

УДК 547.567.5 + 541.134.5

**А. П. Авдєєнко, Ю. П. Холмовой, Г. Л. Юсіна**Донбаська державна машинобудівна академія, кафедра хімії і ОП, вул. Академічна, 72, Краматорськ, 84313, Україна, e-mail: [chimist@dgma.donetsk.ua](mailto:chimist@dgma.donetsk.ua)

## ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ В РЕАКЦІЯХ N-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,4-НАФТОХІНОНІМІНІВ З ДЕЯКИМИ НУКЛЕОФІЛАМИ

Реакція N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароматичними амінами та ацилгідрозинами перебігає за схемою 1,4-приєднання, проте в якості продуктів реакції виділяються окиснені продукти приєднання. Окисником може бути вихідний нафтохінонімін та кисень повітря. В ході досліджень встановлено, що кисень повітря в умовах проведення реакції 1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами є єдиним окисником, який окиснює продукт 1,4-приєднання, що доведено вивченням окисно-відновних потенціалів. Визначення окисно-відновних потенціалів проводилось методом прямої потенціометрії (варіант серединного потенціалу).

**Ключові слова:** нафтохінонімін, амінонафтол, окисно-відновний потенціал, метод прямої потенціометрії.

N-заміщені *n*-хіноніміни зустрічаються в природі і є біологічно-активними речовинами, вони знайшли використання в багатьох областях [1]. Широкий спектр областей використання *n*-хінонімінів обумовлює велику увагу, що приділяється хімії N-заміщених *n*-хінонімінів. Багатьма дослідниками вивчалась і вивчається в теперішній час реакційна здатність N-заміщених *n*-хінонімінів [2, 3].

Найбільша увага приділяється реакціям нуклеофільного приєднання.

У реакціях нуклеофільного приєднання N-заміщених *n*-хінонімінів часто спостерігаються паралельні окисно-відновні процеси, причому, чим вище окисно-відновний потенціал (ОВП) хіноніміна, тим більша ймовірність таких процесів. У багатьох реакціях разом з продуктами приєднання виділяються відновлені форми вихідних хінонімінів, наприклад, в реакціях N-арилсульфоніл-1,4-бензохінондімінів з діалкілфосфітами [4]. В окремих випадках спостерігається тільки окисно-відновний процес, наприклад в реакції N, N'-діарилсульфоніл-2,3,5,6-тетрахлор-1,4-бензохінондімінів, що мають дуже високий ОВП, з триалкілфосфітами [5].

В роботі [6] показано, що реакція N-фенілсульфоніл-1,4-нафтохіноніміну **1** з ароматичними амінами перебігає за схемою 1,4-приєднання, проте були виділені окиснені продукти – N-фенілсульфоніл-2-ариламіно-1,4-нафтохіноніміни **2** (схема 1):

У зв'язку з тим, що разом з нафтохінонімінами **2** з реакційної маси було виділено 4-фенілсульфоніламід-1-нафтол **3**, передбачалося, що в ході реакції утворюються продукти 1,4-приєднання – 4-фенілсульфоніламід-2-ариламіно-1-нафтоли **4**, які окиснюються другою молекулою N-фенілсульфоніл-1,4-нафтохіноніміну **1**. При цьому передбачалося, що хінонімін **1** має більш високий ОВП в порівнянні

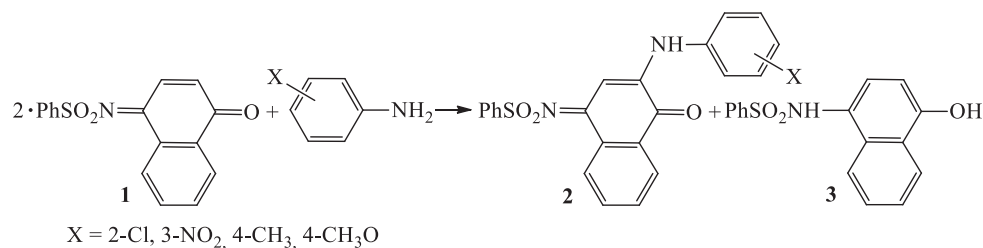


Схема 1

з ОВП хіноніміна **2**. Той факт, що вихід хінонімінів **2** був вище 50% (від 61% до 75%) ставить під сумнів висновок, зроблений авторами роботи [6].

Нами висловлено припущення, що паралельно з процесом окиснення утворюваних під час реакції амінонафтолів **4** вихідними нафтохінонімінами **1**, відбувається окиснення амінонафтолів **4** киснем повітря (схема 2):

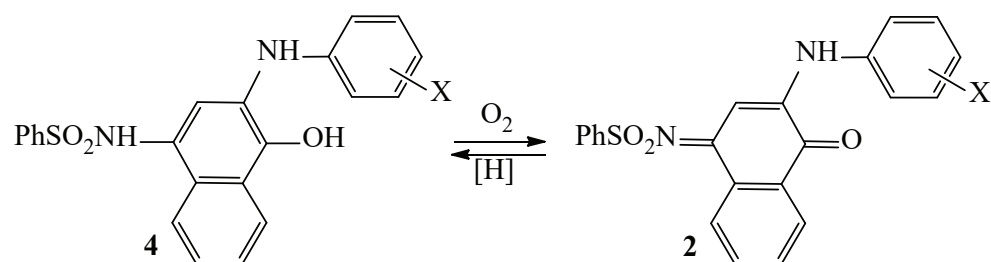


Схема 2

З метою підтвердження висловленого припущення нами зроблена спроба відновлення нафтохінонімінів **2** до амінонафтолів **4**.

Відновлення хінонімінів **2** проводили цинковим пилом або дитіонітом натрію в етановій кислоті. Червоні розчини хінонімінів **2** знебарвлювались, однак через кілька секунд при стоянні на повітрі знову червоніли, що є незаперечним доказом участі кисню повітря в реакції нафтохіноніміну **1** з ароматичними амінами, паралельно з участю вихідного хіноніміну **1**, в результаті чого в реакційному розчині виявляється відновлена форма **3** хіноніміну **1**.

Подібне явище спостерігається також в реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами [7]. Незаміщені в хіноїдному ядрі нафтохіноніміни **5** з ацилгідрозинами реагують за схемою 1,4-приєднання, проте з реакційної маси було виділено продукти окиснення **7** (схема 3):

У зв'язку з тим, що в даному випадку, на відміну від реакції з ароматичними амінами, в реакційній суміші не виявлено продуктів відновлення вихідних хінонімінів – 4-арилсульфоніламідо-1-нафтолів, єдиним поясненням утворення хіноніміну **7** була участь в процесі кисню повітря, проте доказів цього не було наведено [7].

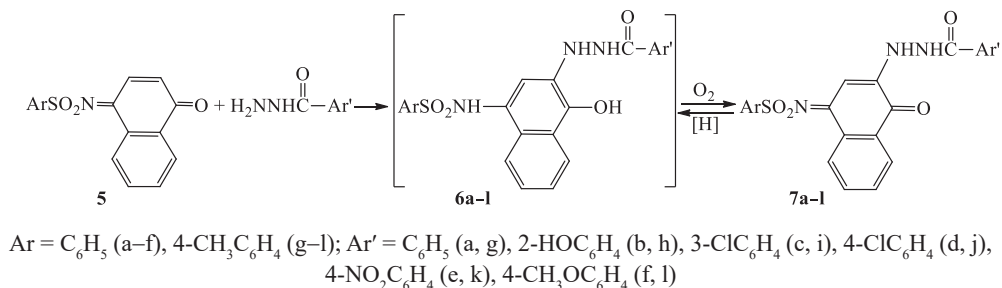


Схема 3

Хіноніміни **7** відновлювали дитіонітом натрію у водно-аміачному середовищі до відповідних амінофенолів **6**, які швидко окиснювались на повітрі до вихідного хіноніміну **7**. При спробі їх перекристалізації з 1-бутанолу незмінно виділялись хіноніміни **7** [7]. Це є доказом участі кисню в реакції нафтохінонімінів **5** з ацилгідрозинами. Очевидно, це пов'язано з дуже низьким ОВП хінонімінів **7**.

З метою підтвердження цього припущення нами виміряні ОВП хінонімінів **7**. Нам вдалося виділити в інертному середовищі амінонафтоли **6**.

Для визначення ОВП методом прямої потенціометрії використовується як окиснена, так і відновлена форма сполук, тобто нафтохінонімін і відповідний амінонафтол [8].

У зв'язку з нестійкістю відновленої форми у разі пари **6/7** (схема 4): неможливо приготувати розчини зі строго визначеною концентрацією.

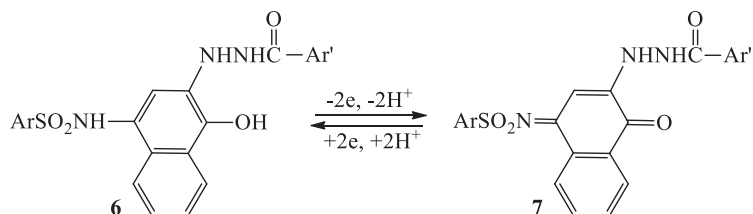


Схема 4

Нами використана тільки відновлена форма, яка окиснюється в осередку киснем повітря протягом близько 1,5 години. При цьому ресструвався окисно-відновний потенціал до моменту його стабілізації, що свідчило про повний перехід відновленої форми **6** в окиснену **7**.

ОВП ОВ-електрода  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  при  $\text{pH} = 7$  складає +0,815 В, що значно вище ОВП хінонімінів **5** (наприклад ОВП *N*-4-толілсульфоніл-1,4-нафтохінонімоніміну дорівнює +0,660 В [9]), отже кисень повітря в умовах проведення реакції цих нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами є єдиним окисником, який окиснює продукт 1,4-приєднання **6**, що утворюється.

Метою даної роботи є вивчення окисно-відновних процесів в реакціях N-арил-сульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароматичними амінами та ароїлгідразинами та визначення окисно-відновних потенціалів продуктів приєднання.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

**N-Арилсульфоніл-2-ароїламідо-1,4-нафтохіноніміни 7** синтезовано за методикою [7]. Характеристики синтезованих сполук відповідають літературним даним [7]. ІЧ спектри синтезованих сполук записували на спектрометрі UR-20 в таблетках KBr. Аналіз чистоти досліджуваних сполук проводили методом ТШХ на пластинах Silufol UV-254. В якості розчинника використовували хлороформ, елюент – система розчинників бензен-гексан, 10:1. Просяв УФ-світлом.

### Відновлення нафтохіноніміну 2.

До суспензії  $10^{-3}$  моль нафтохіноніміну **2** у 10 мл крижаної етанової кислоти додавали  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль дитіоніту натрію, реакційну суміш нагрівали. Реакцію проводили у атмосфері азоту. Розчин поступово знебарвлювався але майже одразу приймав первісний колір, при охолодженні утворювався вихідний нафтохінонімін.

Аналогічно проводили відновлення нафтохіноніміну **2** Zn-пиллом у крижаній етановій кислоті.

### Відновлення нафтохінонімінів 7a, g, j.

До суспензії  $10^{-3}$  моль нафтохіноніміну **7** у 10 мл крижаної етанової кислоти додавали  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль дитіоніта натрію, реакційну суміш нагрівали. Реакцію та подальші операції проводили у атмосфері азоту. Розчин поступово знебарвлювався та при охолодженні утворювався осад бежевого кольору, який відфільтровували та промивали крижаною етановою кислотою та водою. З фільтрату додатково висадженням водою отримано осад бежевого кольору. Продукт відновлення перекристалізували з крижаної етанової кислоти з додаванням невеликої кількості дитіоніту натрію, надлишок якого відмивали водою кімнатної температури.

Характеристики синтезованих сполук: **6a**:  $t_{пл} = 197-198$  °C (розкл.); **6g**:  $t_{пл} = 183-184$  °C (розкл.); **6j**:  $t_{пл} = 206-207$  °C (розкл.).

Для синтезованих відновлених форм **6a, g, j** вимірювався окисно-відновний потенціал в процесі їх довільного окиснення киснем повітря методом прямої потенціометрії (варіант серединного потенціалу).

В якості розчинника використовували крижану етанову кислоту, а в якості фонового електроліту – ацетат натрію. Обидва – кваліфікації не нижче «х.ч.» та були додатково зневоднені.

Вимірювання ОВП проводили в крижаній етановій кислоті на фоні 0,5 М безводного ацетата натрію, з концентрацією сполук **6**  $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л наступним чином: до наважки досліджуваної речовини **6a, g, j** у скловуглецевому стаканчику об'ємом 50 мл (марки С-2000 виробництва Новочеркаського вуглецевого заводу), який служив індикаторним (вимірювальним) електродом, додавали 10 мл 0,5 М розчину безводного ацетата натрію в крижаній етановій кислоті і відразу ж починали вимірювання ОВП при перемішуванні за температури 25°C, реєструючи значення ОВП з інтервалом 15 с на початку експерименту і до 5–7 хв. наприкінці до встановлення практично постійного його значення (в цілому майже до 1,5 години).

Регістрацію ОВП проводили за допомогою рН-метра AD1000 (ADWA Romania). Електродом порівняння служив проточний насичений хлоридсрібний електрод ЭВЛ-1МЗ. Щоб уникнути потрапляння водного розчину КСl в систему, що досліджувалась, електрод порівняння поміщали в електролітичний ключ МТИС 5.130.008 (Гомельський завод вимірювальних приладів, Беларусь), заповнений 0,5 М розчином ацетата натрію в крижаній етановій кислоті.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Проведено визначення окисно-відновних потенціалів гальванічних пар: *N*-арилсульфоніл-2-ароїламідо-1,4-нафтохінонімін – *N*-арилсульфоніл-2-ароїламідо-1,4-амінонафтол (схема 5):

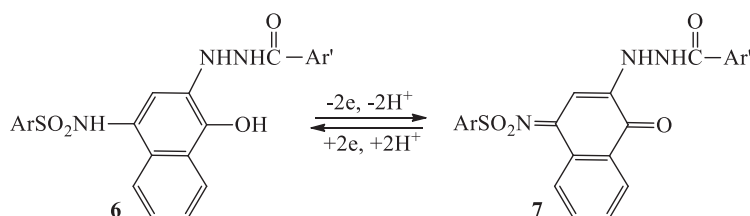


Схема 5

Для визначення ОВП використовувалась тільки відновлена форма, яка окиснюється в осередку киснем повітря протягом близько 1,5 години (рисунок).

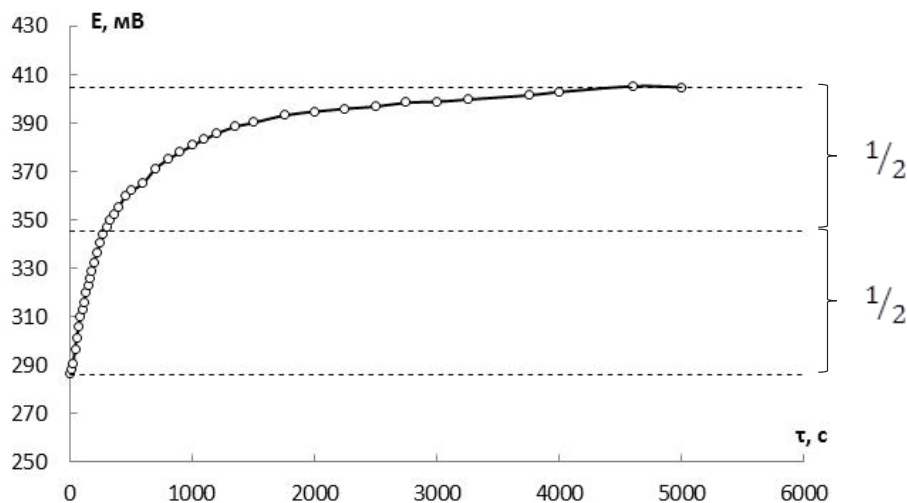


Рисунок. Окисно-відновний потенціал процесу окиснення амінонафтола **6j** до нафтохіноніміну **7j**

Figure. Redox potential of the oxidation process of aminonaphthol **6j** to naphthoquinoneimine **7j**

Математичну обробку результатів вимірювань проводили за допомогою програми Excel пакету Microsoft Office.

ОВП гальванічної пари нафтохінонімін (6)–амінонафтол (7) визначали, як середнє значення між потенціалом  $E_{\max}$ , який встановлювався в системі при повному окисненні вихідної речовини, тобто коли в системі залишається лише нафтохінонімін 7, і потенціалом  $E_{\min}$ , що реєструвався на початку процесу в системі з відновленою формою – відповідним амінонафтолом 6, в цьому і полягає метод прямої потенціометрії у варіанті серединного потенціалу.

В таблиці представлені результати вимірювання, які наведені відносно стандартного водневого електрода. Звертають на себе увагу дуже низькі значення величин ОВП, завдяки чому стає можливим процес окиснення амінонафтолів 6 киснем повітря.

Таблиця

Окисно-відновні потенціали пар амінонафтол-нафтохінонімін: 6a/7a, 6g/7g, 6j/7j

Table

Redox potentials of aminonaphthol-naphthoquinone pairs: 6a/7a, 6g/7g, 6j/7j

Гальванічна пара: нафтохінонімін/амінонафтол	$E^0_{298}$ , mV
7a/6a	371
7g/6g	347
7j/6j	346

## ВИСНОВКИ

Визначено окисно-відновні потенціали продуктів реакції N-арилсульфоніл-1,4-нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами. Встановлено, що кисень повітря в умовах проведення реакції цих нафтохінонімінів з ароїлгідрозинами є єдиним окисником, який окиснює продукт 1,4-приєднання, в результаті чого утворюється його продукт окиснення – відповідний нафтохінонімін. Визначення окисно-відновних потенціалів проведено методом прямої потенціометрії у варіанті серединного потенціалу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Авдєєнко А. П., Коновалова С. О. Хіноніміни: від протиракових препаратів до молекулярних комп'ютерів. Монографія, Краматорськ, 2018. – 516 с. ISBN978-617-7415-40-3.
2. Лисенко О. М. Синтез полі- та гетероциклічних сполук на основі N-заміщених 1,4-бензохінононімінів. Автореф. дис. канд. хім. наук, Дніпро, 2020. – 27 с.
3. Авдєєнко А. П. Активований стерично напружений зв'язок C=N в N-заміщених п-хінонімінах. Автореф. дис. докт. хім. наук, Дніпро, 2020. – 52 с.
4. Титов Е. А., Авдєєнко А. П. Взаимодействие N, N'-бисарил(алкил)сульфонил-1,4-хинондииминов с диалкилфосфитами // Журн. орган. химии. – 1973. – Т. 43, № 8. – С. 1686–1691.
5. Авдєєнко А. П., Титов Е. А. Реакция N-арен(алкан)сульфонил-п-хинономоно- и -дииминов с триалкилфосфитами // Журн. орган. химии. – 1974. – Т. 44, № 5. – С. 1032–1038.
6. Титов Е. А., Бурмистров С. И., Подобуев Г. А. Взаимодействие N-аренсульфонилхинониминол с первичными аминами // Журн. орган. химии. – 1972. – Т. 8, № 4. – С. 821–825.
7. Авдєєнко А. П., Евграфова Н. И. Реакция N-арилсульфонил-п-нафтохинониминол с ацилгидразинами // Журн. орган. химии. – 1987. – Т. 23, Вып. 5. – С. 1060–1063.

8. Авдеєнко А.П., Холмовой Ю.П., Коновалова С.О., Юсіна Г.Л. Спосіб вимірювання окисно-відновних потенціалів N-заміщених п-хінонімінів // Патент України № 142060, заявл. 21.11.19, опубл. 12.05.2020. Бюл. № 9.
9. Белов А.В., Ничолода В.М., Колодяжний М.В., Бурмистров К.С., Бутырина Т.Е., Мурашев Б.В. Окислительно-восстановительные потенциалы хиноидных систем хинолинового ряда // Вопросы химии и хим. технол. – 2017. – Т. 1. – С. 4-10.

Стаття надійшла до редакції 29.06.2021

**А. П. Авдеенко, Ю. П. Холмовой, А. Л. Юсіна**

Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра химии и охраны труда, ул. Академическая, 72, Краматорск, 84313, Украина, e-mail: [chimist@dgma.donetsk.ua](mailto:chimist@dgma.donetsk.ua)

## **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКЦИЯХ N-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,4-НАФТОХИНОНИМИНОВ С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ**

Реакция N-арилсульфонил-1,4-нафтохинониминов с ароматическими аминами и ароилгидразинами протекает по схеме 1,4-присоединения, однако в качестве продуктов реакции выделяются окисленные продукты присоединения. Окислителем может быть как исходный нафтохинонимин, так и кислород воздуха. В ходе исследований установлено, что кислород воздуха в условиях проведения реакции 1,4-нафтохинониминов с ароилгидразинами является единственным окислителем, который окисляет продукт 1,4-присоединения. Этот факт доказан изучением окислительно-восстановительных потенциалов. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов проводилось методом прямой потенциометрии (вариант срединного потенциала).

**Ключевые слова:** нафтохинонимин, аминанафтол, окислительно-восстановительный потенциал, метод прямой потенциометрии в варианте срединного потенциала.

**A. P. Avdeenko, Yu. P. Kholmovoi, A. L. Yusina**

Donbas State Engineering Academy, Department of Chemistry and Labor Protection, Akademichna str., 72, Kramatorsk-13, 84313, Ukraine; [chimist@dgma.donetsk.ua](mailto:chimist@dgma.donetsk.ua)

## **REDOX PROCESSES IN THE REACTIONS OF N-ARYLSULFONYL-1,4-NAPHTHOQUINONEIMINES WITH CERTAIN NUCLEOPHILES**

Quinone-hydroquinone pairs are prototypes of organic redox systems, and studies of the electrochemical behavior of these compounds are of great interest for research. Electrochemical behavior associated with the equilibrium of electron-proton transfer provides information about the molecular structure and environment of the process. Apart from chemical aspects, quinones play an important role in the biochemistry of living cells. Quinone derivatives, used as drugs for several types of human cancers, have been found to have their biological activity related to their redox behavior. Quinoneimines-aminophenols form similar pairs.

In nucleophilic addition reactions of N-substituted p-quinoneimines, parallel redox processes are often observed, and the higher the redox potential of quinoneimine, the greater the likelihood of such processes. Naphthoquinoneimines with aromatic amines and acylhydrazines follow the scheme of 1,4-addition, but as reaction products are oxidized products -4-arylsulfonylamido-2-arylamino(2-arylamino)-1,4-naphthoquinoneimines. The oxidant may be the original naphthoquinoneimine and oxygen. Studies have shown that oxygen in the reaction of 1,4-naphthoquinoneimines with acylhydrazines is the only oxidant that oxidizes the product of 1,4-addition, as evidenced by the study of redox potentials. Both oxidized and reduced form of the compounds, as naphthoquinoneimine and the corresponding aminonaphthol, are used to determine the redox potential by direct potentiometry. Due to the instability of the reduced form in the case of the pair naphthoquinoneimine-aminonaphthol, we used only the reduced form, which is oxidized in the cell by oxygen. The redox potential of the naphthoquinoneimine-aminonaphthol galvanic pair was determined as the average value between the potential  $E_{\max}$ , which was established in the system upon complete oxidation of the starting substance, that is, when only naphthoquinoneimine remains in the system, and the potential  $E_{\min}$ , which was registered at the beginning of the process in the system with the reduced form – the corresponding aminonaphthol. This is the method of direct potentiometry in the variant of the middle potential.

**Key words:** naphthoquinoneimine, aminonaphthol, redox potential, direct potentiometry method in the middle potential version.

## REFERENCES

1. *Avdeenko A.P., Konovalova S.A.* Hinoniminy ot protivorakovykh preparatov do molekulyarnykh komp'yuterov: monografija. [Quinone imines: from anticancer drugs to molecular computers: monograph]. Kramatorsk, 2018, 516 p. (in Russian).
2. *Lysenko O.M.* Sintez poli- ta geterociklichnykh spolkov na osnovi N-zamishchenih 1,4-benzohinonmonoiminyv. Avtoref. dis. kand. him. nauk [Synthesis of poly- and heterocyclic compounds based on N-substituted 1,4-benzoquinone monoimines. Abstr. dr. phyl. and chem. sci. diss], Dnipro, 2020, 27 p. (in Ukrainian)
3. *Avdeenko A.P.* Aktyvovaniy sterichno napruzheniy zv'jazok C=N v N-zamishchenih p-hinoniminah. Avtoref. dis. dokt. him. nauk [Activated sterically strained bond C = N in N-substituted p-quinoneimines. Abstr. dr. chem. sci. diss]. Dnipro, 2020, 52 p. (in Ukrainian)
4. *Titov Ye. A., Avdeenko A.P.* Reaction of N, N'-bisaryl(alkyl)sulfonyl-1,4-quinonediimines with dialkylphosphites. Russ. J. Gen Chem. 1973, vol. 43, no 8, pp. 1686-1691. (in Russian)
5. *Avdeenko A.P., Titov Ye.A.* Reaction of N-arene(alkane)sulfonyl-p-quinonemono- and -diimines with trialkylphosphites. Russ. J. Gen. Chem. 1974, vol. 44, no 5, pp. 1032-1038. (in Russian)
6. *Titov Ye.A., Burmistrov S.I., Podobuev G.A.* Interaction of N-arenesulfonylquinonimines with primary amines J. Org. Chem. 1972, vol. 8, no 4, pp. 821-825. (in Russian)
7. *Avdeenko A.P., Evgrafova N.I.* Reaction of N-arylsulfonyl-p-naphthoquinonimines with acylhydrazines. J. Org. Chem. 1987, vol. 23, no 5, pp. 1060-1063. (in Russian)
8. *Avdeenko A.P., Kholmvoi Yu.P., Konovalova S.O., Yusina G.L.* Sposib vimirjuvannja okisno-vidnovnih potencialiv N-zamishchenih p-hinoniminyv [Method of measuring redox potentials of N-substituted p-quinonimines]. Patent UA, no 142060, publ. 12.05.2020. (in Ukrainian).
9. *Belov A.V., Nichvoloda V.M., Kolodjzhnyy M.V., Burmistrov K. S., Butyrina T. Ye., Murashevich B. V.* Okislitel'no-vosstanovitel'nye potencialy hinoidnykh sistem hinolinovogo rjada [Redox potentials of quinoid systems of quinoline series]. Voprosy Khimii i Khim. Tekhnol. 2017, no 1, pp. 4-10 (in Russian).