

УДК 547.81.241 + 543.422.4

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
1,3-ДИАЗАПИРЕНОВ И 2-(2-НАФТИЛ)ХИНОЛИНА****© 2007 г. О.П. Демидов¹, А.А. Бумбер², И.А. Профатилова², Н.Г.Сапрыкина¹,
И.В. Боровлев¹, А.В. Аксенов¹, О.А. Панченко³**

Методом циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии в ацетонитриле, тетрагидрофуране и диметилформамиде на платиновом рабочем электроде исследованы конденсированные гетероциклы – 1,3-дизапирен и 6,8-дифенил-1,3-дизапирен, а также 2,2-бихинолил-3 и нафтилхинолин. Показано, что восстановление протекает в две ступени с потенциалами (–1,95)–(–2,43) В и (–2,55)–(–2,90) В относительно редокс-пары феррициний/ферроцен. Продукты восстановления первой стадии во всех случаях – стабильные анион-радикалы. Дианионы, возникающие на второй стадии восстановления, относительно устойчивы для соединений 2, 3.

Электрохимические реакции азотсодержащих гетероциклических соединений привлекают внимание исследователей благодаря возможности получения стабильных анион-радикальных частиц. Еще в 1960-х гг. были опубликованы первые работы, посвященные изучению полярографического и вольтамперометрического поведения простейших представителей азотсодержащих гетероциклов в неводных средах – пиридина, хинолина, перимидина, пурина и других [1–3]. Описанные гетероциклы не образуют устойчивых радикальных частиц, однако введение различных заместителей (в основном ароматических) привело к получению большого количества стабильных анион-радикалов на основе азотсодержащих гетероциклов [4]. В последнее время исследователей привлекают конденсированные гетеросупербензолы, образующие стабильные радикалы и дианионы [5] благодаря наличию в них системы сопряженных связей. Их ближайшие углеродные аналоги – производные пиренов – исследованы на предмет электрохемилюминесценции [6, 7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом циклической (ЦВА) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДИВА) в ацетонитриле, тетрагидрофуране и диметилформамиде на платиновом рабочем электроде показан

но, что соединения 1–4, описанные ранее [8, 9], восстанавливаются в две стадии (рис. 1а, 1б).

Процесс восстановления ограничен скоростью диффузии, на что указывает прямая пропорциональная зависимость между величиной максимальных токов и концентрациями исходных соединений, а также линейная зависимость максимальных токов от квадратного корня из скорости изменения поляризующего напряжения. Для всех соединений на первой стадии образуется стабильный анион-радикал, на второй – дианион, устойчивость которого зависит от структуры гетероцикла (схемы I, II).

Из данных циклической и импульсной вольтамперометрии следует, что как в тетрагидрофуране, так и в диметилформамиде на платиновом ультрамикродэлектроде (УМЭ) конденсированные гетероциклы 1, 2 на первой ступени восстанавливаются существенно легче соединений 3, 4 (табл. 1). Потенциалы вторых стадий восстановления конденсированных (1, 2) и неконденсированных (3, 4) гетероциклов отличаются в меньшей степени. Из сравнения потенциалов восстановления исследуемых соединений видно, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на процессы как на первой, так и на второй ступенях. Сравнение величин максимальных токов восстановления изучаемых соединений с ферроценом, взятым в той же концентрации, показывает, что обе стадии одноэлектронные. Судя по величинам обратных анодных сигналов ЦВА восстановления (рис. 1а, табл. 1), первые ступени полностью обратимы.

Продукты восстановления во всех случаях – стабильные анион-радикалы (схемы I, II). Диани-

¹ Ставропольский государственный университет, Ставрополь.

² Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

³ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону.

Таблица 1. Потенциалы и абсолютные величины токов вольтамперограмм восстановления соединений 1–4 на платиновом УМЭ относительно пары феррициний/ферроцен

ЦВА									ДИВА		
ТГФ					ДМФА						
№	$E_{\text{пк}}, \text{В}$	$I_{\text{пк}}, \text{мкА}$	$E_{\text{па}}, \text{В}$	$I_{\text{па}}, \text{мкА}$	$E_{\text{пк}}, \text{В}$	$I_{\text{пк}}, \text{мкА}$	$E_{\text{па}}, \text{В}$	$I_{\text{па}}, \text{мкА}$	$E_{\text{пк}}, \text{В}$	$I_{\text{пк}}, \text{мкА}$	$W_{1/2}, \text{В}$
1	−1,95	0,23	−1,85	0,22	−1,90	0,24	−1,85	0,23	−1,85	0,28	0,10
	−2,70	0,21	—	—	−2,70	0,26	—	—	−2,65	0,15	0,14
2	−1,90	0,20	−1,83	0,19	−1,80	0,25	−1,75	0,24	−1,71	0,30	0,09
	−2,55	0,22	−2,45	0,16	−2,45	0,25	−2,40	0,18	−2,38	0,26	0,10
3	−2,43	0,23	−2,35	0,21	−2,35	0,21	−2,30	0,17			
									−2,34	0,27	0,09
	−2,90	0,25	−2,75	0,11	−2,82	0,20	−2,78	0,10			
			----	----			----	----	−2,80	0,20	0,12
4			−1,45	0,04			−1,37	0,08			
	−2,25	0,22	−2,15	0,21	−2,20	0,26	−2,17	0,24			
									−2,18	0,25	0,10
	−2,75	0,25	−2,73	−0,09	−2,73	0,23	−2,69	0,17			
		----	----			----	----	−2,71	0,18	0,09	
			−0,95	0,10			−0,95	0,07			

Примечание. Под пунктирной линией приведены характеристики вторичных электродных процессов.

большое уменьшение абсолютных величин катодных потенциалов для всего ряда соединений 1–4 (табл. 1).

Следует отметить, что для диазапирена 3 восстановление происходит сходным образом в две стадии, однако дианион 3^{2–} неустойчив, на это указывает отсутствие обратного сигнала для второй ступени восстановления (табл. 1).

В случае соединения 2 первая ступень восстановления в тетрагидрофуране обратима, вторая частично обратима (табл. 1, рис. 1б). Наблюдается дополнительный сигнал на анодной ветви вольтамперограммы при –1,45 В. Подобно восстановлению бихинолила 3 [7], вторичный пик, образующийся от второго сигнала восстановления, вероятно, соответствует окислению димера, который возникает при взаимодействии дианиона 2^{2–} с исходным соединением 2.

В диметилформамиде (ДМФА) наряду с циклическими получены дифференциальные импульсные вольтамперограммы (табл. 1).

Рис. 1а, б показывают, что имеется соответствие вольтамперных сигналов, полученных методами ЦВА и ДИВА, – сигналы обратимы и принадлежат образованию устойчивого анион-радикала 3^{•–}, полуширина пика (на рис. 1б) близка к теоретической (табл. 1); пики В необратимы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперограммы снимали на потенциостате РА-2 при скорости развертки поляризующего напряжения 0,5 В/с по методу циклической вольтамперометрии (ЦВА). В качестве рабочего электрода использовали платиновый диск диаметром 2 мм и платиновый ультрамикроэлектрод диаметром 20–30 мкм. Вспомогательным электродом служила вольфрамовая проволока диаметром 1 мм, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод с водонепроницаемой перегородкой. Потенциалы указаны относительно редокс-пары феррициний/ферроцен. Фоновый электролит – перхлорат тетрабутиламмония в концентрации 0,3 М при съемке вольтамперограмм в тетрагидрофуране и 0,1 М – в ДМФА и CH₃CN. Растворители очищали по стандартным методикам [9]. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы были сняты в следующих условиях: скорость развертки поляризующего напряжения 0,005 В/с, амплитуда импульса – 12,5 мВ, продолжительность импульса 20 мс. Концентрация исследуемых веществ составила 10^{–2} М в тетрагидрофуране и ДМФА и 5 · 10^{–3} М в CH₃CN.

Спектр ЯМР ¹H снят на приборе Bruker WP-200 с рабочей частотой 200 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан. Элементный анализ проводили на С, Н, N-анализаторе.

Для исследования использовали коммерчески доступный 2,2'-бихинолил (6), 1,3-дизапилены (3, 4) синтезированы по методике [6].

2-(2-Нафтил)хинолин (5). Смесь 14,7 г (10 ммоль) изатина, 60 г 33%-ного водного раствора КОН и 17 г (10 ммоль) 2-ацетилнафталина при интенсивном перемешивании нагревают на водяной бане при 70 °С в течение 8 ч. По окончании реакции смесь выливают в горячую воду (~ 1 л), кипятят с активированным углем, фильтруют, охлаждают до 40 °С и нейтрализуют 35%-ной уксусной кислотой. Выпавший при охлаждении желтый осадок (2-нафтил)цинхониновой кислоты отфильтровывают, промывают водой, сушат. Продукт без дополнительной очистки (около 26 г, т. пл. 232–234 °С) переносят в колбу Кьельдаля, добавляют 0,87 г порошкообразной металлической меди и нагревают при 260–300 °С до прекращения выделения газа (около 0,5 ч). Далее реакционную смесь охлаждают, обрабатывают 50 мл 10%-ного раствора NaOH, фильтруют, промывают водой, сушат. Выход 11 г (49%). Т. пл. 164–165 °С (из бензола с петр. эфиром). Найдено, мас. %: С 89,55; Н 5,11; N 5,44. C₁₉H₁₃N. Вычислено, мас. %: С 89,38; Н 5,13; N 5,49.

Спектр ЯМР ¹H (200 МГц; CDCl₃), δ, м.д., J (Гц): 7,52–7,55 (3H, м, 6-H, 6'-H, 7'-H), 7,76 (1H, д.д., J₆₋₇ = 7,1, J₇₋₈ = 8,07, 7-H), 7,86 (1H, д., J₅₋₆ = 7,69, 5-H), 7,91 (1H, д., J₅₋₆ = 7,1, 5'-H), 8,00 (2H, м., 4'-H, 8'-H), 8,04 (1H, д., J₃₋₄ = 8,85, 3-H), 8,23 (1H, д., J₇₋₈ = 8,07, 8-H), 8,27 (1H, д., J₃₋₄ = 8,85, 4-H), 8,38 (1H, д.д., J_{1'-3'} = 1,83, J_{3'-4'} = 8,85, 3'-H), 8,63 (1H, д., J_{1'-3'} = 1,83, 1'-H).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (грант № МК-3840.2005.3), CRDF проекта P.H.P.2.2.2.3.10011.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parkanyi C., Zahradnik R. Physical properties and chemical reactivity of alternant hydrocarbons and related compounds. VII. The polarographic reduction of pyridine-like heterocycles // Bull. Soc. Chim. Belg. 1964. 73. P. 57.
2. Fujinaga T., Takaoka K. Полярографическое восстановление 6-хлор-хинолина в диметилформамиде // J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1968. 16. P. 99–110.
3. Wiberg K.B., Lewis T.P. Polarographic Reduction of the Arines // J. Amer. Chem. Soc. 1970. 92. P. 7154.
4. Sawyer D.T., Komai R.G. Electrochemistry of Phenazine at a Platinum Electrode in Aprotic Solvents // Anal. Chem. 1972. 44. P. 715.
5. Gregg D.J., Bothe E., Hofer P., Passaniti P., Draper S.M. Extending the nitrogen – Heterosuperbenzene Family: The spectroscopic, Redox, and photophysical properties of "Half-Cyclized" N-1/2 HSB and I'ts Ru(II) complex // Inorg. Chem. 2005. 44. P. 5654–5660.
6. Lai R.Y., Fleming J.J., Merner B.L., Vermeij R.J., Bodwell G.J., Bard A.J. Electrogenated chemiluminescence. 74. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenated Chemiluminescent studies of selected Nonplanar Pyrenophanes // J. Phys. chem. A 2004. 108. P. 376–383.
7. Dominska M., Jackowska K., Kryszinski P., Blanchard G.J. Probing Interfacial Organization in Surface Monolayers Using Tethered Pyren. 1. Structural Mediation of Electron and Proton Access to Adsorbates // J. Phys. chem. B 2005. 109. P. 15812–15821.
8. Боровлев И.В., Демидов О.П., Пожарский А.Ф. Гетероциклические аналоги плейадиена // Химия гетероциклических соединений. 8. 1109 (2002).
9. Аксенов А.В., Аксенова И.В., Боровлев И.В., Бумбер А.А., Пожарский А.Ф., Смушкевич Ю.И. Исследования в области 2,3'-бихинолила // Химия гетероциклических соединений. 1998. № 9. С. 1214.
10. Organic Electrochemistry. Lund H. CRC. 2000. 1391 p.
11. Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Колотыркина Я.М. М.: Мир, 1974. 440 с.

VOLTAMPEROMETRIC INVESTIGATION OF 1,3-DIAZAPYRENES AND 2-(2-NAPHTHYL)QUINOLINE

O.P. Demidov, A.A. Bumber, I.A. Profatlova,
N.G. Saprykina, I.V. Borovlev, A.V. Aksenov, O.A. Panchenko

Condensed heterocycles 1,3-diazapyrene and 6,8-diphenyl-1,3-diazapyrene, as well as 2,2-biquinolyl-3 and naphthylquinolone are investigated by the method of cyclical and differential impulse voltamperometry in acetonitrile, tetrahydrofuran and dimethylformamide on platinum main electrode. It is shown that reactivation runs in two stages with potentials (–1,95)–(–2,43) В and (–2,55)–(–2,90) В relative to redox-pair ferrocenium/ferrocene. In all instances, the products of reactivation of the first stage are stable anion-radicals. Dianions, arising at the second reactivation stage, are relatively stable for compounds 2,3.

REFERENCES

1. Parkanyi C., Zahradnik R. 1964. Physical properties and chemical reactivity of alternant hydrocarbons and related compounds. VII. The polarographic reduction of pyridine-like heterocycles. *Bull. Soc. Chim. Belg.* 73: 57.
2. Fujinaga T., Takaoka K. 1968. Polarographic reduction of 6-chloroquinoline in dimethylformamide. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 16(1): 99–110.
3. Wiberg K.B., Lewis T.P. 1970. Polarographic Reduction of the Arines. *J. Amer. Chem. Soc.* 92: 7154.
4. Sawyer D.T., Komai R.G. 1972. Electrochemistry of Phenazine at a Platinum Electrode in Aprotic Solvents. *Anal. Chem.* 44: 715.
5. Gregg D.J., Bothe E., Hofer P., Passaniti P., Draper S.M. 2005. Extending the Nitrogen-Heterosuperbenzene Family: The spectroscopic, Redox, and photophysical properties of “Half-Cyclized” N-1/2 HSB and its Ru(II) complex. *Inorg. Chem.* 44: 5654–5660.
6. Lai R.Y., Fleming J.J., Merner B.L., Vermeij R.J., Bodwell G.J., Bard A.J. 2004. Electrogenated chemiluminescence. 74. Photophysical, Electrochemical, and Electrogenated Chemiluminescent Studies of Selected Nonplanar Pyrenophanes. *J. Phys. chem. A.* 108(3): 376–383.
7. Dominska M., Jackowska K., Krysinski P., Blanchard G.J. 2005. Probing Interfacial Organization in Surface Monolayers Using Tethered Pyren.1.Structural Mediation of Electron and Proton Access to Adsorbates. *J. Phys. chem. B.* 109: 15812–15821.
8. Borovlev I.V., Demidov O.P., Pozharskii A.F. 2002. Heterocyclic Analogs of Pleiadene. 71. Synthesis of 1,3-Diazapyrene. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 38(8): 968–973.
9. Aksenov A.V., Aksenova I.V., Borovlev I.V., Bumber A.A., Pozharskii A.F., Smushkevich Yu.I. 1998. Investigations in the region of '2,3 -biquinolyl 4. Alkylation of the dianion of 2,3 -biquinolyl. *Chemistry of Heterocyclic Compounds.* 34(9): 1041–1044.
10. *Organic Electrochemistry.* 2000. H. Lund, O. Hammerich (Eds.). New York, CRC Press: 1406 p.
11. *Elektrokhimiya metallov v nevodnykh rastvorakh. [Electrochemistry of metals in nonaqueous solutions].* 1974. (Ed. Ya.M. Kolotyrkin). Moscow, Mir Publ.: 440 p. (In Russian).