

Я. Страдынь, Л. Баумане, Б. Виганте, Г. Дубурс

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-МЕТИЛ-3-НИТРО-4-ФЕНИЛХИНОЛИНА, ЕГО ХИНОЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ГИДРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ*

Методами классической полярографии, циклической вольтамперометрии и спектроскопии ЭПР изучено электрохимическое восстановление и окисление 3-нитропроизводных 2-метил-4-фенилхинолина, соответствующих перхлоратов хинолиния и 1,2- и 1,4-дигидрохинолинов. Нитропроизводные хинолина и 1,2-дигидрохинолина на первой стадии восстанавливаются по нитрогруппе, катионы хинолиния – по гетероциклу с дальнейшим восстановлением по нитрогруппе, а в 1,4-дигидрохинолинах нитрогруппа не восстанавливается. Процессы электровосстановления, связанные с переносом электрона в гетероцикле, в основном подчиняются тем же закономерностям, которые установлены для производных пиридина. Однако наблюдаются существенные отличия при электроокислении: N-метилпроизводное 1,4-дигидрохинолина окисляется значительно легче, чем соответствующее N-незамещенное производное 1,4-дигидрохинолина (в серии 1,4-дигидропиридинов разница потенциалов небольшая), и даже легче, чем соответствующее N-метилпроизводное 1,2-дигидрохинолина.

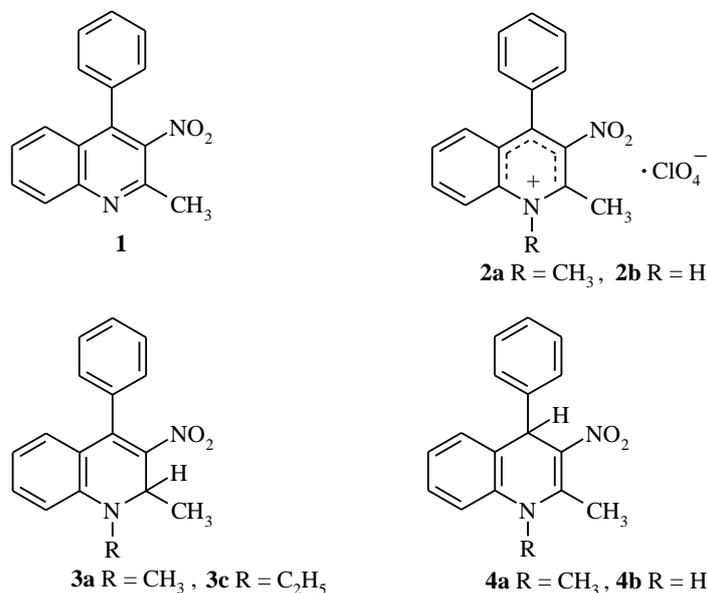
Ключевые слова: 3-нитропроизводные 2-метил-4-фенилхинолина, перхлоратов хинолиния, 1,2- и 1,4-дигидрохинолина, спектры ЭПР, электрохимия.

π -Дефицитные гетероциклы, содержащие электроноакцепторные заместители, характеризуются тем, что процесс электрохимического восстановления может затрагивать две электроноакцепторные части молекулы – заместитель и сам гетероцикл. В зависимости от соотношения их электрофильности, строения гетероцикла, сопряжения по π -электронной системе и конформационных особенностей электровосстановление может протекать по различным путям, с различными промежуточными и конечными продуктами. Хинолины, замещенные в положении 3 электроноакцепторными группами, химически восстанавливаются боргидридом натрия при кипячении в этаноле с образованием 1,4-дигидрохинолина [1], а соответствующие четвертичные соли хинолиния – с образованием 1,2-дигидрохинолинов [2]. 2-Замещенные хинолины восстанавливаются боргидридом натрия до 1,2-дигидрохинолинов [3], а 2,3,4-замещенные хинолины восстанавливаются боргидридом натрия в кислой среде до

* Посвещается профессору Л. И. Беленькому по случаю его 70-летия в знак глубокого уважения и признательности за самоотверженную деятельность по поддержке научного уровня химии гетероциклических соединений и нашего журнала.

1,2-дигидрохинолинов с одновременной частичной заменой атома водорода у атома азота (на этильную группу в уксусной кислоте и на метильную – в муравьиной кислоте). Лишь при восстановлении 2-метил-3-нитро-4-фенилхинолина наряду с N-этил- и N-незамещенными 1,2-дигидрохинолинами выделен 1,4-дигидрохинолин [4]. При восстановлении соответствующих солей хинолиния образуется 1,2-дигидрохинолин и только при наличии нитрогруппы в положении 3 получен 1,4-дигидрохинолин [5]. Следовательно, в зависимости от условий проведения реакции химического восстановления и электроноакцепторных свойств заместителя в β -положении 2,3,4-замещенные хинолины восстанавливаются в основном с образованием 1,2-дигидропроизводных и лишь 3-нитропроизводные способны образовывать 1,4-дигидроструктуру.

Способность хинолинового цикла к полярографическому восстановлению установлена давно; изучены характеристики электрохимического восстановления некоторых производных хинолина в протонных средах [6–9]. Однако осуществляется синтез новых соединений, содержащих различные заместители в различных положениях хинолинового цикла, оценка электрохимических параметров которых отсутствует. В настоящей работе методами полярографии на ртутном каплюющем электроде, циклической вольтамперометрии на стационарном стеклографитовом электроде и спектроскопии ЭПР изучено электрохимическое восстановление 2-метил-3-нитро-4-фенилхинолина (**1**), перхлоратов хинолиния **2a,b**, 1,2- и 1,4-дигидрохинолина (тип **3** и **4**) в апротонном растворителе – ацетонитриле.



2,4-Замещенный 3-нитрохинолин 1 на ртутном каплюющем электроде восстанавливается с образованием трех полярографических волн. Первая волна при потенциале -1.25 В одноэлектронна и на циклической вольтамперной кривой помимо катодного пика восстановления имеется пик обратного электроокисления. Вторая и третья волны восстановления

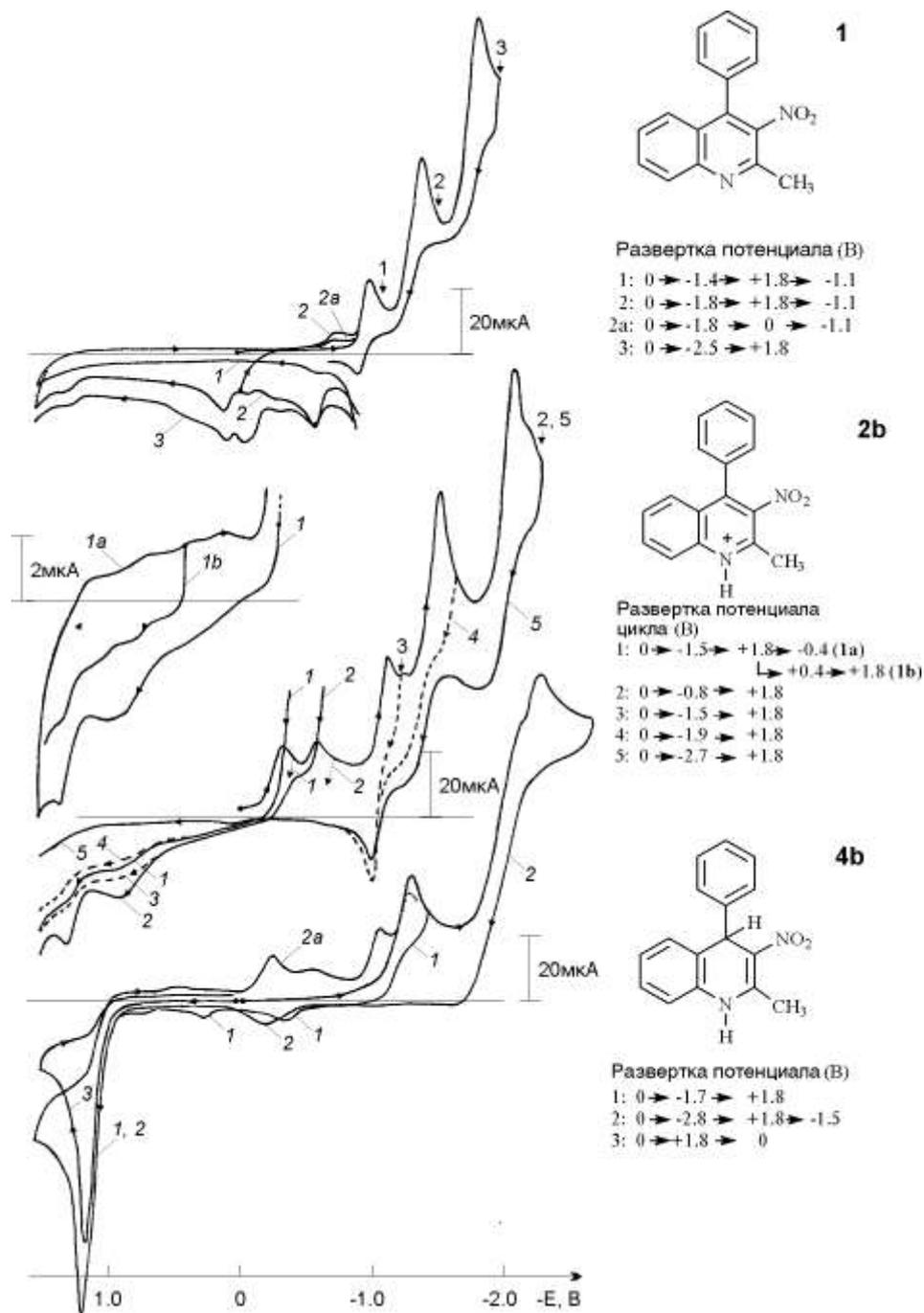


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые электрохимического восстановления и окисления хинолина **1**, катиона N-незамещенного хинолиния **2b**, 1,4-дигидрохинолина **4b**

при -1.75 и -2.32 В соответственно – необратимы и каждая соответствует переносу 2.2 электронов (рис. 1). Показано [9], что незамещенный хиолин в диметилформамиде электрохимически восстанавливается в две одноэлектронные ступени в интервале потенциалов от -2.0 до -2.6 В, а введение электроноакцепторного заместителя в положение 4 гетероцикла облегчает восстановление [10]. При наличии в хиолиновом цикле нитрогруппы первичному обратимому восстановлению подвергается именно нитрогруппа. На первой стадии восстановления **1** образуются стабильные с электрохимической точки зрения первичные анион-радикалы **5**. Методом ЭПР в условиях электрохимического генерирования [11] при потенциале первой полярографической волны зарегистрированы спектры ЭПР этих радикалов. Из-за обширной сопряженной π -электронной системы и взаимодействия неспаренного электрона со всеми парамагнитными ядрами спектр содержит богатую сверхтонкую структуру (рис. 2, *a*) и даже при очень сильном разбавлении (10^{-5} моль.л $^{-1}$)

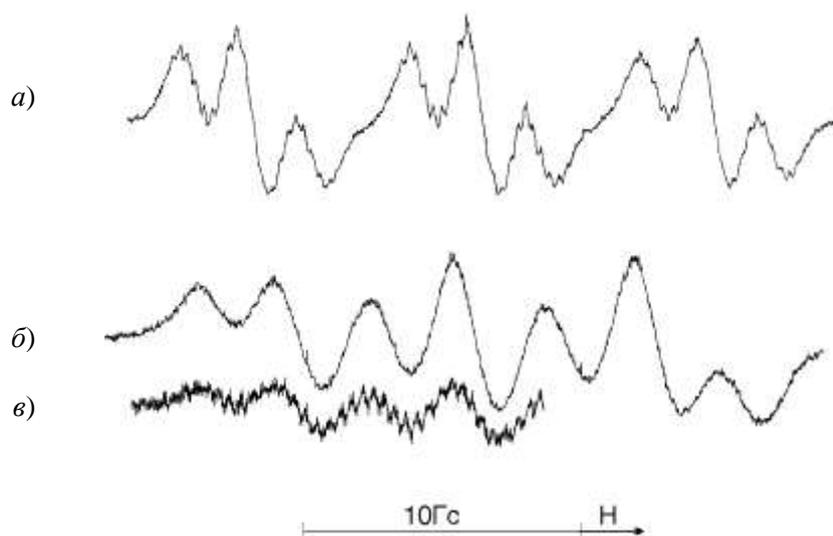


Рис. 2. Спектры ЭПР анион-радикалов, образующихся в процессе электрохимического генерирования: *a* – при потенциале первой полярографической волны соединения **1** и при потенциале третьей полярографической волны соединения **2b**; *b* – при потенциале первой полярографической волны соединения **3a** и при потенциале второй полярографической волны соединения **2a**; *v* – дополнительное расщепление сигналов спектра *b* при уменьшении амплитуды модуляции

удается определить лишь две константы сверхтонкого взаимодействия, а именно с ядром азота нитрогруппы и двумя почти эквивалентными протонами ($a_{N, NO_2} = 8.45$ Гс, $a_H \cong a_H = 2.0$ Гс). Если электровосстановление проводить до второй стадии, то при обратном окислении на циклической вольтамперной кривой кроме пика окисления первичного продукта восстановления регистрируются новые продукты, окисляющиеся при потенциалах -0.75 , -0.30 , -0.05 В и при положительном потенциале

+0.15 В (рис. 1). При повторной развертке потенциала регистрируется новый пик восстановления при -0.83 В. По аналогии с ранее изученными производными нитробензола [12, 13] можно предположить, что редокс-система $-0.83 / -0.75$ В соответствует нитрозопродукту, который возникает в результате окисления образовавшегося при первичном восстановлении гидроксилamina, однако спектры ЭПР 3-нитрозохинолинового строения зарегистрировать не удалось. Если электрохимическое восстановление проводить до третьей волны (-2.6 В), то на анодной ветви сохраняются пики окисления, зарегистрированные при восстановлении до первой волны; лишь уменьшается высота пика окисления первичного продукта, возрастает интенсивность пика при потенциале -0.05 В, а в положительной области потенциалов образуется новый продукт, окисляющийся при потенциале $+1.50$ В (рис. 1).

Соли 3-нитрохинолиния 2a,b электрохимически восстанавливаются гораздо сложнее. Так, перхлорат 2,3,4-замещенного N-метилхинолиния **2a** в интервале потенциалов от 0 до -2.8 В восстанавливается с образованием трех полярографических волн, а N-незамещенный аналог **2b** образует пять полярографических волн различной высоты и степени обратимости.

Первая волна восстановления соединения **2a** при -0.62 В не достигает одноэлектронного уровня и необратима. Вторая волна при потенциале -1.22 В также не достигает одноэлектронного уровня, однако перенос электрона на этой стадии четко обратим. Третья волна, регистрируемая при потенциале -1.70 В (по высоте она соответствует переносу одного электрона), необратима. Если развертку потенциала проводить в интервале от 0 до -0.75 В, первая стадия восстановления необратима, однако если развертку задержать при потенциале первой волны (-0.75 В), то в реакции образуется продукт, окисляющийся при -0.53 В (рис. 3). Кроме того, на анодной ветви цикла в положительной области потенциалов образуются три новых пика окисления при $+0.80$, $+1.20$ и $+1.55$ В. Если при электровосстановлении развертку цикла продолжить до потенциала второй полярографической волны или задержать при потенциале первой стадии восстановления, то на анодной ветви проявляются два пика окисления, соответствующие обратимому окислению второй стадии восстановления и продукту, окисляющемуся при -0.53 В. В положительной области потенциалов наблюдается изменение соотношения высот пиков окисления при $+0.80$ и $+1.20$ В, т. е. возрастает интенсивность пика при 1.20 В. Если восстановление проводить до третьей стадии, то уменьшается пик обратимого окисления второй волны, увеличивается пик окисления продукта при -0.53 В, появляется новый пик окисления при $+0.70$ В и исчезают продукты, окисляющиеся при потенциалах $+0.80$ и $+1.20$ В (рис. 3). Методом ЭПР в процессе электрохимического генерирования для **2a** при потенциале первой волны зарегистрированы спектры ЭПР малостабильного свободного радикала (общая длина спектра 35 Гс). Константы сверхтонкой структуры определить не удалось из-за сильного перекрытия сигналов и близких по значению величин констант. При потенциале второй полярографической волны зарегистрированы сигналы ЭПР достаточно стабильного свободного радикала (рис. 2, б, в), однако и в этом случае из-за сильного перекрытия сигналов выделены и определены только две

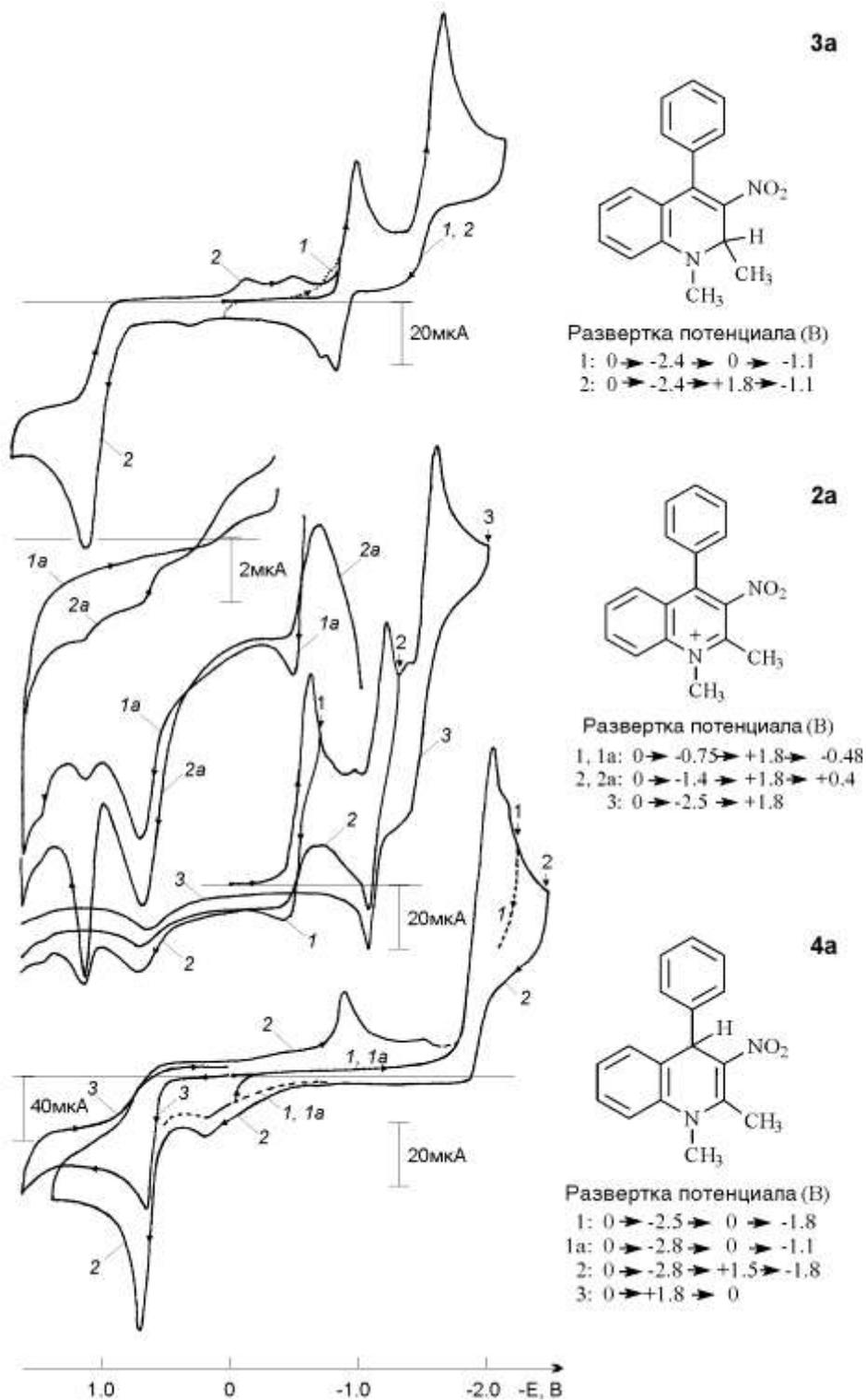


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые электрохимического восстановления и окисления в ацетонитриле: N-метил-1,2-дигидрохинолина **3a**, катиона N-метилхинолиния **2a**, N-метил-1,4-дигидрохинолина **4a**

наибольшие константы сверхтонкой структуры, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с атомом азота нитрогруппы (6.6 Гс) и двумя эквивалентными протонами (3.0 Гс). Распределение спиновой плотности в этом радикале значительно отличается от таковой в анион-радикале 3-нитрохинолина **5**.

N-Незамещенный катион хинолина **2b** образует полярографические волны при потенциалах -0.37 (перенос 0.5 электронов), -0.72 В (0.5 электронов), -1.25 В (0.9 электронов), -1.72 (1.5 электронов) и слаборазделенные волны при потенциалах -2.20 и -2.44 В (суммарная высота соответствует переносу 2.5 электронов). На циклических вольтамперных кривых обратимый перенос электрона наблюдается лишь для третьей волны восстановления, которая, также как и последующие, практически совпадает со значениями потенциалов электровосстановления соединения **1**. На циклических вольтамперных кривых первые две волны необратимы, третья обратима, последующие – необратимы (рис. 1). Однако уже при восстановлении до первой полярографической волны в области положительных потенциалов образуются два пика окисления – при $+1.60$ В и широкий при $+1.0$ В. При развертке потенциалов до последующих волн восстановления широкий пик постепенно сдвигается в сторону более положительных значений. Если во втором цикле развертку потенциала проводить только в положительной части, то вместо одного широкого пика наблюдаются два пика окисления при $+0.85$ и $+1.33$ В. В процессе электрохимического генерирования при потенциале -1.3 В зарегистрирован спектр ЭПР анион-радикалов, по общему виду и значениям двух выделенных констант сверхтонкой структуры совпадающий со спектром ЭПР анион-радикала 3-нитрохинолина **5** (рис. 2).

3-Нитрозамещенные 1,2-дигидрохинолины 3a,c восстанавливаются с образованием двух полярографических волн. Замена метильной группы у атома азота на этильную практически не влияет на процесс электровосстановления (табл.). Первая стадия восстановления соединений **3a,c** одноэлектронна, обратима и приводит к образованию первичных анион-радикалов. Вторая стадия соответствует необратимому переносу 1.4 электронов. При обратной развертке потенциала в отрицательной области потенциалов регистрируется новая редокс-система $E_{\text{вос}}/E_{\text{ок}} = -0.94/-0.88$ В, а в положительной области потенциалов – пик окисления исходного вещества при потенциале $+1.15$ В и слабо выраженный пик при $+0.27$ В (рис. 3). Спектры ЭПР, зарегистрированные в процессе электрохимического генерирования радикалов при потенциале -1.2 В (рис. 2), содержат ряд констант сверхтонкой структуры, из которых определены только две. Одна ($a_N = 6.6$ Гс) обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с атомом азота нитрогруппы, а вторая – взаимодействием неспаренного электрона с двумя протонами ($a_H \cong a_H = 3.0$ Гс). По соотношению интенсивностей сигналов в трех основных группах и распределению сигналов дополнительного расщепления видно, что эти протоны не полностью эквивалентны и значения констант несколько различаются. Однако установление точных значений и отнесение констант a_H к определенным положениям в молекуле затруднено. Можно лишь предположить, что это могут быть протоны в

Потенциалы полуволи ($E_{1/2}$, В отн. насыщенного каломельного электрода) и числа электронов (n) полярографического восстановления на ртутном капаящем электроде и потенциалы пиков электрохимического окисления ($E_{ок}$, В отн. насыщенного каломельного электрода) на стационарном стеклографитовом электроде соединений 1–4 в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 моль·л⁻¹ (C₄H₉)₄NPF₆)

Соединение	Восстановление										$E_{ок}$, В
	1-я волна		2-я волна		3-я волна		4-я волна		5-я волна		
	$-E_{1/2}$, В	n									
1	1.25	1.0	1.75	2.2	2.32	2.2					
2a	0.62	0.7	1.22	0.7	1.70	2.0					
2b	0.37	0.5	0.72	0.5	1.25	1.0	1.72	1.7	2.20	0.6	
									2.44	1.9	
3a	1.12	1.0	1.83	1.4							1.15
3c	1.13	1.0	1.85	1.4							1.13
4a	2.17	0.7									0.80
	2.37	0.3									
4b	1.47	0.8	2.25	0.8							1.37
			2.45	0.8							

двух из положений 5, 7 и 8 дигидрохинолинового цикла или же протоны в *орто*-положениях (к гетероциклу) фенильного заместителя, поскольку в анион-радикалах хинолина наибольшая плотность неспаренного электрона концентрируется именно в положении 4 [14]. Отнесение же константы a_N к атому азота в нитрогруппе сделано на основании данных о распределении спиновой плотности в анион-радикалах 3- и 3,5-нитрозамещенных 1,2-дигидропиридинов [15, 16].

Своеобразно протекает электрохимическое восстановление **производных 3-нитро-1,4-дигидрохинолина 4a,b**. N-Метилзамещенный 3-нитро-1,4-дигидрохинолин **4a** полярографически восстанавливается с образованием двух близко лежащих волн при весьма отрицательных значениях потенциалов (-2.17 и -2.37 В) с общей высотой, соответствующей переносу одного электрона. На циклической вольтамперной кривой наблюдается слабый пик обратимого окисления образовавшегося продукта при потенциале -2.05 В, а в области положительных потенциалов регистрируются слабый пик окисления продукта при $+0.17$ В и четкий пик окисления исходного 1,4-дигидрохинолина **4a** при потенциале $+0.80$ В. При повторной развертке потенциала регистрируются два новых пика восстановления при -0.95 и -1.58 В. При электрохимическом восстановлении N-незамещенного 3-нитро-1,4-дигидрохинолина **4b** образуются три полярографические волны ($E_{1/2} = -1.47, -2.25$ и -2.45 В). По высоте первая соответствует переносу 0.8 электронов на молекулу, вторая и третья частично сливаются, суммарная их высота соответствует переносу 1.6 электрона. При обратной развертке потенциала на циклической вольтамперной кривой не регистрируется обратимость переноса электронов на какой-либо стадии электровосстановления, однако образуются новые пики окисления при -0.42 и -0.20 В. Продолжая развертку потенциала в область положительных значений до $+1.8$ В, получаем пик необратимого электрохимического окисления исходного вещества **4b** при потенциале $+1.32$ В. При повторной развертке потенциала регистрируются новые пики восстановления при $-0.25, -0.60$ и -1.20 В.

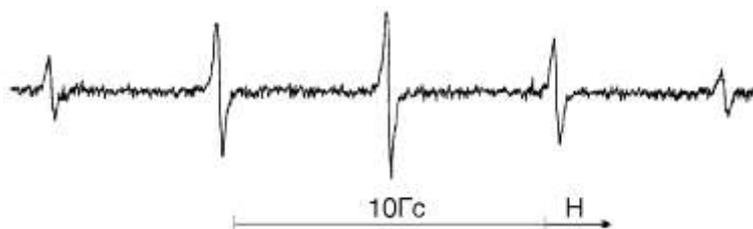
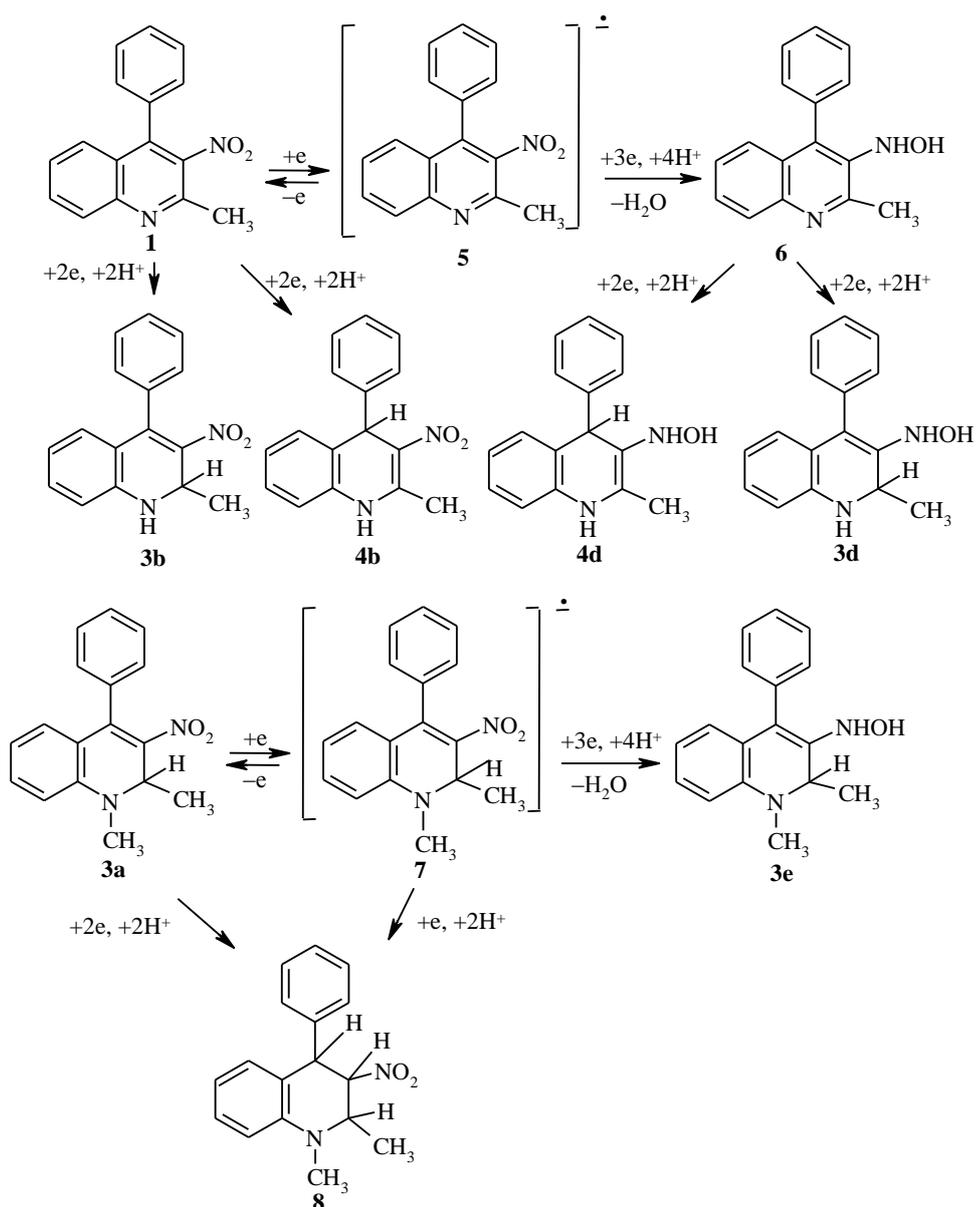


Рис. 4. Спектр ЭПР свободных радикалов, образующихся в процессе электрохимического генерирования соединения **4a** при потенциале $-2,2$ В

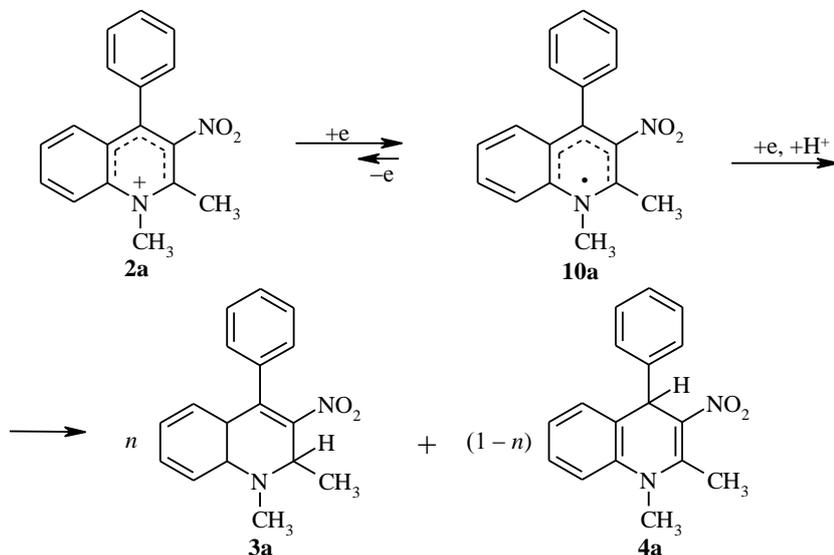
Несмотря на то, что в процессе электровосстановления **4a,b** не обнаружены обратимые редокс-системы образования анион-радикалов исходного соединения, была предпринята попытка электрохимического генерирования и регистрации спектров ЭПР свободнорадикальных частиц в диапазоне потенциалов от -2.0 до -2.5 В, и при -2.2 В для обоих соединений детектированы малоинтенсивные сигналы ЭПР очень короткоживущего радикала. Спектр состоит из пяти узких линий с одной константой сверхтонкой структуры 5.71 Гс для **4a** (рис. 4) и 5.63 Гс для **4b**. Соотношение интенсивностей сигналов ЭПР $1:2:3:2:1$ указывает на то, что эти спектры обусловлены взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота в молекуле. Интенсивность сигналов уменьшается при повторной записи спектра или изменении потенциала генерирования. Однозначно приписать спектр свободному радикалу определенного строения не удалось.

Из экспериментальных данных следует, что только 3-нитрохинолин **1** и 3-нитро-1,2-дигидрохинолины **3a,c** на первой одноэлектронной обратимой стадии электрохимического восстановления образуют достаточно стабильные первичные продукты – анион-радикалы исходных соединений **5** и **7** соответственно, причем атака электрона протекает по нитрогруппе. Дальнейшее восстановление этих соединений также в основном вызвано постадийным электровосстановлением нитрогруппы до гидроксил-аминовой (соединения **6** и **3e**), так как на циклических вольтамперных кривых не обнаружены в достаточном количестве продукты, свидетельствующие о восстановлении хинолинового или 1,2-дигидрохинолинового цикла. Однако, учитывая тот факт, что общая высота второй и третьей волн восстановления соединения **1** превышает $3e$ -уровень (дальнейшее восстановление нитрогруппы до гидроксил-аминовой), можно предположить, что часть молекул параллельно восстанавливается по гетероциклу. В случае 3-нитрохинолина **1** возможно образование соединений 1,2- (соединения **3b, 3d**) и 1,4-дигидрохинолинового строения (соединения **4b, 4d**), а в случае восстановления 1,2-дигидрохинолинов **3a,b** параллельно могут образоваться тетрагидрохинолины **8**. Электровосстановление хинолинового цикла протекает при весьма отрицательных потенциалах [9], поэтому возможно, что основная часть молекул восстанавливается по нитрогруппе до гидроксил-аминового соединения и лишь потом восстанавливается гетероцикл, а часть молекул, подступивших к электроду в результате диффузии, может восстанавливаться по гетероциклу без предварительного восстановления нитрогруппы.



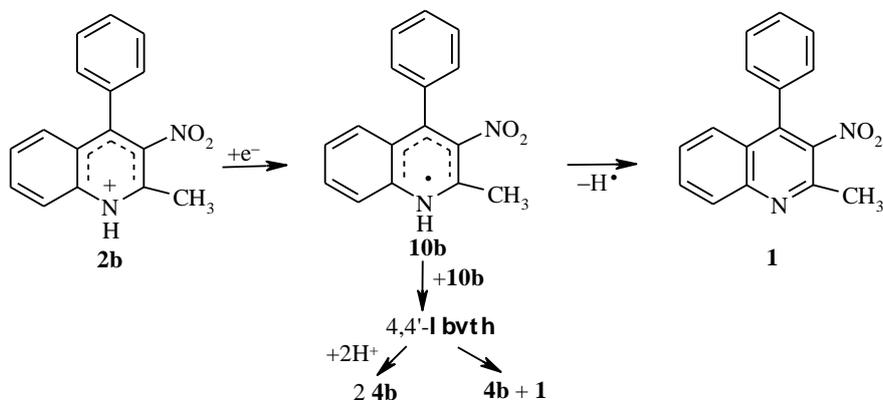
Катионы 3-нитрохинолиния **2a,b** восстанавливаются значительно легче. Потенциал первой волны восстановления N-незамещенного производного **2b** сдвинут в положительную область на 900 мВ по сравнению с соответствующим хинолином **1**, а N-замещенный катион **2a** восстанавливается на 800 мВ легче по сравнению с 1,2-дигидрохинолином **3a**. В катионах хинолиния в первую очередь восстанавливается хинолиновая часть молекулы. Присоединение первого электрона приводит к образованию малостабильного нейтрального радикала **10**, который, по аналогии с пиридинильными радикалами [17, 18], может либо восстанавливаться дальше, либо отщеплять атом водорода и образовывать молекулу соответствующего хинолина, либо димеризоваться [19, 20]. Мы полагаем, что свободный радикал соединения **2a** восстанавливается дальше, претерпевает химические превращения и в результате образуется

1,2-дигидрохиолин **3a**, который тут же восстанавливается по нитрогруппе, так как потенциал первой волны восстановления 1,2-дигидрохиолина **3a** на 100 мВ положительнее, чем потенциал второй стадии восстановления **2a**:



Потенциалы дальнейшего восстановления и спектры ЭПР электрохимически генерированных анион-радикалов соответствующего 1,2-дигидрохиолина **7**, а также четкие пики окисления в области положительных значений циклической вольтамперограммы, совпадающие по значениям с потенциалами окисления 1,2-дигидро- и 1,4-дигидрохиолинов **3a** и **4a** соответственно, подтверждают такой вывод. Отметим, что скорость образования продукта, гидрированного в положении 4, выше скорости образования 1,2-дигидрохиолина, что наблюдается и при химическом восстановлении **2a** боргидридом натрия [4].

В результате восстановления свободного хинолильного радикала **10b** соединения **2b** образуется хинолин **1**, строение которого подтверждают спектры ЭПР анион-радикала **5** и потенциалы восстановления.



Анализ пиков, образующихся в положительной части анодной ветви вольтамперограммы, указывает на то, что часть нейтральных хинолильных радикалов **10b** может димеризоваться, а потом образовывать дигидрохинолиновую структуру. Косвенным подтверждением такого вывода является появление сине-зеленой окраски на поверхности катода, а также вокруг металлического натрия при химическом восстановлении хинолина **1**. В качестве конечного продукта при химическом восстановлении **1** выделен 3-нитро-1,4-дигидрохинолин **4b**, что указывает на предпочтительную димеризацию в положении 4 хинолинового цикла и согласуется с результатами для производных пиридина [20, 21].

Уже отмечалось своеобразие электрохимического восстановления 3-нитрозамещенных производных 1,4-дигидрохинолина **4a** и **4b**. В отличие от рассмотренных выше соединений, они не восстанавливаются по нитрогруппе. Для **4a** две слаборазделимые необратимые полярографические волны при отрицательных потенциалах выше -2.0 В могут быть обусловлены 2e-восстановлением двойной связи в пиридиновой части молекулы и образованием тетрагидрохинолина (однако сумма высот обеих волн не соответствует переносу двух электронов) либо параллельным 1e-восстановлением хинолинового кольца и нитрогруппы до анион-радикала, который далее может претерпевать различные химические превращения. N-Незамещенное производное 3-нитро-1,4-дигидрохинолина **4b** при электровосстановлении дает еще волну при более положительном потенциале (-1.4 В) в районе возможного восстановления нитрогруппы, однако отсутствие обратимости волны и схожесть спектров ЭПР, зарегистрированных при потенциале второй волны восстановления, с таковыми для N-замещенного представителя **4a** указывают на то, что и в этом случае электровосстановление не затрагивает нитрогруппу. Для аналогичных N-незамещенных 3-нитропроизводных 1,4-дигидропиридина ($R^2 = H, CH_3$; $R^5 = COOAlk$; $R^6 = CH_3$) при электрохимическом восстановлении первая необратимая волна восстановления наблюдалась в интервале от -1.2 до -1.4 В, но в этом же интервале потенциалов восстанавливались и соответствующие N-замещенные 3-нитропроизводные 1,4-дигидропиридина [22]. При более отрицательном потенциале (около -2.0 В) регистрировалась обратимая волна восстановления, при потенциале которой детектированы свободные радикалы ароматического строения [22]. Можно предположить, что первая волна восстановления N-незамещенного соединения **4b** обусловлена восстановлением протона у атома азота и образованием аниона 1,4-дигидрохинолина, который далее восстанавливается по гетероциклу.

Гидрированные хинолины **3** и **4** кроме электрохимического восстановления участвуют в процессе электрохимического окисления. Как 1,2-, так и 1,4-дигидрохинолины в интервале потенциалов от 0 до 1.8 В на стационарном стеклографитовом электроде окисляются в одной стадии (табл.). При обратной развертке потенциала не обнаружены пики, свидетельствующие об обратимости процесса. Электроокисление 2-метил-3-нитро-2-метил-4-фенил-1,4-дигидрохинолина **4b** затруднено по сравнению с некоторыми известными 3-нитрозамещенными производными 1,4-дигидропиридина [23], а именно – потенциал

электроокисления сдвинут в положительную область на 500 мВ по сравнению с 5-карбэтокси-2,6-диметил-3-нитро-4-фенил-1,4-дигидропиридином, и на 750 мВ – по сравнению с аналогичным 1,4-дигидропиридином, содержащим в положении 5 группу COCH_3 . Сравнивая значения потенциалов электроокисления, видим, что для N-замещенных производных 1,2- и 1,4-дигидрохиолина характерна противоположная последовательность потенциалов окисления, чем для производных дигидропиридина ($\text{R}^2 = \text{R}^6 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{COOC}_2\text{H}_5$) [24], т.е. 1,2-дигидрохиолины **3** окисляются труднее, чем 1,4-дигидрохиолин **4a** (разность потенциалов 350 мВ). Соответствие с дигидропиридинами проявляется при сравнении потенциалов окисления незамещенного и метилзамещенного у атома азота 1,4-дигидропроизводных **4a** и **4b**: N-замещенное соединение окисляется легче, чем соответствующий N-незамещенный аналог, однако, если разница потенциалов для дигидропроизводных пиридина составляет около 100 мВ [24], то сдвиг потенциала окисления в положительную область N-незамещенного 1,4-дигидрохиолина **4b** по сравнению с N-замещенным 1,4-дигидрохиолином **4a** достигает 570 мВ, следовательно, **4a** окисляется легче 1,2-дигидрохиолинов **3a,c**; в этом еще одна особенность электрохимического поведения 3-нитропроизводных 1,4-дигидрохиолина. Пока отсутствуют экспериментальные данные о структурных особенностях (например, рентгеноструктурных характеристиках), которые помогли бы выяснить причины столь своеобразного поведения 3-нитропроизводных 1,4-дигидрохиолина.

В процессе электрохимического окисления соединений **3** и **4** на циклических вольтамперных кривых при обратной развертке в отрицательной области потенциалов регистрируются пики восстановления образовавшихся продуктов. Для 1,2-дигидрохиолинов **3** детектируются пики при потенциалах -0.2 и -0.6 В. Последний из них соответствует потенциалу электровосстановления катиона хиолина **2a**, что согласуется с результатами, полученными при электроокислении 1,2-дигидропиридинов [24]. Для 1,4-дигидрохиолина **4b** также регистрируются пики восстановления в области отрицательных значений потенциалов, соответствующие пикам восстановления протонированного хиолина **2b**. Однако при окислении N-замещенного 3-нитро-1,4-дигидрохиолина **4a** образуется продукт, потенциал восстановления которого на 520 мВ сдвинут в область более отрицательных значений по сравнению с потенциалом восстановления катиона хиолина **2a** и совпадает с потенциалом восстановления продукта, регистрируемого после электровосстановления 1,2-дигидрохиолина **3a** до потенциала второй полярографической волны. Слабый пик восстановления при этом потенциале обнаружен и при восстановлении катиона хиолина **2a** (рис. 3). Природа этого соединения не установлена. Можно лишь предположить, что им может быть продукт димерного строения, как это обнаружено для соединений с пиридиновым циклом [20, 25].

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что 2,4-замещенный 3-нитрохиолин и его катион в электрохимическом процессе как при восстановлении, так и при окислении продуктов

восстановления подчиняется общим закономерностям, установленным для поведения соответствующих соединений с пиридиновым циклом. 3-Нитрохинолин **1** и 3-нитро-1,2-дигидрохинолины **3a,c** восстанавливаются в первую очередь по нитрогруппе и лишь потом затрагивается гетероцикл. Число полярографических волн, обратимость переноса электрона, число электронов на отдельных стадиях и образование достаточно стабильных анион-радикалов нитроароматического строения 3-нитро-1,2-дигидрохинолинов и 3-нитро-1,2-дигидропиридинов совпадает. В катионах хинолиния **2a,b** первичное восстановление идет по гетероциклу. Нитрогруппа как заместитель с выраженными электроноакцепторными свойствами участвует в процессе электровосстановления параллельно с гетероциклом. В зависимости от того, которая часть молекулы или промежуточного продукта обладает более высоким сродством к электрону, происходит восстановление либо нитрогруппы, либо гетероцикла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2-метил-3-нитро-4-фенилхинолина **1**, его хинолиниевых солей **2a,b** и гидрированных производных **3a,c** и **4a,b** проводили по методикам, представленным в работах [4,5]. Электрохимическое исследование соединений **1-4** ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль.л⁻¹) проводили в ацетонитриле [26] на полярографе PAR-170 с использованием трехэлектродной ячейки. Фоновый электролит 0.1 моль.л⁻¹ гексафторфосфата тетрабутиламмония, электрод сравнения – водный насыщенный каломельный электрод с переходным мостиком для работы в неводных растворителях. Полярограммы регистрировали на ртутном каплющем электроде с принудительным отрывом капли ($t = 0.5$ с, $m = 0.90$ мг.с⁻¹). Для получения циклических вольтамперных кривых использовали стационарный стеклографитовый электрод, скорость развертки потенциала 50 мВ.с⁻¹.

Свободные радикалы генерировали в стационарном режиме с использованием трехэлектродной схемы на поверхности платинового электрода в ячейке, помещенной в цилиндрическом резонаторе типа ТМ₁₁₀ спектрометра ЭПП SE/X 2547 по предложенной нами методике [11]. Для электрохимического генерирования свободных радикалов использовали $5 \cdot 10^{-4}$ – 10^{-3} моль.л⁻¹ растворы соединений **1-4** в ацетонитриле, электролит – 0.1 моль.л⁻¹ гексафторфосфат тетрабутиламмония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kikugawa, H. Kuramoto, I. Saito, S. Jamada. *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 1914 (1973).
2. R. M. I. Roberts, D. Ostovic, M. M. Kreevoy, *J. Org. Chem.*, **48**, 2053 (1983).
3. G. A. Dauphinee, T. P. Forrest, *Canad. J. Chem.*, **56**, 632 (1978).
4. Б. А. Виганте, Я. Я. Озол, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1680 (1991).
5. Б. А. Виганте, Я. Я. Озол, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1696 (1989).
6. D. J. Casimir, L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, 783 (1950).
7. А. Г. Стромберг, Т. М. Маркачева, *ЖФХ*, 57 (1954).
8. M. Maturova, V. Preininger, F. Šantavy, *Abhandl. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Geol. Biol.*, **1**, 85 (1964).
9. T. Fujinaga, K. Izutsu, K. Takaoka, *J. Electroanal. Chem.*, **12**, 203 (1966).
10. Т. А. Михайлова, Н. И. Кудряшова, Н. В. Хромов-Борисов, *ЖОХ*, **39**, 26 (1969).
11. Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, *Электрохимия*, **31**, 1100 (1995).
12. W. Kemula, Z. Kublik, *Roczn. Chem.*, **32**, 941 (1958).
13. Л. Баумане, Р. Гавар, Я. Страдынь, Г. Дубур, *ХГС*, 219 (1997).

14. L. Lunazzi, A. Mangini, G. F. Pedulli, F. Taddei, *J. Chem. Soc. B*, 163 (1970).
15. Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Б. Виганте, Г. Дубурс, *ХГС*, 1222 (1996).
16. Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Б. Виганте, Г. Дубурс, *ХГС*, 212 (1997).
17. S. Kubota, Y. Ikegami, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2739 (1978).
18. Р. А. Гавар, Л. Х. Баумане, Я. П. Страдынь, В. К. Лусис, Г. Я. Дубур, Д. Х. Муценице, *ХГС*, 708 (1986).
19. P. J. Elving, M. S. Spritzer, *Talanta*, **12**, 1243 (1965).
20. J. Hermolin, M. Levin, Y. Ikegami, M. Sawayanagi, E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4795 (1981).
21. К. Акиyама, S. Тегo-Kubota, Y. Ikegami, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3601 (1983).
22. Я. Страдынь, Р. Гаварс, Л. Баумане, Б. Виганте, Г. Дубурс, *ХГС*, 355 (1995).
23. Я. Озолс, Б. Виганте, Л. Баумане, А. Мишнеv, И. Туровскис, Г. Дубурс, Я. Страдынь, *ХГС*, 1372 (1998).
24. J. Ogle, J. Stradins, L. Baumanе, *Electrochem. Acta*, **39**, 73 (1993).
25. J. N. Burnett, A. L. Underwood, *Biochemistry* **30**, 1154 (1965).
26. R. D. Clark, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, **41**, 636 (1976).

Латвийский институт органического
синтеза, Рига LV-1006
e-mail: lbaumane@osi.lv

Поступило в редакцию 02.01.2001