 39–41

5. Серикбаев Б.А., Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Тусибеков К.И., Тусибеков И. 1-метилии-перидин-4-он молекуласының электрондық құрылышын есептеу //Известиях НАН РК, Сер. хим. - 2006. - № 4. С.37–39.

6. Левин А.И. Кинетика электродных процессов. - Свердловск: УПИ, 1960. – 193 с.

7. Кривенко А.Г. Коткин А.С., Курмаз В.А. Механизм электродных реакций органических интермедиатов с участием и без участия донора / акцептора продуктов //Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.В. Менделеева. – 2005. - Т. X41Х, № 5. - С. 17-28.

8. Будникова Ю.Р. Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов //Рос. хим. ж. – 2005. - Т. X41Х, № 5. - С. 81-92.

Резюме

N-пропиллиперидон-4-тін сулы ортада әртүрлі электродтарда алынған ғылыми зерттеу нәтижелері көлтіріледі. Анықталған электрохимиялық тәжірибелер нәтижесінде анодтық және катодтық өзгеріс-тердің ерекшеліктерінің электродтардың табигаты мен ерітіндінің қышқылдық мәндерімен сәйкестелетіндіктері көлтіріледі. N-пропил-4-пиперидонның әртүрлі ортадағы тотығу және тотықсыздану потенциалдарының мәндері анықталып, зерттеуге алынған пиперидонның электрлі тотықсыздануының реті мен механизмі айқындалған.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
г. Алматы

Поступила 8.09.09 г.