УДК 547.653.1

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

©2020 г. Д. Б. Чугунов*, Е. В. Окина, А. С. Тимонина, Л. А. Климаева, Ю. М. Селиванова

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва», 430005, Россия, Республика Мордовия, Саранск, ул. Большевистская, 68,
**e-mail: iman081@gmail.com*

Поступила в редакцию 07 февраля 2020 г.
После доработки 17 апреля 2020 г.
Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Проведен синтез и получены электрохимические характеристики 2,5-дизамещённых производных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола. Методом циклической вольтамперометрии подробно исследовано влияние различных заместителей на значения редокс-характеристик. Изучены редокс-свойства 2,5-дизамещённых 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола, электрохимически обратимая редокс-трансформация хинон - бирадикал протекает при положительных потенциалах.

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

DOI: 10.31857/S0514749220070162

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 неизученными.

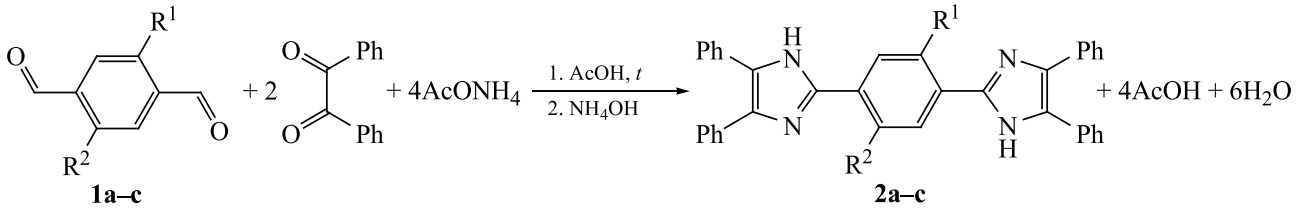
Ранее нами были синтезированы бис-имидазолильные системы, содержащие имидазольные «остатки» в положениях 1,4 бензольного кольца и дававшие при окислении хиноиды, которые проявляли парамагнитную восприимчивость при нагревании за счет разрыва хиноидных связей. При этом предполагалось, что наличие заместителя в *о*-положении центрального бензольного ядра по отношению к имидазольному циклу должно препятствовать образованию хиноидных систем, а полученные продукты – бирадикалы – должны обладать нетривиальными редокс-свойствами.

Представлены данные по получению 2-моно- и 2,5-дибромпроизводных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола – простейших диимидазолов. С использованием метода циклической вольтамперометрии изучены электрохимические свойства полученных соединений. Показано, что стерическое напряжение создаваемого двумя атомами брома в «центральном» кольце «ответственно» за проявление нетривиальных редокс-свойств, в частности, смещение потенциалов восстановления в положительную область. Полученные значения потенциалов восстановления для 2,5-дизамещённых производных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)-бензола являются рекордными среди замещённых 1,4-циклогексадиенов.

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

Исходные моно- и дибромзамещённые *пара*-ксилолы, необходимые для синтеза диальдегидов **1b**, **c**, были получены согласно методикам [4, 5].

Схема 1.



$R^1 = R^2 = H$ (**a**); $R^1 = H$, $R^2 = Br$ (**b**); $R^1 = R^2 = Br$ (**c**).

Полученные диальдегиды **1a–c** были использованы для синтеза диимидазолов **2a–c**, при окислении которых были получены хиноны **3a–c** (схема 2).

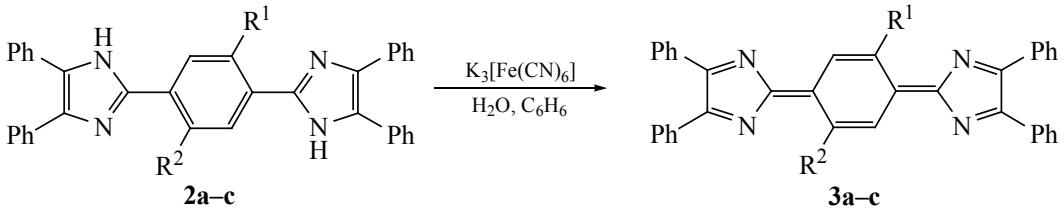
Окисление имидазолов проводилось гексацианоферратом(III) калия в двухфазной системе бензол–вода в присутствии гидроксида калия. При этом хиноны выделялись в виде осадка, частично растворимого в бензоле. Судя по данным ТСХ (Silufol, элюент бензол), в данных условиях имидазолы окисляются не полностью, в продуктах окисления находились исходный имидазол, а также неидентифицированные продукты. Очистку и выделение чистых хинонов проводили следующим образом: растворяли при кипячении в бензоле, отделяли нерастворившийся осадок, маточник концентрировали упариванием под вакуумом, чистый хиноид осаждали *н*-гексаном.

Для выяснения влияния заместителей в центральном кольце хинонов **3a–c** нами были изучены их электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии.

Измерения проводили на Pt электроде в CH_3CN. На рис. 1 представлена циклическая вольтамперограмма (ЦВА), полученная для соединения **3a**. Как видно из приведенного рисунка, в области потенциалов от 1 В до –1 В присутствует одна двухэлектронная волна при E = 0.17 В (отн. Ag/AgCl/KCl) с диффузионным ограничением тока (рис. 2). 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 перенос 2 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 двухэлектронный процесс. Также это может произойти в случае, когда очень быстрая химическая реакция следует непосредственно после переноса первого электрона (случай 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 2 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

Схема 2.



$R^1 = R^2 = H$ (**a**); $R^1 = H$, $R^2 = Br$ (**b**); $R^1 = R^2 = Br$ (**c**).

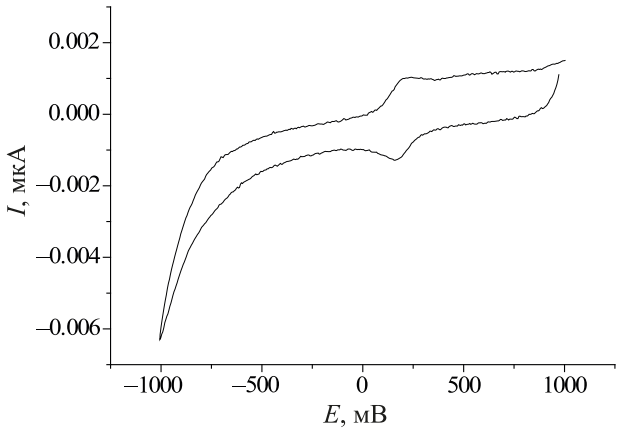


Рис 1. ЦВА соединения **3a** (1 мМ, Pt, CH_2Cl_2, 0.1 М Bu_4NPF_6, 100 мВ/с).

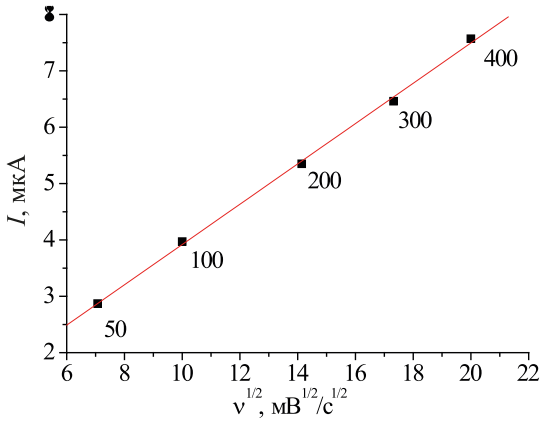


Рис. 2. Зависимость токов пиков восстановления соединения **3a** от квадратного корня из скорости развертки потенциала.

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 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 наблюдали на обратном скане 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

Схема 3.

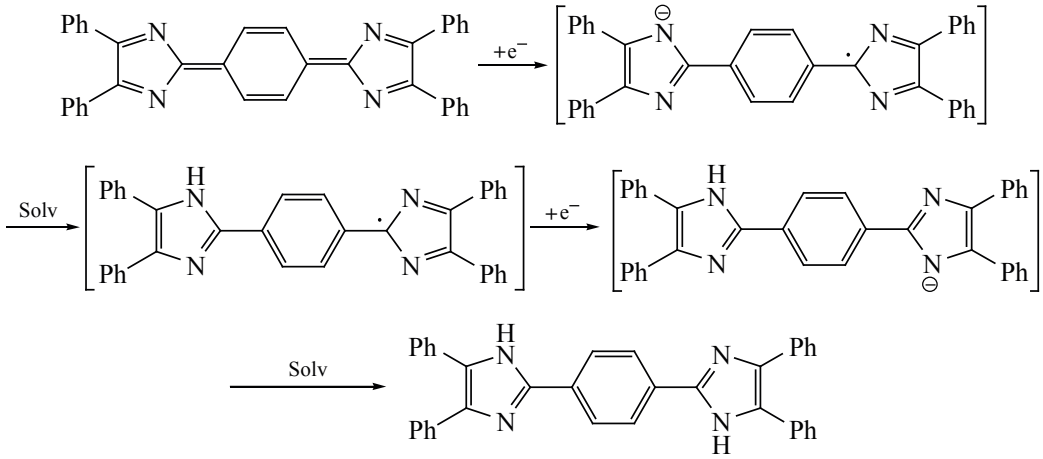
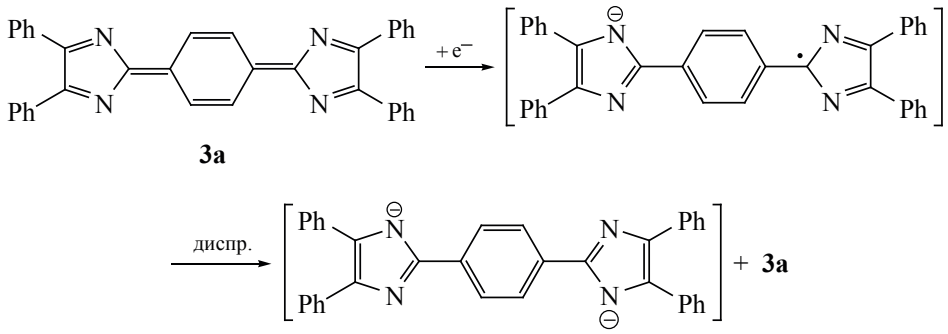


Схема 4.



3a

неустойчив, и это провоцирует его диспропорционирование. Однако данный факт в некоторой степени противоречит литературным данным о восстановлении соединений, содержащих хиноновую структуру [6], поскольку известно, что соединения данной структуры восстанавливаются в 2 последовательные одноэлектронные стадии. В большинстве случаев данные литературы о восстановлении соединений, имеющих хиноновую структуру, приведены лишь в одном растворителе, что не позволяет оценить или выделить роль природы растворителя на устойчивость промежуточно образующихся интермедиатов. А это существенно, поскольку известно, что очень важным фактором, влияющим на устойчивость смешанно-валентных состояний, является природа растворителя. В дальнейшем нами планируется изучение электрохимических свойств соединений **3a–c** и в других растворителях.

Кроме замены растворителя, устойчивость полученного на первой стадии анион-радикальной формы можно увеличить введением акцепторного заместителя в центральное кольцо. С этой целью мы исследовали соединения **3b** и **3c**.

На данной ЦВА, как и на ЦВА соединения **3a**, наблюдается также одна обратимая волна при *E* 0.195 В. По сравнению с соединением **3a**, 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. 3) не приводит к обнаружению анион-радикала. Таким образом, электрохимические свойства соединения **3b** описываются схемой 4.

Введение второго атома брома в центральное фенильное кольцо качественно меняет электрохимическую картину (рис. 4)

Как видно из рис. 4, наблюдаются 2 обратимых пика восстановления при $E = 0.400$ В и $E = 0.275$ В

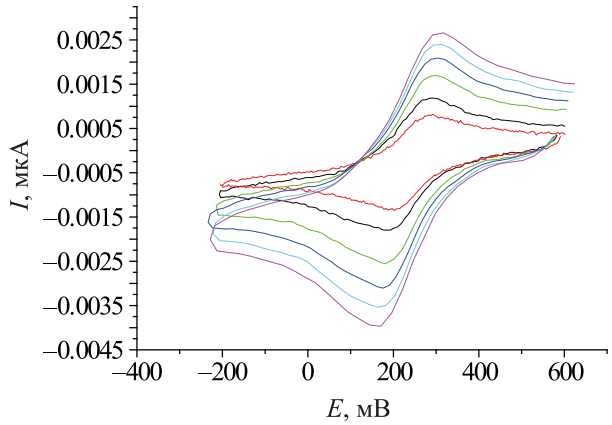


Рис. 3. ЦВА соединения **3b** (1 мМ, Pt, CH_2Cl_2, 0.1 М Bu_4NPF_6, 100 мВ/с).

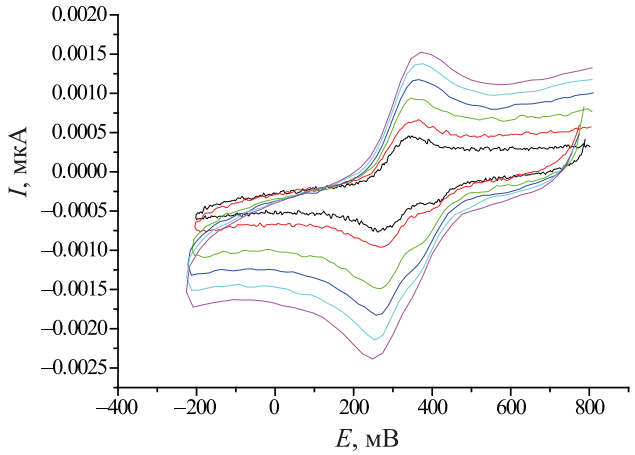
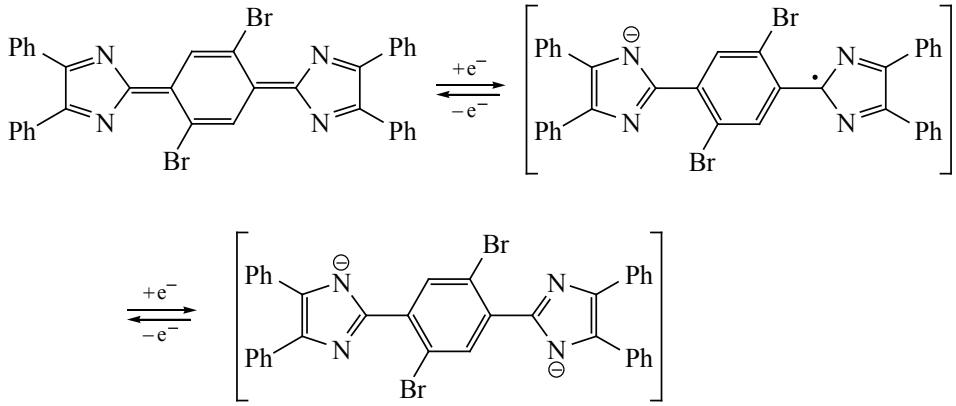


Рис 4. ЦВА соединения **3c** (1 мМ, Pt, CH_2Cl_2, 0.1 М Bu_4NPF_6, 100 мВ/с).

Схема 5.



даже при невысоких скоростях развертки потенциала. По сравнению с соединениями **3a** и **3b** потенциал восстановления первой волны сильно смещен в анодную область. Столь сильное смещение потенциала нельзя объяснить только электронными эффектами дополнительно введенного атома брома, поскольку потенциал восстановления соединения **3b** лишь незначительно смещен по сравнению с таковым для соединения **3a**. Кроме того, второй потенциал восстановления соединения **3c** находится также левее, чем первый потенциал для соединений **3a** и **3b**, что свидетельствует о том, что даже анион-радикал обладает большей акцепторной способностью. Можно предположить, что в растворе соединение **3c** склонно к образованию бирадикальной частицы, в которой 2 радикальных центра не взаимодействуют или взаимодействуют в слабой степени между собой и процесс восстановления идет по этим радикальным центрам. Это может быть следствием того, что атомы брома в положениях 2 и 5 нарушают компланарность хиноидной системы соединения **3c**.

Электрохимические свойства соединения **3c** можно объяснить следующей схемой (схема 5).

На первой стадии происходит восстановление соединения **3c** с образованием устойчивой анион-радикальной формы. Поскольку введение в центральное кольцо 2 атомов брома сильно понижает энергию верхней занятой молекулярной орбитали 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.

На основе данных ЦВА можно предположить, что соединение **3c** 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 за счет введения заместителей, которые нарушили компланарность хиноновой системы соединения **3c**, что позволило локализовать радикалы по имидазолильным фрагментам. Это, в свою очередь, привело к тому, что формально бирадикальная система проявляет свойства монорадикальной системы. При этом потенциал восстановления соединения **3c** сильно смещается в анодную область. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными о восстановлении монорадикальных соединений.

Описан синтез и получены электрохимические характеристики 2,5-дизамещённых производных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола. С использованием метода циклической вольтамперометрии подробно исследовано влияние заместителей на значения редокс-характеристик. Неожиданные результаты получены при изучении редок-свойств 2,5-дизамещённых 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола: электрохимически обратимая редок-трансформация хинон – бирадикал протекает при положительных потенциалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители перед использованием сушили и перегоняли. Все реагенты приобретены у «Sigma-

Aldrich» и использованы в том виде, в котором они были получены. ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 (Россия).

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C растворов соединений сняты на спектрометре JNM-ECX400 фирмы Jeol (Япония, 400.1 и 100.6 МГц соответственно) для растворов веществ в $CDCl_3$ или ДМСО-d_6. Химические сдвиги приведены относительно остаточных сигналов дейтерированного растворителя.

Элементные анализы выполнены на CHNS-анализаторе Vario MICRO (Германия). 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 *н*-Bu_4NBF_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 см^2) при различных скоростях развертки потенциала. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный 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 (**1c**) [7], имидазолы **2a**–**c** и хиноны **3a**, **b**, **c** получали по модифицированным методикам, описанным в работах [8, 9].

2-Бромтерефталевый альдегид (1b). В трёхгорлую колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, помещали 3.7 г (0.02 моль) 2-бромксилола, 60 мл (0.95 моль) ледяной уксусной кислоты, 56.5 мл (0.1 моль) уксусного ангидрида и 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. Затем к реакционной смеси небольшими порциями добавили 10 г (0.1 моль) CrO_3, поддерживая температуру в реакционной колбе в пределах 5–10°C. По окончании прибавления CrO_3 перемешивание продолжали 1.5 ч при температуре 6–12°C. Затем реакционную смесь выливали в ледяную воду и оставляли при комнатной температуре на 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывали. Сушили на воздухе, перекристаллизовывали из этанола.

В круглодонную колбу емкостью 250 см^3, снабженную обратным холодильником, помещали 6.26 г (0.015 моль) соответствующего ацетоксипроизводного, 60 мл этилового спирта, 60 мл 10 см^3 воды и 8 мл конц. H_2SO_4. Содержимое колбы кипятили в течение 1.5 ч, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой (200 мл). Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, очищали кристаллизацией из смеси хлороформ–петролейный эфир.

2-Бромтерефталевый альдегид (1b). Выход 2.56 г (80.1%). т.пл. 75–78°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 1696 с (C=O), 1199 ср, 817 ср, 694 ср. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$), δ, м.д.: 7.72–7.81 м (2H), 8.15 с (1H, J 1.8, 0.4 Гц), 10.33 с (1H), 10.37 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, м.д.: 125.3, 126.1, 130.5, 131.7, 135.4, 137.6, 189.5, 190.2 (C=O). Найдено, %: C 45.18; H 2.36. $C_8H_5BrO_2$. Вычислено, %: C 45.11; H 2.37.

Получение соединений 2a–c (*общая методика*). В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, поместили 0.7 ммоль соответствующего диальдегида **1–c**, 300 мг (1.4 ммоль) бензила, 700 мг (1.9 ммоль) ацетата аммония и 20 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч. В процессе кипячения осадок растворился и раствор приобрел золотистый цвет. По истечении времени реакционную смесь охлаждали и добавляли 50 мл воды и 10 мл раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровывали. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок желтого цвета.

1,4-Бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензол (2a). Выход 270 мг (75%), т.пл. 300°C, т.разл. 305°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3375 ср (NH), 1659 ср (C=C$_{Ar}$), 1509 с (C=C$_{Ar}$), 1339 ср (C=N), 1126 ср, 895 с. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 7.29–7.52 м (12H), 7.62–7.71 м (8H), 8.07 д.д (4H, *J* 8.7, 1.9 Гц), 12.92 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, 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. $C_{36}H_{26}N_4$. Вычислено, %: C 84.02; H 5.09; N 10.89.

1,4-Бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2-бромбензол (2b). Выход 350 мг (84%), т.пл. 300°C, т.разл. 315°C. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3360 ср (NH), 1662 ср (C=C$_{Ar}$), 1504 с (C=C$_{Ar}$), 1343 ср (C=N), 1130 ср, 894 с, 698 с (C–Br). Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м.д.: 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), 12.71 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C, δ, 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. $C_{36}H_{25}BrN_4$. Вычислено, %: C 72.85; H 4.25; N 9.44.

1,4-Бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2,5-дибромбензол (2c). Выход 330 мг (70%), т.пл. 300°C, т.разл. 325°C. ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 3325 ср (NH), 1672 с (C=C$_{Ar}$), 1594 ср (C=C$_{Ar}$), 1344 ср (C=N), 1284 с, 694 с (C–Br). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 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), 12.75 уш.с (2H, NH). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ, 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. $C_{36}H_{24}Br_2N_4$. Вычислено, %: C 64.30; H 3.60; N 8.33.

Получение хинонов 3a–c (*общая методика*). В четырехгорлую колбу, емкостью 100 мл, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и системой для подвода газа, помещали 12.5 мл 6% раствора KOH и суспензию 1 ммоль одного из соединений **2a–c** в 25 мл диоксана. В течение 2 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона прикапывали 100 мл 20% раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, поддерживая температуру реакционной смеси 5–7°C. При добавлении первых капель раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ реакционная смесь приобрела пурпурный цвет, который в дальнейшем перешел в зеленый. По окончании добавления $K_3[Fe(CN)_6]$ реакционную смесь перемешивали в атмосфере аргона и температуре 5–7°C в течение 30 мин. Затем выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре большим количеством воды, сушили на воздухе. Получали мелкокристаллический порошок фиолетового цвета. С целью удаления в продукте 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. Выпавший осадок отфильтровывали. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок зеленого цвета.

3,6-Бис(4,5-дифенилимидазолиден-2)-1,4-циклогексадиен (3a). Выход 120 мг (25%), т.пл. 135–137°C (C_6H_6–C_8H_{18}). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1610 ср (C=C$_{Ar}$), 1571 ср (C=C$_{Ar}$), 1333 ср (C=N), 1290 ср, 895 с. Спектр ЯМР ^{1}H (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 ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, 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. $C_{36}H_{24}N_4$. Вычислено, %: C 84.35; H 4.72; N 10.93.

3,6-Бис(4,5-дифенилимидазолиден-2)-2-бром-1,4-циклогексадиен (3b). Выход 140 мг (23.6%), т.пл. 157–158°C (C_6H_6–C_8H_{18}). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1604 ср (C=C$_{Ar}$), 1566 ср (C=C$_{Ar}$), 1326 ср (C=N), 1280 ср, 894 с, 694 с (C–Br). Спектр ЯМР ^{1}H (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 ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, 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. $C_{36}H_{23}BrN_4$. Вычислено, %: C 73.10; H 3.92; N 9.47.

3,6-Бис(4,5-дифенилимидазолиден-2)-2,5-дибром-1,4-циклогексадиен (3c). Выход 270 мг (30.2%), т.пл. 172–174°C (C_6H_6–C_8H_{18}). ИК спектр (KBr), ν, см$^{-1}$: 1609 ср (C=C$_{Ar}$), 1570 ср (C=C$_{Ar}$), 1333 ср (C=N), 1282 ср, 896 с, 699 с (C–Br). Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6), δ, м.д.: 7.55–7.67 м (12H), 7.78–7.85 м (8H), 8.02 с (2H). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d_6), δ, 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. $C_{36}H_{22}Br_2N_4$. 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**, *142*, 254–260. doi 10.1016/j.electacta.2014.07.105
2. Francke R., Little R.D. *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, *136*, 427–435. doi 10.1021/ja410865z
3. Zeng C.-C., Zhang N.-T., Lam C.M., Little R.D. *Org. Lett*. **2012**, *14*, 1314–1317. doi 10.1021/ol300195c
4. Englander F. Пат. 4465865. США.
5. Gerrard W., Green W. J., Nutkins R.A., Sykes A., Tatlow J.C., Addison C.C., Lewis J., Jones R.L., Le Fèvre R. J. W., Northcott J., Hall R.H., Stern E.S., Naylor J.R., Islam A.M., Raphael R.A. *J. Chem. Soc*. **1952**, 4076–4087.
6. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods*. New York: John Wiley, **2001**.
7. Xia C., Advincula R.C. *Macromol*. **2001**, *34*, 6922–6928. doi 10.1021/ma0100192
8. Maeda K., Sakaino Y., Hayashi T. *Nippon Kagaku Kaishi*. **1972**, *1972*, 100–103. doi 10.1246/nikkashi.1972.100
9. Sakaino Y., Kakisawa H., Kusumi T., Maeda K. *J. Org. Chem*. **1979**, *44*, 1241–1244. doi 10.1021/jo01322a010

2,5-Disubstituted Derivatives 1,4-Bis(4,5-diphenidimidazol-2-yl)-benzene: Obtaining and Surprising Electrochemical Properties

D. B. Chugunov*, E. V. Okina, A. S. Timonina, L. A. Klimaeva, and Yu. M. Selivanova

National Research Ogarev Mordovia State University,
430005, Russia, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevistskaya ul. 68
**e-mail: iman081@gmail.com*

Received February 7, 2020; revised April 17, 2020; accepted April 21, 2020

The synthesis was carried out and the electrochemical characteristics of 2,5-disubstituted derivatives of 1,4-bis(4,5-diphenilimidazol-2-yl)benzene were obtained. Using the cyclic voltammetry method was studied in detail effect of various substituents on the values of redox characteristics. We studied the redox properties of 2,5-disubstituted 1,4-bis(4,5-diphenilimidazol-2-yl)benzene, the electrochemically reversible rare transformation of quinone – biradical, proceeds at positive potentials.

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