

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 2,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БИС(4,5-ДИФЕНИЛИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)БЕНЗОЛА

© 2020 г. А. В. Долганов*, О. Ю. Ганц, С. Г. Кострюков, А. В. Баландина,
М. К. Пряничникова, А. Ш. Козлов, Ю. И. Люкшина, А. А. Ахматова,
В. О. Жирнова, А. Д. Юдина, А. С. Тимонина

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева,
ул. Большевистская 68, Саранск, 430005 Россия
e-mail: dolganov_sasha@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 декабря 2019 г.

После доработки 18 декабря 2019 г.

Принято к печати 22 декабря 2019 г.

В работе представлены данные по синтезу и изучению электрохимических свойств 2,5-дизамещенных производных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола. Подробно исследовано влияние функциональных заместителей на редокс-свойства. Электрохимическое восстановление хинонов до бирадикала протекает при положительных потенциалах и является результатом двух стадий одноэлектронного переноса, через стадию образования монорадикала. Установлена корреляция между восстановительными потенциалами и структурой солей.

Ключевые слова: бирадикалы, монорадикалы, циклическая вольтамперометрия, 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензол

DOI: 10.31857/S0044460X20060050

Монорадикалы триарилимидазолильного ряда являются достаточно удобными и широко применяемыми объектами для исследования взаимосвязи между строением и реакционной способностью стабильных радикалов вследствие их высокой устойчивости по отношению к кислороду воздуха [1–3]. Однако бирадикалы данного класса до настоящего времени являются практически не изученными.

Ранее нами были синтезированы бисимидазолильные системы, содержащие имидазольные остатки в положениях 1,4 бензольного кольца и дававшие при окислении хиноиды, которые проявляли парамагнитную восприимчивость при нагревании за счет разрыва хиноидных связей. При этом предполагалось, что наличие заместителя в *о*-положении центрального бензольного ядра по отношению к имидазольному циклу должно препятствовать образованию хиноидных систем, а по-

лученные продукты-бирадикалы должны обладать нетривиальными редокс-свойствами. В настоящей работе представлены данные по получению 2-моно- и 2,5-дибромпроизводных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола – простейших диимидазолов. С использованием метода циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства полученных соединений. Показано, что стерическое напряжение создаваемого двумя атомами брома в центральном кольце отвечает за проявление нетривиальных редокс-свойств, в частности, смещение потенциалов восстановления в положительную область. Полученные значения потенциалов восстановления для 2,5-дизамещенных производных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола являются рекордными среди замещенных 1,4-циклогексадиенов.

Синтез 2,5-дизамещенных-1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензолов был проведен согласно схеме 1.

Схема 1.

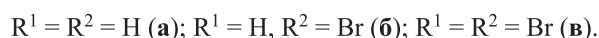
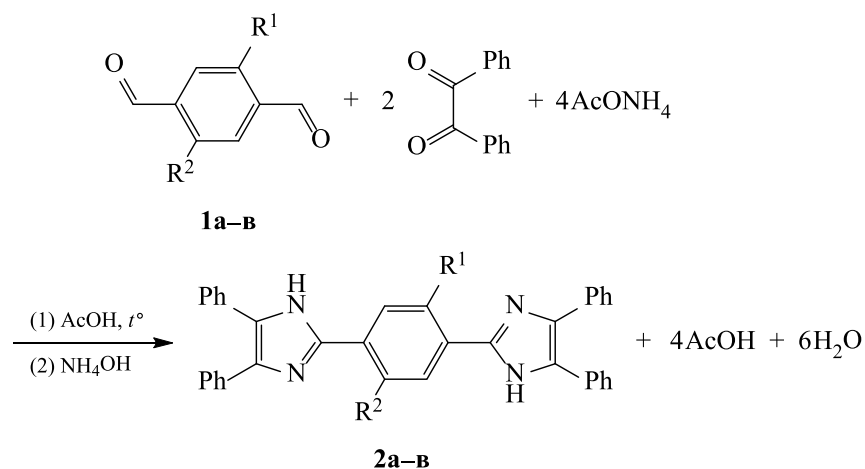
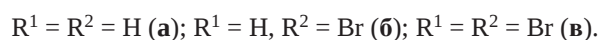
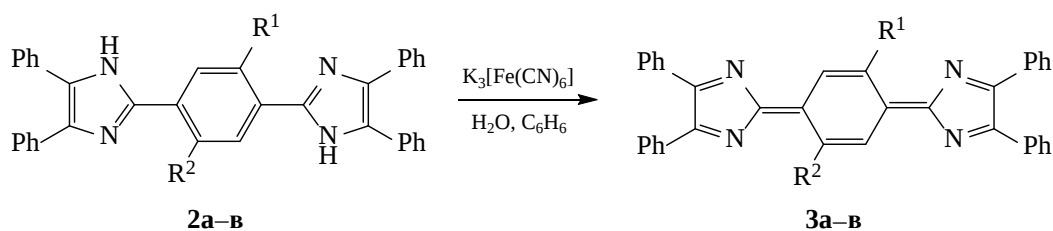


Схема 2.



Исходные моно- и дибромзамещенные *пара*-ксилолы, необходимые для синтеза диальдегидов **1б** и **1в**, были получены согласно литературным методикам [4, 5]. Полученные диальдегиды **1а-в** были использованы для синтеза диимидазолов **2а-в**, при окислении которых были получены хиноны **3а-в**.

Окисление имидазолов проводили гексацианоферратом(III) калия в двухфазной системе бензол-вода в присутствии гидроксида калия. При этом хиноны выделяли в виде осадка, частично растворимого в бензоле. Судя по данным ТСХ (Silufol, элюент бензол), в данных условиях имидазолы окисляются неполностью, в продуктах окисления находились исходный имидазол, а также неидентифицированные продукты.

Для выяснения влияния заместителей в центральном кольце на свойства хинонов **3а-в** нами было изучено их электрохимическое поведение. Электрохимические свойства соединений **3а-в**

исследовали методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили на Pt-электроде в CH_3CN . На рис. 1 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА) соединения **3а**. Как видно из приведенного рисунка, в области потенциалов от 1 В до -1 В присутствует одна двухэлектронная волна при $E = 0.17$ В (отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) с диффузионным ограничением тока. На обратном ходе развертки потенциала имеется пик окисления, свидетельствующий об обратимом характере процесса восстановления. Этот пик не пропадает даже при малых скоростях развертки потенциала, что указывает на высокую устойчивость образовавшейся частицы. Следовательно, образующиеся после электрохимического восстановления частицы устойчивы во времени и не претерпевают никаких химических превращений.

Следует отметить, что редко наблюдаются процессы электрохимического восстановления, при которых происходит одновременный пере-

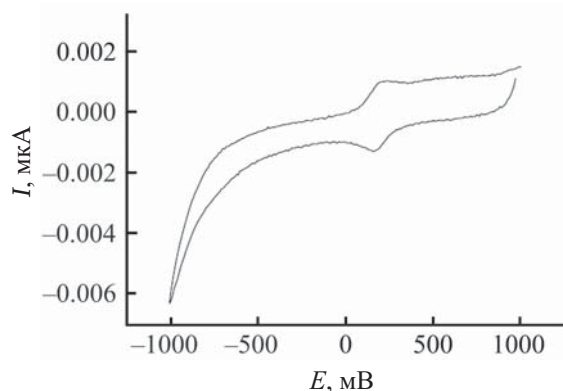


Рис. 1. Цикловольтамперограмма соединения **3a** (1 mM., Pt, CH₂Cl₂, 0.1 M. Bu₄NPF₆, 100 мВ/с).

нос двух электронов при одном потенциале. Это может наблюдаться только в отдельных случаях. Например, если второй электрон переходит при более положительном потенциале, чем первый, это может выглядеть, как двух электронный процесс. Также это может произойти в случае, когда очень быстрая химическая реакция следует непосредственно после переноса первого электрона (в случае хинона при некоторых значениях pH) [6]. Тогда форма вольтамперограммы меняется: она сужается, и разность потенциалов пиков прямого и обратного хода достигает 28 мВ, при этом увеличивается также и ток в пике [6]. В случае, когда

два одинаковых редокс-центра находятся на расстоянии друг от друга, то наблюдается простое сложение токов, и форма кривой практически не изменяется. Данный случай наблюдается на ЦВА, представленной на рис. 1. Следовательно, двухэлектронный характер волны восстановления, можно объяснить следующим образом: образующийся на первой стадии анион-радикал быстро отрывает протон от растворителя (или протонируется) и в тот же момент вновь восстанавливается при том же потенциале до анион-радикала, который может вступать в различные химические превращения, например протонироваться (схема 3).

Такая цепь последовательных электрохимических и химических процессов описывается, как ЭХЭХ-механизм (электрохимическая стадия, затем химическая, вновь электрохимическая и химическая). Однако при реализации данного механизма, волны восстановления должны быть необратимы, поскольку за электрохимической стадией следует химическая стадия, а в нашем случае, как показано выше, на обратном скане ЦВА наблюдается обратимая волна (рис. 1). Следовательно, данная схема электрохимического процесса не объясняет наблюдаемую экспериментальную картину. По-видимому, дианион соединения **3a**, окисление которого мы наблюдаем на обратном скане

Схема 3.

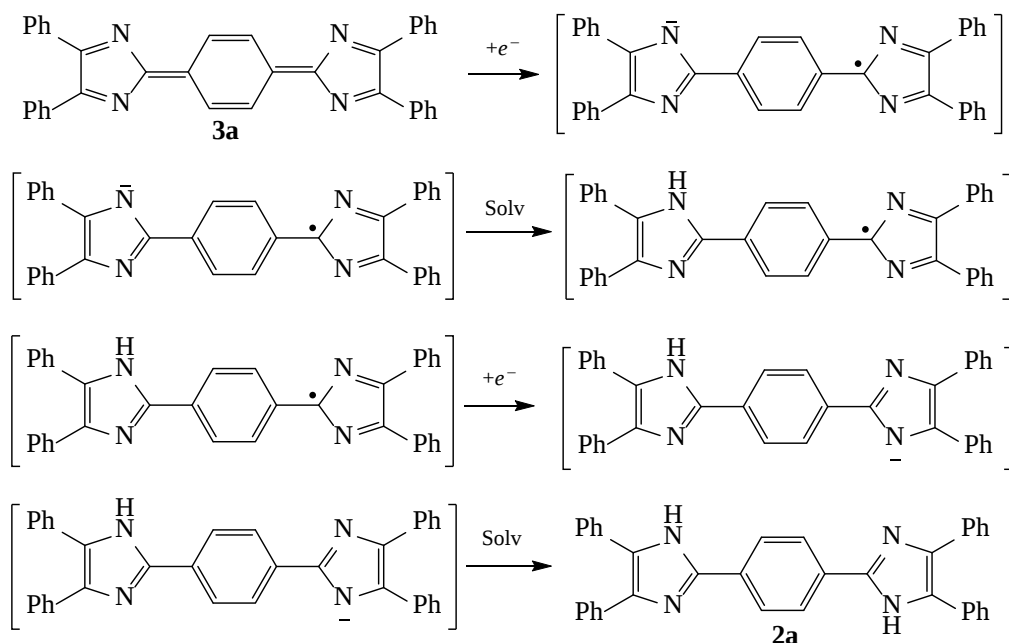
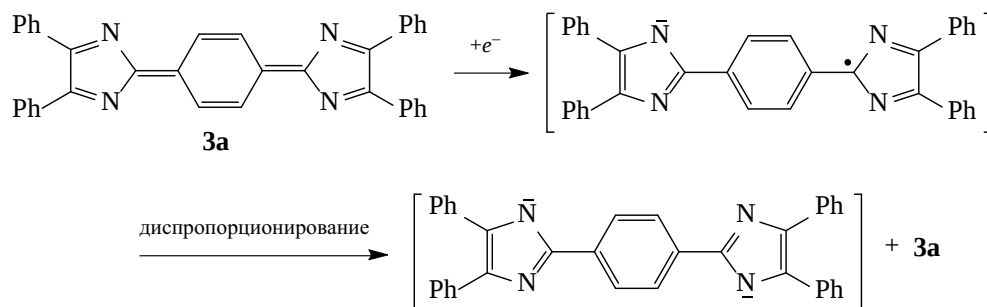


Схема 4.



ЦВА, должен образовываться по другому механизму. Можно предположить, что образующийся на первой стадии анион-радикал подвергается очень быстрому диспропорционированию с образованием дианиона и первоначального соединения, которое затем вновь восстанавливается (схема 4).

На ЦВА-кривой, при реализации данной схемы, должна наблюдаться волна, соответствующая формальному двухэлектронному процессу, что и имеет место на самом деле. Можно предположить, что образующийся на первой стадии анион-радикал неустойчив, и это провоцирует его диспропорционирование. Однако данный факт в некоторой степени противоречит литературным данным по восстановлению соединений содержащих хиноновую структуру [6], поскольку, известно, что соединения данного сорта восстанавливаются в две последовательные одноэлектронные стадии. В большинстве случаев имеющиеся в литературе данные для восстановления соединений, имеющих хиноновую структуру, приведены лишь в одном растворителе, что не позволяет оценить или выделить роль природы растворителя на устойчивость промежуточно образующихся интермедиатов. Это немаловажно, поскольку известно, что очень значительным фактором, влияющим на устойчивость смешанно-валентных состояний, является природа растворителя. В дальнейшем мы планируем изучить электрохимическое поведение соединений **3а–в** в других растворителях.

Кроме замены растворителя, устойчивость полученной на первой стадии анион-радикальной формы можно увеличить путем введения акцепторного заместителя в центральное кольцо. С этой целью мы исследовали соединения **3б** и **3в**. На рис. 2 приведена цикловольтамперограмма соединения **3б**.

На данной ЦВА, как и в случае соединения **3а**, наблюдается также одна обратимая волна при $E = 0.195$ В. По сравнению с соединением **3а**, потенциал восстановления смещен в положительную сторону, что хорошо согласуется с электрономерным эффектом заместителя. Однако процесс диспропорционирования анион-радикала, получаемого на первой стадии восстановления, введением атома брома не удалось предотвратить. Увеличение скорости развертки потенциала до 1 В (рис. 2), не приводит к обнаружению анион-радикала. Таким образом, электрохимическое поведение соединения **3б**, описывается схемой 4.

Введение второго атома брома в центральное фенильное кольцо качественно меняет электрохимическую картину (рис. 3). Как видно из рис. 3, наблюдаются два обратимых пика восстановления при $E = 0.400$ и $E = 0.275$ даже при невысоких скоростях развертки потенциала. По сравнению с соединениями **3а** и **3б** потенциал восстано-

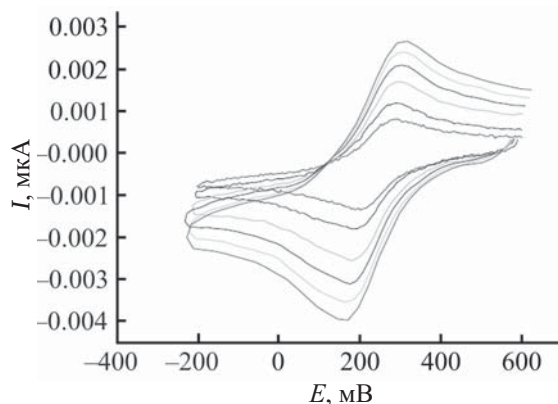


Рис. 2. Цикловольтамперограмма соединения **3б** (1 мМ., Pt, CH₂Cl₂, 0.1 М. Bu₄NPF₆, 100 мВ/с).

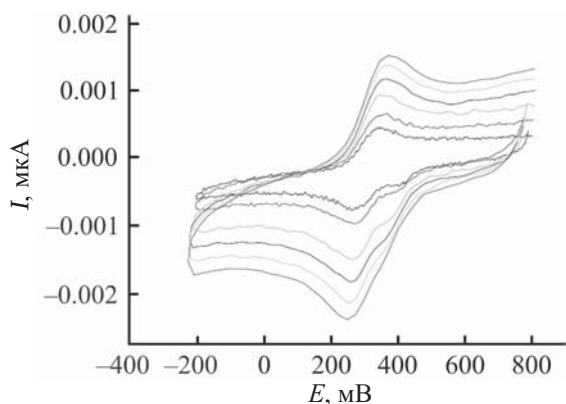


Рис. 3. Цикловольтамперограмма соединения **3в** (1 мМ., Pt, CH₂Cl₂, 0.1 М. Bu₄NPF₆, 100 мВ/с).

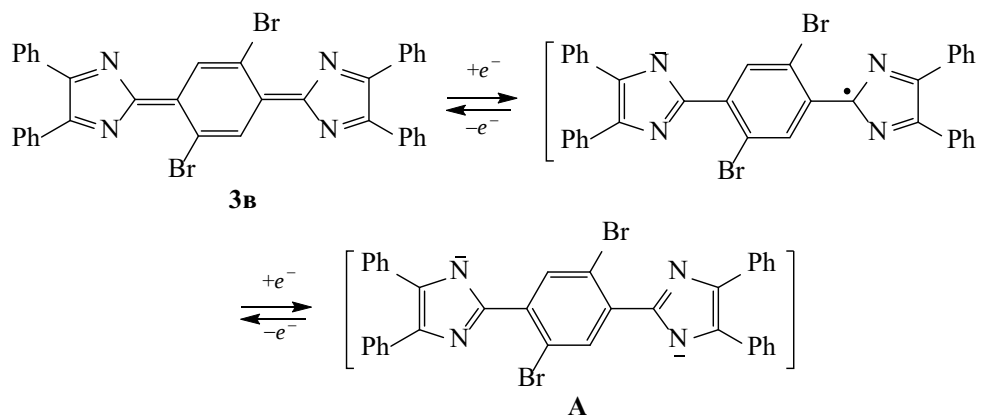
ния первой волны сильно смещен в анодную область. Столь сильное смещение потенциала нельзя объяснить только электронными эффектами дополнительно введенного атома брома, поскольку потенциал восстановления соединения **3б** лишь незначительно смещен по сравнению с таковым для соединения **3а**. Кроме того, второй потенциал восстановления соединения **3в** находится также левее, чем первый потенциал для соединений **3а** и **3б**. Это указывает на то, что даже анион-радикал обладает большей акцепторной способностью. Можно предположить, что в растворе соединение **3в** склонно к образованию бирадикальной частицы, в которой два радикальных центра не взаимодействуют или взаимодействуют в слабой степени между собой и процесс восстановления идет по этим радикальным центрам. Это может быть след-

ствием того, что атомы брома в положениях 2,5 нарушают компланарность хиноидной системы соединения **3в**.

Таким образом, электрохимическое поведение соединения **3в** можно описать схемой 5. На первой стадии происходит восстановление соединения **3в** с образованием устойчивой анион-радикальной формы. Поскольку введение в центральное кольцо двух атомов брома сильно понижает энергию ВЗМО, на которой локализован процесс восстановления, то и потенциалы сильно смещаются в анодную область. На второй стадии происходит восстановление анион-радикала до дианиона **A**, который устойчив во времени и не претерпевает химических превращений.

Таким образом, на основе данных ЦВА можно предположить, что соединение **3в** в растворе довольно легко переходит в бирадикальное состояние. При этом оно обладает сильным акцепторным характером, причем как в нейтральной форме, так и в форме анион-радикала. Этого удалось достичь путем введения заместителей, которые нарушили компланарность хиноновой системы соединения **3в**, что позволило локализовать радикалы по имидазолильным фрагментам. Это, в свою очередь, привело к тому, что формально бирадикальная система проявляет свойства монаорадикальной системы. При этом, естественно, потенциал восстановления соединения **3в** сильно смещается в анодную область. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными для восстановления монаорадикальных соединений.

Схема 5.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием высушивали и перегоняли. Все реагенты – коммерческие продукты (Sigma-Aldrich), использовались без предварительной очистки.

ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛИОМ ФТ-02. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на спектрометре JNM-ECX400 фирмы Jeol (400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в CDCl_3 или $\text{DMSO}-d_6$. Химические сдвиги приведены относительно остаточных сигналов дейтерированного растворителя. Элементный анализ выполнен на CHNS-анализаторе Vario MICRO. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюент – метилен хлористый–этилацетат (2:1), проявление в иодной камере. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100 μ ; элюент – бензол. Измерения электрохимических потенциалов восстановления проводили с помощью цифрового потенциостата-гальваностата Gamry (Канада) в электрохимической ячейке объемом 5 мл, подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на фоне 0.05 М. $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ в CH_3CN при 20°C в специальной электрохимической ячейке объемом 10 мл. Кислород из ячейки удаляли продуванием сухого аргона. Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном платиновом электроде ($S = 0.6 \text{ см}^2$) при различных скоростях развертки потенциала. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод (потенциал относительно Fc/Fc^+ –0.55 В в CH_3CN). Измеренные значения потенциалов пересчитывали с учетом омических потерь.

Терефталевый альдегид **1a**, 2,5-дибромтерефталевый альдегид **1в** [7], имидазолы **2a–в** и хиноны **3a–в** получали по модифицированным методам, описанным в работах [8, 9]

2-Бромтерефталевый альдегид (1б). К смеси 3.7 г (0.02 моль) 2-бромсилола, 60 мл (0.95 моль) ледяной уксусной кислоты и 56.5 мл (0.1 моль) уксусного ангидрида при непрерывном охлаждении и постоянном перемешивании приливали небольшими порциями 8.5 мл (0.15 моль) H_2SO_4 , поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 6–12°C. К полученной реакционной

смеси небольшими порциями добавляли 10 г (0.1 моль) CrO_3 , поддерживая температуру в пределах 5–10°C. По окончании прибавления CrO_3 перемешивание продолжали в течение 1.5 ч при температуре 6–12°C, затем реакционную смесь выливали в ледяную воду и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе, затем перекристаллизовывали из этанола.

Смесь 6.26 г (0.015 моль) соответствующего ацетоксипроизводного, 60 мл этилового спирта, 60 мл 10 см^3 воды и 8 мл концентрированной H_2SO_4 кипятили в течение 1.5 ч, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой (200 мл). Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали и очищали кристаллизацией из смеси CHCl_3 –петролейный эфир. Выход 2.56 г (80.1%). ИК спектр, см^{-1} : 1696 с ($\text{C}=\text{O}$), 1199 ср, 817 ср, 694 ср. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.72–7.81 м (2H), 8.15 д (1H, $J = 1.8, 0.4 \text{ Гц}$), 10.33 с (1H), 10.37 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 125.3, 126.1, 130.5, 131.7, 135.4, 137.6, 189.5, 190.2 ($\text{C}=\text{O}$).

Общая методика синтеза соединений 2a–в.

Смесь 0.7 ммоль соответствующего диальдегида **1a–в**, 300 мг (1.4 ммоль) бензила, 700 мг (1.9 ммоль) ацетата аммония и 20 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в течение 2 ч. В процессе кипячения осадок растворялся, и раствор приобретал золотистый цвет. По истечении времени реакционную смесь охлаждали и добавляли 50 мл воды и 10 мл раствора аммиака. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Получали мелкокристаллический порошок желтого цвета.

1,4-Бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)-бензол (2a). Выход 270 мг (75%), т. пл. > 300°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3375 ср (NH), 1659 ср ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 1509 с ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$), 1339 ср ($\text{C}=\text{N}$), 1126 ср, 895 с. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 12.92 уш. с (NH, 2H), 7.29–7.52 м (12H), 7.62–7.71 м (8H), 8.07 д. д (4H, $J = 8.7, 1.9 \text{ Гц}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 124.2, 126.9, 127.1, 128.6, 128.9, 130.4, 133.3, 137.7, 148.2. Найдено, %: C 84.05; H 5.07; N 10.86. $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 84.02; H 5.09; N 10.89.

1,4-Бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)-2-бромбензол (2б). Выход 350 мг (84%), т. пл. > 300°C (разл.). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3360 ср (NH), 1662 ср

(C=C_{Ar}), 1504 с (C=C_{Ar}), 1343 с_p (C=N), 1130 с_p, 894 с, 698 с (C–Br). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 12.71 уш. с (NH, 2H), 7.45–7.64 м (12H), 7.78 д. д (1H, J = 8.5, 1.9 Гц), 7.83–7.92 м (4H), 7.95–8.02 м (3H), 8.08 д. д (1H, J = 1.9, 0.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 122.7, 124.2, 126.3, 126.8, 126.9, 127.1, 127.8, 128.6, 129.0, 130.4, 130.7, 133.3, 137.7, 148.2. Найдено, %: C 72.66; H 4.24; N 9.46. C₃₆H₂₅BrN₄. Вычислено, %: C 72.85; H 4.25; N 9.44.

1,4-Бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)-2,5-дибромбензол (2в). Выход 330 мг (70%), т. пл. > 300°C (разл.). ИК спектр, ν, см⁻¹: 3325 с_p (NH), 1672 с (C=C_{Ar}), 1594 с_p (C=C_{Ar}), 1344 с_p (C=N), 1284 с, 694 с (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 12.75 уш. с (NH, 2H), 7.45–7.63 м (12H), 7.87 д. д. д (4H, J = 7.1, 2.0, 1.5 Гц), 7.93 д. д. д (4H, J = 7.7, 1.7, 1.5 Гц), 8.08 д (2H, J = 0.4 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ_C, м. д.: 120.7, 124.2, 126.3, 126.9, 128.6, 128.9, 129.2, 130.4, 130.7, 133.3, 137.7, 148.2. Найдено, %: C 64.32; H 3.61; N 8.36. C₃₆H₂₄Br₂N₄. Вычислено, %: C 64.30; H 3.60; N 8.33.

Общая методика синтеза хинонов 3а–в. К смеси 12.5 мл 6%-ного раствора КОН и суспензии 1 ммоль соединения **2а–в** в 25 мл диоксана в течение 2 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона прибавляли 100 мл 20%-ного раствора K₃[Fe(CN)₆], поддерживая температуру реакционной смеси около 5–7°C. При добавлении первых капель раствора K₃[Fe(CN)₆] реакционная смесь приобретала пурпурный цвет, который в дальнейшем переходил в зеленый. По окончании добавления K₃[Fe(CN)₆] реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона и температуре 5–7°C в течение 30 мин, затем осадок отфильтровывали, промывали на фильтре большим количеством воды и сушили на воздухе. Получали мелкокристаллический порошок фиолетового цвета. С целью удаления остатков непрореагировавшего вещества продукт растворяли в 50 мл бензола и отделяли от нерастворившегося остатка. Бензольный раствор упаривали в вакууме до объема 10 мл и к остатку добавляли 5 мл октана. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Получали мелкокристаллический порошок зеленого цвета.

3,6-Бис(4,5-дифенилимидазол-2-илиден)-1,4-циклогексадиен (3а). Выход 120 мг (25%), т. пл. 135–137°C (бензол–октан). ИК спектр, ν, см⁻¹:

1610 с_p (C=C_{Ar}), 1571 с_p (C=C_{Ar}), 1333 с_p (C=N), 1290 с_p, 895 с. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 6.95 д (4H, J = 10.2 Гц), 7.52–7.62 м (12H), 8.07 д. д. д (8H, J = 7.9, 1.7, 1.5 Гц). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 107.1, 128.2, 129.1, 131.2, 132.1, 133.2, 134.9, 140.1, 159.8. Найдено, %: C 84.32; H 4.71; N 10.96. C₃₆H₂₄N₄. Вычислено, %: C 84.35; H 4.72; N 10.93.

3,6-Бис(4,5-дифенилимидазол-2-илиден)-2-2-бром-1,4-циклогексадиен (3б). Выход 140 мг (23.6%), т. пл. 157–158°C (бензол–октан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1604 с_p (C=C_{Ar}), 1566 с_p (C=C_{Ar}), 1326 с_p (C=N), 1280 с_p, 894 с, 694 с (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.51–7.58 м (4H), 7.58–7.68 м (8H), 7.78–7.85 м (4H), 7.93–8.04 м (2H), 8.12 с (1H), 8.20–8.26 м (4H). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 108.1, 114.2, 121.4, 127.2, 128.7, 128.9, 129.2, 132.2, 133.2, 134.9, 150.6, 158.9. Найдено, %: C 73.12; H 3.91; N 9.46. C₃₆H₂₃BrN₄. Вычислено, %: C 73.10; H 3.92; N 9.47.

3,6-Бис(4,5-дифенилимидазол-2-илиден)-2,5-дибром-1,4-циклогексадиен (3в). Выход 270 мг (30.2%), т. пл. 172–174°C (бензол–октан). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1609 с_p (C=C_{Ar}), 1570 с_p (C=C_{Ar}), 1333 с_p (C=N), 1282 с_p, 896 с, 699 с (C–Br). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д.: 7.55–7.67 м (12H), 7.78–7.85 м (8H), 8.02 с (2H). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-*d*₆), δ_C, м. д.: 115.2, 120.4, 128.2, 129.2, 129.8, 131.9, 133.0, 133.2, 158.9. Найдено, %: C 64.47; H 3.32; N 8.39. C₃₆H₂₂Br₂N₄. Вычислено: C 64.50; H 3.31; N 8.36.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках правительственной задачи в области научной деятельности (проект № 4.4566.2017/8.9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu N.-N., Yoo S.-J., Li L.-J., Zeng C.-C., Little R.D. // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 142. P. 254. doi 10.1016/j.electacta.2014.07.105
2. Francke R., Little R.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014.

- Vol. 136. P. 427. doi 10.1021/ja410865z
3. Zeng C.-C., Zhang N.-T., Lam C.M., Little R.D. // *Org. Lett.* 2012. Vol. 14. P. 1314. doi 10.1021/ol300195c
 4. Englander F. Pat. US 4465865.
 5. Naylor J.R. // *J. Chem. Soc.* 1952. P. 4078. doi 10.1039/JR9520004839
 6. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley, 2001. 850 p.
 7. Xia C., Advincula R.C. // *Macromol.* 2001. Vol. 34. P. 6922. doi 10.1021/ma0100192
 8. Maeda K., Sakaino Y., Hayashi T. // *Nippon Kagaku Kaishi*. 1972. P. 100. doi 10.1246/nikkashi.1972.100
 9. Sakaino Y., Kakisawa H., Kusumi T., Maeda K. // *J. Org. Chem.* 1979. Vol. 44. P. 1241. doi 10.1021/jo01322a010

Synthesis and Electrochemical Properties of 2,5-Disubstituted Derivatives of 1,4-Bis(4,5-diphenyldimidazol-2-yl)benzene

A. V. Dolganov*, O. Yu. Gants, S. G. Kostryukov, A. V. Balandina,
M. K. Pryanichnikova, A. Sh. Kozlov, Yu. I. Lyukshin, A. A. Akhmatova,
V. O. Zhirnova, A. D. Yudina, and A. S. Timonina

N.P. Ogarev Mordovian National Research University, Saransk, 430005 Russia

**e-mail: dolganov_sasha@mail.ru*

Received December 18, 2019; revised December 18, 2019; accepted December 22, 2019

Data on the synthesis and study of the electrochemical properties of 2,5-disubstituted derivatives of 1,4-bis(4,5-diphenyldimidazol-2-yl)benzene are reported. The effect of substituents on redox properties was investigated in detail. The electrochemical reduction of quinones to a biradical occurs at positive potentials and is the result of two stages of one-electron transfer, through the stage of monoradical formation. A correlation was established between the reduction potentials and the structure of salts.

Keywords: biradicals, monoradicals, cyclic voltammetry, 1,4-bis(4,5-diphenyldimidazol-2-yl)benzene