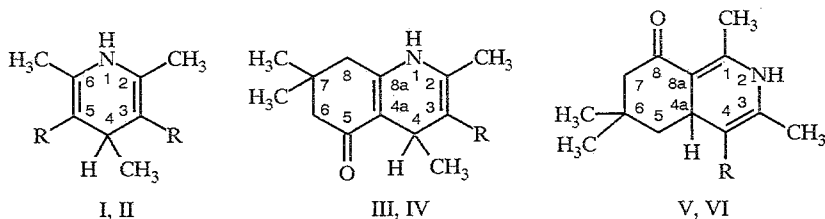


Р. Гаварс, Л. Баумане, Я. Страдынь, Б. Виганте,
Я. Озол, Г. Дубурс

СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕКСАГИДРОХИНОЛОНОВ И ГЕКСАГИДРОИЗОХИНОЛОНОВ

В ходе электрохимического восстановления 3,5-диэтоксикарбонил- и 3,5-ди-ацетил-2,6-диметил-1,4-дигидропиридина, а также гексагидрохинолона-5 и гексагидроизохинолона-8, содержащих фрагмент этих дигидропиридинов, методом ЭПР обнаружено образование свободных радикалов только в случае наиболее легко восстанавливаемых гексагидроизохинолонов-8. Определена сверхтонкая структура спектров ЭПР этих радикалов, свидетельствующая об образовании 4,5-дигидропиридинового фрагмента.

При электрохимическом восстановлении производных дигидропиридина в ряде случаев методом ЭПР зарегистрированы свободные радикалы [1—12]. Таким путем получены радикалы соединений, реакционным центром восстановления которых служит нитрогруппа нитрофенильного заместителя в дигидропиридиновом цикле [1—5, 10, 11]. Поскольку неспаренный электрон в этих радикалах локализован в системе π -электронов только нитрофенильного фрагмента, то по их спектрам ЭПР трудно получить сведения, характеризующие дигидропиридиновый цикл. В случае дигидропиридинов, реакционный центр которых сопряжен в системе π -электронов дигидропиридинового цикла (дивиниланильной системы), свободные радикалы получены при электрохимическом восстановлении только нитрозамещенных соединений [6—9, 12]. В настоящей работе предпринята попытка путем электрохимического генерирования [13, 14] получить и зарегистрировать свободные радикалы 1,4-дигидропиридинов, реакционным центром первичного электрохимического восстановления которых является этоксикарбонил или ацетилгруппа. Объектами исследований являлись 1,4-дигидропиридины I, II, гексагидрохинолоны-5 III, IV и гексагидроизохинолоны-8 V, VI, содержащие 1,4-дигидропиридиновый фрагмент в молекуле.



I, III, V R = COOC₂H₅; II, IV, VI R = COCH₃

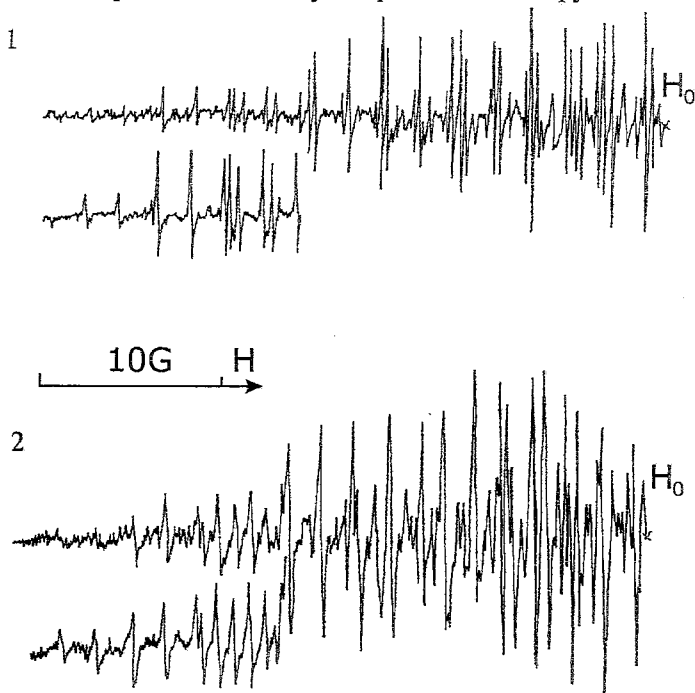
Первичное электрохимическое восстановление соединений I—VI происходит при высоких потенциалах (от -1,6 до -2,4 В), при которых ход дальнейшего восстановления соединений полярографически слабо выражен. Например, на полярограмме 3,5-диэтоксикарбонилзамещенного 1,4-дигидропиридина I отчетливо проявляется только одна волна восстановления с потенциалом полуволны -2,42 В и частичной обратимостью процесса. Для остальных соединений обнаружено несколько стадий восстановления с различным числом электронов и различной степенью обратимости. Возможно, что на первой стадии восстановления всех соединений могут образоваться свободные анион-радикалы, однако только для соединений I и

V наблюдаются следы обратимости процесса, происходящего при потенциалах первой полярографической волны. На основе полярографических данных невозможно однозначно предсказать возникновение свободных анион-радикалов, достаточно стабильных для их регистрации, тем более изучения методом ЭПР. Поэтому для решения вопроса об образовании свободных радикалов в процессе электрохимического восстановления изучаемых соединений использован метод их электрохимического генерирования с одновременной регистрацией спектров ЭПР [13, 14].

Для соединений I и II в интервале потенциалов генерирования от 0 до $-3,6$ В относительно платинового электрода отсчета в диметилформамиде образование каких-либо свободных радикалов методом ЭПР не обнаружено. При электрохимическом восстановлении гексагидрохинолонов-5 (III, IV), содержащих 1,4-дигидропиридиновый фрагмент, свободные радикалы выявлены при потенциале $-2,5$ В, однако их стационарная концентрация была недостаточна для расшифровки сверхтонкой структуры спектров ЭПР, характеризующей строение этих радикалов.

В ходе электрохимического восстановления гексагидроизохинолонов-8 V и VI образование свободных радикалов обнаружено при потенциале генерирования $-3,0$ В относительно платинового электрода. Накопление радикалов происходит лишь при потенциале, на 1В более отрицательном, чем потенциал первой стадии восстановления, где должны образоваться первичные анион-радикалы Va, VIa исходных молекул V, VI. Однако такие радикалы не зарегистрированы ни при потенциале первой полярографической волны, ни при более высоких отрицательных значениях потенциалов генерирования.

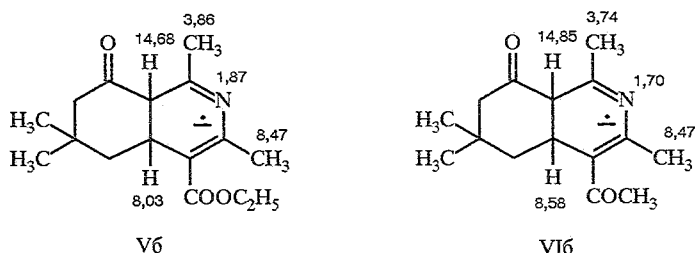
Полученные радикалы по стабильности сравнимы с изученными ранее 4-нитрозамещенными аналогами [12], их спектры ЭПР содержат богатую, достаточно разрешенную сверхтонкую структуру (рисунок), обусловленную взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома азота, двумя неэквивалентными протонами и двумя различными группами из трех



Низкопольная половина спектров ЭПР электрохимически генерированных свободных радикалов в диметилформамиде на фоне $0,1$ моль·л⁻¹ гексафторфосфата тетрабутиламмония:

1 — соединение V; 2 — соединение VI

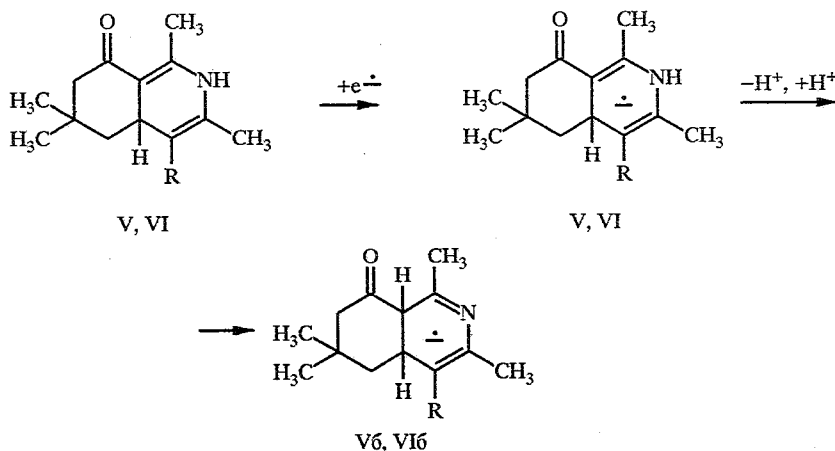
эквивалентных протонов. Строение свободных радикалов 4-этоксикарбонил-V6 и 4-ацетилгексагидроизохинолонов-8 VI6 и отнесение отдельных констант сверхтонкой структуры можно представить в следующем виде:



Приведенные численные значения констант сверхтонкой структуры для протонов метильных групп и ядра атома азота у системы π -электронов свидетельствуют о том, что замена в молекуле этокси группы на ацетиловую мало влияет на распределение неспаренного электрона по сопряженной системе в анион-радикалах. Весьма близкие значения соответствующих констант сверхтонкой структуры были зарегистрированы и для 4-нитрозамещенного гексагидроизохинолона-8 [12]. Следовательно, заместитель R слабо влияет на распределение неспаренного электрона по сопряженной системе π -электронов.

Обращают на себя внимание относительно высокие значения констант сверхтонкой структуры, обусловленные взаимодействием неспаренного электрона с протонами насыщенной связи дигидропиридинового цикла, которые приблизительно на порядок выше, чем для соответствующих нитрозамещенных аналогов [12]. Так как электроакцепторное влияние заместителя R на распределение неспаренного электрона выражено слабо, следует считать, что различия в значениях констант свидетельствуют о существенно измененном стерическом строении всей молекулы, в том числе направлений связей рассматриваемых протонов относительно неспаренного электрона исследуемых радикалов по сравнению с нитроаналогами.

Мы полагаем, что зарегистрированные радикалы образуются в результате изомеризации 1,4-дигидропиридинового фрагмента в первичном анион-радикале Va, VIa исследуемой молекулы в 4,5-дигидропиридиновый фрагмент V6, VI6. Не учитывая сопряжения с побочными химическими реакциями иного рода, образование свободных радикалов V6 и VI6 в основном можно представить следующей схемой:



Потенциалы полярографических полуволи относительно водного насыщенного каломельного электрода, относительное число (n) и обратимость (+) переноса электронов на отдельных стадиях электрохимического восстановления (скорость развертки потенциала $100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, фон — $0,1 \text{ М } (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_6$)

Соединение	$-E_{1/2}$			
	1-я волна	2-я волна	3-я волна	4-я волна
I	2,42 (1,5; +/-)*			
II	2,03 (0,7; -)	2,17 (0,3; -)	2,50 (0,6; -)	
III	2,22 (0,6; -)	2,76 (1,9; -)		
IV	2,08 (0,9; -)	2,38 (1,7; +/-)		
V	1,60 (0,3; +/-)	2,13 (1,0; +/-)	2,42 (0,2; +/-)	
VI	2,01 (0,4; -)	2,08 (0,3; -)	2,16 (0,2; +/-)	2,50 (0,8; +/-)

* В скобках — значения n и обратимость реакции.

С одной стороны, для изомеризации первичных анион-радикалов Va, VIa в регистрируемые свободные радикалы Vб, VIб необходимо участие частиц, образующихся при более высоких потенциалах. С другой стороны, первичные анион-радикалы Va, VIa должны обладать достаточным временем жизни для участия в реакции изомеризации путем переноса протона через третью частицу. Сокращение времени жизни Vб, VIб и тем самым уменьшение вероятности изомеризации может быть обусловлено повышенным энергетическим возбуждением молекулы в состоянии анион-радикала. Этим, по-видимому, объяснимо и то, что для соединений I—IV, потенциалы первичного восстановления которых более высоки, чем для соединений V и VI, свободные радикалы не получены в концентрации, достаточной для исследования их методом ЭПР. И наоборот, в случае нитрозамещенных аналогов ($\text{R} = \text{NO}_2$) [12] соединений V, VI генерирование анион-радикалов не затруднено, поскольку первичное восстановление происходит при более низких потенциалах и энергия возбуждения понижена приблизительно на $20 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ по сравнению с соответствующими анион-радикалами гексагидроизохинолонов-8V, VI.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза соединений I—VI представлена в работе [15]. Электрохимическое восстановление исследуемых соединений ($C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и электрохимическое генерирование их ($C = 5 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) свободных радикалов проведено в безводном ДМФА, очищенном по методике [16]. Растворы содержали $10^{-1} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ гексафторфосфата тетрабутиламмония (перекристаллизованного и обезвоженного).

Классические полярограммы и циклические вольтамперные кривые получены на полярографе PAR-170 с использованием трехэлектродной ячейки. Катод — ртутный капаящий электрод с принудительным отрывом капли ($t = 0,5 \text{ с}$, $m = 0,90 \text{ мг}\cdot\text{с}^{-1}$), анод — платиновая проволока, электрод сравнения — водный насыщенный каломельный электрод, снабженный переходным мостиком для работы в неводном растворителе. Циклические вольтамперные кривые регистрировали на стеклографитовом электроде, скорость развертки циклов $0,1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$.

Свободнорадикальные частицы получены методом электрохимического генерирования [13, 14] в стационарном режиме по трехэлектродной схеме на поверхности платинового электрода в ячейке, помещенной в цилиндрическом резонаторе типа ТМ₁₁₀ спектрометра ЭПР SE/X 2547 (ОПП Радопан). Развертку магнитного поля калибровали по спектру ЭПР анион-радикалов нитробензола, электрохимически генерированных согласно методике, представленной в работе [17].

Исследования выполнены при поддержке Латвийского совета по науке (грант № 96.0700 и 96.0718).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Огле Я. В., Баумане Л. Х., Страдынь Я. П., Дубур Г. Я., Кадыш В. П., Гавар Р. А., Лусис В. К. // ХГС. — 1985. — № 8. — С. 1099.*
2. *Баумане Л. Х., Страдынь Я. П., Гавар Р. А., Гаухман А. П., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1494.*
3. *Баумане Л. Х., Страдынь Я. П., Гавар Р. А., Чекавичус Б. С., Дубур Г. Я. // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 481.*
4. *Vahtane L., Stradins J., Gavars R., Duburs G. // Electrochim. acta. — 1992. — Vol. 37. — P. 2599.*
5. *Страдынь Я., Баумане Л., Гаварс Р., Чекавичус Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1992. — № 11. — С. 1498.*
6. *Страдынь Я., Баумане Л., Гаварс Р., Виганте Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1995. — № 3. — С. 355.*
7. *Страдынь Я., Баумане Л., Гаварс Р., Виганте Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1996. — № 7. — С. 936.*
8. *Страдынь Я., Гаварс Р., Баумане Л., Гаварс Р., Виганте Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1996. — № 9. — С. 1222.*
9. *Страдынь Я., Гавар Р., Баумане Л., Виганте Б., Дубур Г. // ХГС. — 1997. — № 2. — С. 212.*
10. *Баумане Л., Гавар Р., Страдынь Я., Дубур Г. // ХГС. — 1997. — № 2. — С. 219.*
11. *Страдынь Я., Гаварс Р., Баумане Л., Чекавичус Б., Дубурс Г. // ХГС. — 1998. — № 8. — С. 1103.*
12. *Гаварс Р., Баумане Л., Страдынь Я., Виганте Б., Озолс Я., Дубурс Г. // ХГС. — 1999. — № 4. — С. 510.*
13. *Гаварс Р. А., Страдынь Я. П., Баумане Л. Х. // Изв. АН ЛатвССР. — 1986. — № 2. — С. 73.*
14. *Страдынь Я., Гаварс Р., Баумане Л. // Электрохимия. — 1995. — Т. 31. — С. 1100.*
15. *Озолс Я., Виганте Б., Баумане Л., Мишнев А., Туровскис И., Дубурс Г., Страдынь Я. // ХГС. — 1998. — № 10. — С. 1372.*
16. *Каргин Ю. М., Кондранина В. З., Семахина Н. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1971. — № 2. — С. 278.*
17. *Piette L. H., Ludwig P., Adams R. N. // Anal. Chem. — 1962. — Vol. 34. — P. 467.*

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

Поступило в редакцию 05.10.98