

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНООКСИМА 1,4-БЕНЗОХИНОНА И 5-(ГИДРОКСИМИНО)ХИНОЛИН-8(5H)-ОНА С АЛКАН- И ЦИКЛОАЛКАНДИАМИНАМИ

© 2024 г. Н. А. Гаврилова^{a, *}, А. В. Усольцева^a, Е. С. Семиченко^a,
Т. Ю. Иваненко^b, А. А. Кондрасенко^b, Г. А. Субоч^a

^a Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева,
Россия, 660037 Красноярск, просп. им. газ. “Красноярский рабочий”, 31

^b Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КИЦ СО РАН,
Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50с24

*e-mail: nataliagavrilova@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.07.2023 г.

После доработки 18.07.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Аминированием монооксима 1,4-бензохинона и 5-(гидроксимино)хинолин-8(5H)-она диаминами $H_2N-R-NH_2$ ($R = -(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_4-$; *транс*-1,4-циклогексилен) получены соответствующие *N,N'*-бис(4-нитрозофенил)диамины и *N,N'*-бис(5-нитрозохинолин-8-ил)диамины. Выделены устойчивые алкан- и циклоалкандиаминовые соли монооксима 1,4-бензохинона и 5-(гидроксимино)хинолин-8(5H)-она.

Ключевые слова: аминирование, монооксим 1,4-бензохинона, 5-(гидроксимино)хинолин-8(5H)-он, алкан- и циклоалкандиамины, 4-нитрозоанилин, *S*-динитрозоарены, алкан- и циклоалкандиаминовые соли

DOI: 10.31857/S0514749224050102 EDN: RCTSKO

ВВЕДЕНИЕ

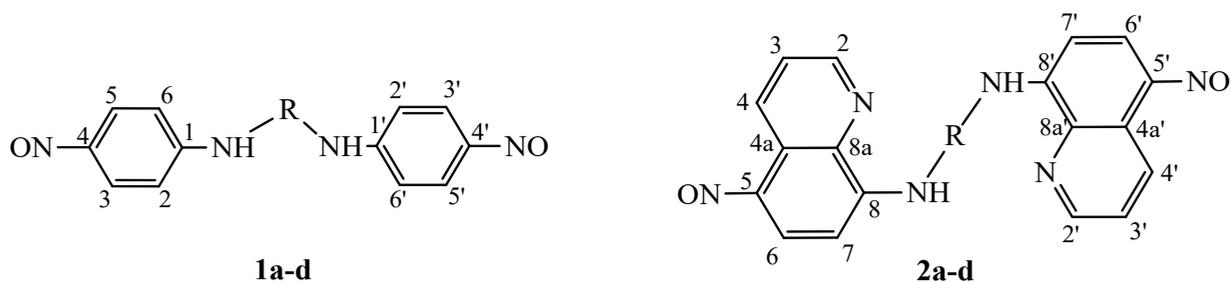
S-Динитрозоарены, такие как *n*-динитрозобензол и динитрозогенерирующие системы на основе диоксима 1,4-бензохинона или хиноловых эфиров диоксима 1,4-бензохинона, являются перспективными вулканизирующими агентами, особенно в области низкотемпературной вулканизации [1, 2]. В то же время вторичные 4-нитрозоанилины, образующие прочные ковалентные связи между азотом нитрозогруппы и полимерной цепью, применяются в полимерных композициях в качестве “привитых” антиоксидантов, не вымывающихся из резин при эксплуатации в агрессивных средах [3, 4].

Объединение в структуре одной молекулы 2 *S*-нитрозоанилиновых фрагментов может привести к получению соединений с полифункциональными свойствами в полимерных композициях. Вышеуказанным структурным критериям отвечают *N,N'*-бис(4-нитрозофенил)алкан(циклоалкан)диамины **1a–d** и *N,N'*-бис(5-нитрозохинолин-8-ил)

алкан(циклоалкан)диамины **2a–d** (рис. 1). Недавно показано, что *N',N''*-бис(4-нитрозофенил)этан-1,2-диамин **1a** (рис. 1) и *N',N''*-бис(5-нитрозохинолин-8-ил)гексан-1,6-диамин **2c** (схема 1) проявляют свойства эффективных структурирующих агентов и одновременно стабилизаторов аминного типа в полимерных композициях на основе непредельных каучуков [5–7]. Кроме того, соединение **2c** является модификатором адгезии резин к металлу [7] за счет образования хинолин-8-аминовыми группами устойчивых хелатных комплексов [8, 9].

Поэтому синтез соединений, являющихся по своей структуре одновременно *S*-динитрозо соединениями и вторичными жирноароматическими аминами, является актуальной задачей, а наличие в структуре аминохинолинового фрагмента расширяет спектр полифункционального действия динитрозо соединений.

Литературные данные по синтезу алкандиаминов **1** и **2** крайне ограничены. Соединение **1a** полу-



1a–d, 2a–d: R = $-(\text{CH}_2)_2-$ (a); R = $-(\text{CH}_2)_4-$ (b); R = $-(\text{CH}_2)_6-$ (c); R = 1,4-циклогексилен (d)

Рис. 1. Структуры диаминов **1a–d** и **2a–2d**

чали перегруппировкой Фишера–Хеппа N^1, N^2 -динитрозо- N^1, N^2 -дифенил-1,2-этандиамина [10]. Однако известно, что перегруппировке Фишера–Хеппа препятствуют объёмные N -алкильные группы. Так, не удалось провести реакцию с N -нитрозо- N -октадециланилином [11].

Сведения о синтезе алкандиаминов **1a–d** с 3, 4 и более метиленовыми группами между нитрозоанилиновыми фрагментами в литературе нами не найдены.

Единственным известным примером алкандиаминов **2** является N^1, N^6 -бис(5-нитрозохинолин-8-ил)гексан-1,6-диамин **2c**, который получен нами [12] при изучении аминирования 5-(гидросимино)хинолин-8(5*H*)-она (5-нитрозохинолин-8-ола, **4**) алифатическими аминами.

В настоящей работе исследовано взаимодействие монооксима 1,4-бензохинона **3** и 5-(гидросимино)хинолин-8(5*H*)-она **4** с первичными диаминами с целью получения N, N' -бис(4-нитрозофенил)алкандиаминов и N, N' -бис(5-нитрозохинолин-8-ил)алкандиаминов, являющихся перспективными полифункциональными структурирующими и модифицирующими агентами в полимерных композициях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Длина и гибкость метиленового мостика, связывающего нитрозоанилиновые или нитрозохинолинаминные фрагменты, может влиять на физико-механические свойства полимерных материалов. Поэтому мы изучили взаимодействие монооксима **3** и хинолина **4** с первичными диаминами, отличающимися строением углеводородного мостика, связывающего аминогруппы: 1,2-этандиамином (**5a**), 1,4-бутандиамином (**5b**), 1,6-гександиамином (**5c**) и *транс*-1,4-циклогександиамином (**5d**) (схемы 1, 2). Реакцию проводили в пиридине

при двукратном мольном избытке соединений **3** и **4**.

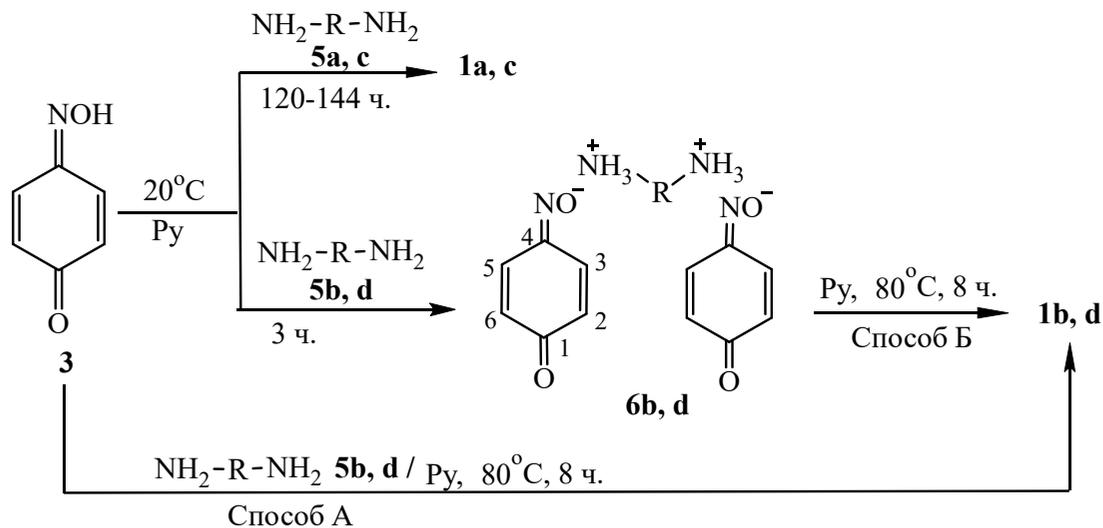
Соединения **1a, c** (схема 1) образуются при 20°C в течение 120–144 ч (ТСХ-контроль). Взаимодействие монооксима **3** с диаминами **5b, d** и хинолина **4** с диаминами **5a, b, d** при 20°C приводит к образованию ранее неизвестных диаммониевых солей **6b, d** (схема 1) и **7a, b, d** (схема 2), которые формируются в реакционной смеси в виде мелкокристаллических осадков, что препятствует аминированию. Однако нитрозоанилины **1b, d** (схема 1) и нитрозохинолинамины **2a, b, d** (схема 2) удалось получить при выдерживании смеси монооксима **3** с диаминами **5b, d** и хинолина **4** с диаминами **5a, b, d** при 80°C в течение 8 ч (способ А).

Соли **6b, d** и **7a, b, d** после фильтрования и промывания диэтиловым эфиром устойчивы в сухом виде при длительном хранении на воздухе при 20–30°C. Нагреванием диаммониевых солей **6b, d** и **7a, b, d** при 80°C в пиридине в течение 8 ч получили продукты аминирования **1b, d** (схема 1, способ Б) и нитрозохинолинамины **2a, b, d** (схема 2, способ Б).

При замене пиридина на ДМСО, в котором соли **6b, d** и **7a, b, d** хорошо растворимы, соль **7a** переходит в продукт аминирования **2a** при 20–25°C в течение 168 ч с выходом 70% (схема 2, способ В). В случае солей **6b, d** и **7b, d** превращение в соответствующие диамины **1b, d** и **2a, b, d** в ДМСО происходит только при нагревании, но препаративного значения этот способ не имеет.

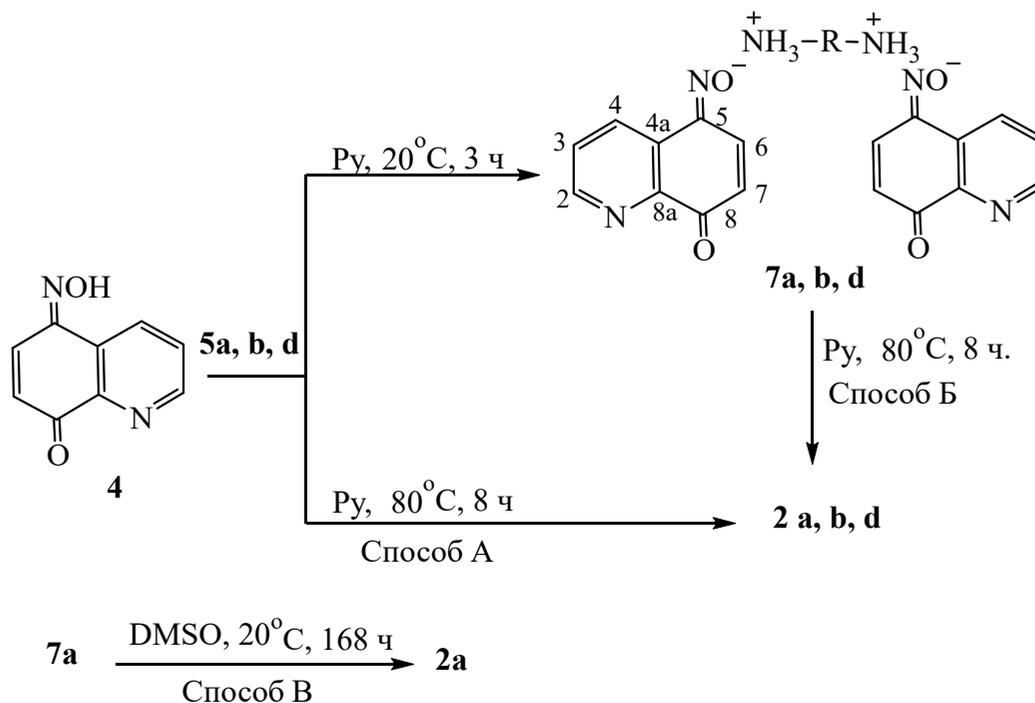
Несмотря на то, что соединение **1a** впервые было синтезировано в 1897 г. [10], доступные аналитические данные фрагментарны, спектральные характеристики отсутствуют. Поэтому состав и строение соединений **1a–d** установили по совокупности данных элементного анализа (**1a–d**), масс-спектрометрии (**1a**), спектроскопии ЯМР ^{13}C (**1a, c**), ^1H (**1a–d**) и электронной спектроскопии (**1a–d**).

Схема 1



R = $-(\text{CH}_2)_2-$ (**1a, 5a**); R = $-(\text{CH}_2)_4-$ (**1b, 5b, 6b**); R = $-(\text{CH}_2)_6-$ (**1c, 5c**); R = 1,4-циклогексилен (**1d, 5d, 6d**)

Схема 2



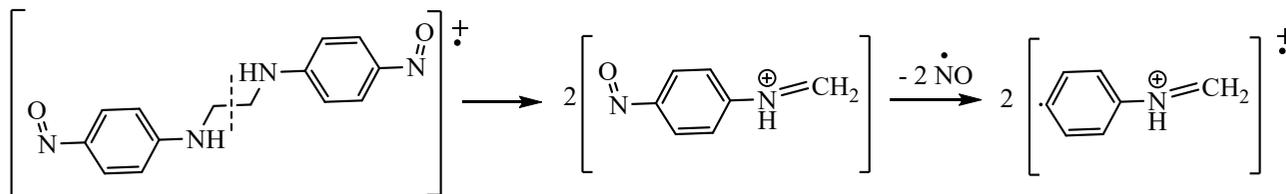
R = $-(\text{CH}_2)_2-$ (**2a, 7a**); R = $-(\text{CH}_2)_4-$ (**2b, 7b**); R = 1,4-циклогексилен (**2d, 7d**)

В масс-спектре соединения **1a** присутствует пик молекулярного иона 270 (22.8%), соответствующий расчетному. Максимальную интенсивность (100%) имеет сигнал фрагментного иона $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}=\text{CH}_2]^+$ m/z 105, который образуется при характерном для

алкилариламинов разрыве алифатической C–C связи [13] и выбросе группы NO (схема 3).

В спектре ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , 22°C) соединения **1a** атомы углерода метиленовых групп дают сигнал при 41.61 м.д. Сигналы атомов

Схема 3



углерода $C^{1,1'}$ и $C^{4,4'}$ (рис. 1) находятся, соответственно, при 156 м.д. и 163.68 м.д. Сигналы остальных атомов углеродов бензольного кольца уширены и поэтому не детектируются. Ранее отмечалось, что полный набор сигналов атомов углеродов в спектрах ЯМР ^{13}C 4-нитрозодиметиланилина и 1,4-бис(4-нитрозофенил)пиперазина обнаруживается только при заторможенном вращении вокруг C–N связи [14–16].

В спектре 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 22°C) нитрозоанилинов **1a–d** уширенный сигнал в области 8.28–9.38 м.д. отнесен к протонам $H^{3,3'}$ находящимся в *орто*- и “*анти*”-положении к NO-группе (рис. 1). Сигнал протонов $H^{5,5'}$, вместе с сигналами протонов $H^{2,2'}$ и $H^{6,6'}$, находится в области 6.16–7.33 м.д. Уширение сигналов протонов $H^{3,3'}$ и $H^{5,5'}$, а также большая разница в химических сдвигах этих протонов (≈ 2 м.д.) обусловлены заторможенным вращением нитрозогруппы вдоль связи C–N и ее большой магнитной анизотропией [17,18]. Протоны $H^{3,3'}$ находящиеся в *орто*- и “*анти*”-положении к NO-группе, значительно дезэкранированы, что приводит к сдвигу сигнала протонов в более слабое поле. Аналогичные особенности ЯМР 1H спектра (ДМСО- d_6) наблюдались для 4-нитрозодиметиланилина [19] и 1,4-бис(4-нитрозофенил)пиперазина [16].

Отнесение сигналов протонов $H^{3,3'}$ и $H^{5,5'}$ было подтверждено методом динамического ЯМР (ДЯМР). Анализ температурной зависимости показал эволюцию сигналов $H^{3,3'}$ и $H^{5,5'}$ при повышении температуры в ЯМР 1H спектрах (ДМСО- d_6) соединений **1a** (рис. 2) и **1d**. Экспериментальные ЯМР 1H спектры соединений **1a** и **1d**, полученные при 22, 35, 45 и 52°C, сопоставляли со спектрами, которые моделировали, изменяя константы скорости обмена между эталонными сигналами протонов в арильных кольцах. Компьютерное моделирование спектров ЯМР 1H и расчет констант скорости обмена k выполняли с использованием пакета программного обеспечения gNMR 5.0.6.0. [20].

При нагревании растворов соединений **1a** и **1d** в ДМСО- d_6 от 22 до 52°C наибольшие изменения в спектрах ЯМР 1H (рис. 2) происходят в химических

сдвигах сигналов протонов $H^{3,3'}$ и $H^{5,5'}$, которые, уширяясь, сближаются, и при 35°C происходит их коалесценция. При этом уширенный синглетный сигнал, соответствующий протонам в *мета*-положении к NO-группе $H^{2,2'}$ и $H^{6,6'}$ соединения **1a** при 6.76 м.д., при повышении температуры не меняет положения и при температуре выше 45°C расщепляется в дублет. Подобные изменения в ЯМР 1H спектре 4-нитрозодиметиланилина в D_2O при повышении температуры отмечались ранее [19].

В спектрах 1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 22°C) соединений **1a–d** протоны 2 NH-групп дают сигнал в области 7.95–8.05 м.д. При переходе температуры от 22 к 52°C в спектрах соединений **1a, d** наблюдается небольшое смещение сигнала протонов аминогрупп в сторону сильного поля (на ≈ 0.17 м.д.), что, видимо, связано с диссоциацией межмолекулярных водородных связей при повышении температуры и сопровождается таким же смещением сигналов следовых количеств воды в растворителе. Химический сдвиг протонов аминогрупп в соединении **1a–c** близок к химическому сдвигу аминогруппы (7.54 м.д.) в спектре ЯМР 1H (ДМСО- d_6) 3,5-диметил-*N*-(1-адамантил)этил-4-нитрозоанилина [21].

Сигналы протонов группы N–CH₂ соединений **1a–c** в области 3.29–3.53 м.д. и группы N–CH соединения **1d** в области 3.39–3.61 м.д. (ДМСО- d_6 , 22°C) слегка уширены из-за заторможенного вращения вокруг связи $C_{аром}–NH$ вследствие р,π-сопряжения аминогруппы с ароматическим ядром. При нагревании выше 35°C барьер вращения преодолевается и сигналы групп N–CH₂ соединения **1a** и N–CH нитрозоанилина **1d** в спектре ЯМР 1H становятся мультиплетными.

Набор сигналов протонов мостикового фрагмента N–R–N (R = $-(CH_2)_2-$; $-(CH_2)_4-$; 1,4-циклогексилен) соединений **1a–d** и соотношение сумм интегральных интенсивностей ароматических протонов и алифатических протонов в спектрах ЯМР 1H соответствует структурам, содержащим 2 нитрозоанилиновых фрагмента.

Для подтверждения строения соединения **1a**, кроме анализа спектральных данных, нами осуществлен его встречный синтез *S*-нитрозированием N^1, N^2 -дифенил-1,2-этандиамина (**8**) в среде

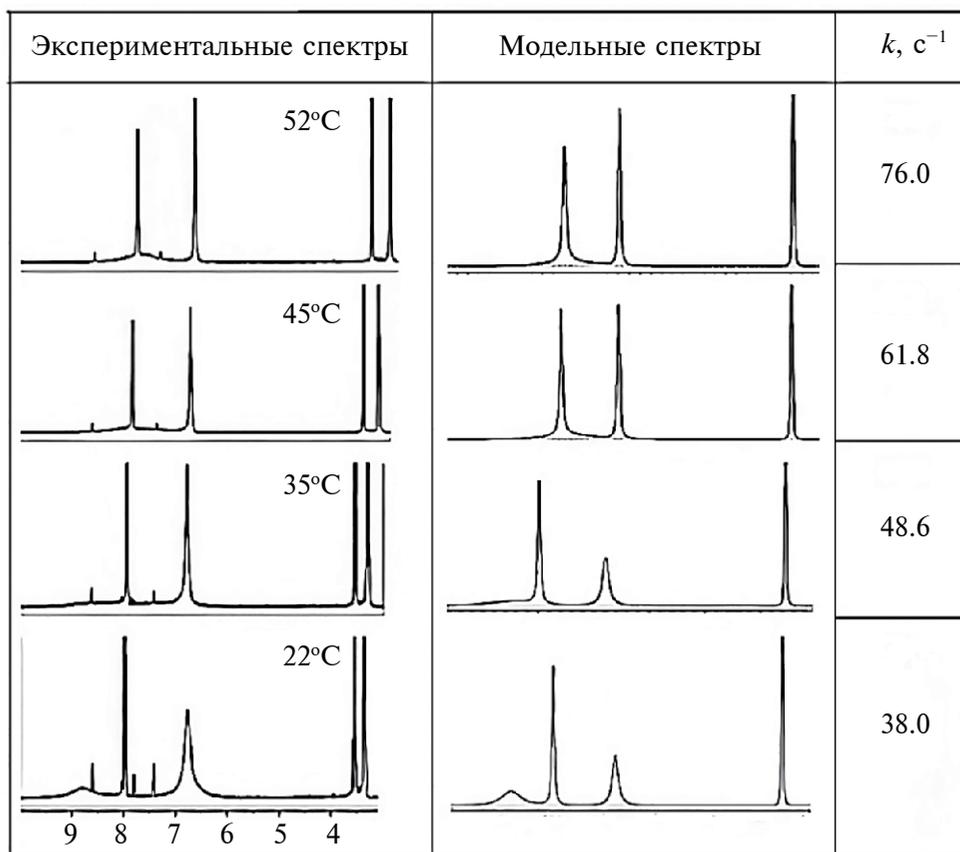
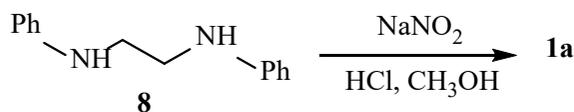


Рис. 2. Влияние температуры на экспериментальные и смоделированные с использованием пакета программного обеспечения gNMR 5.0.6.0 [20] спектры ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) соединения **1a**.

метанола, насыщенного HCl (схема 4, способ Б). Данные электронной, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии соединения **1a**, синтезированного аминированием и полученного встречным синтезом, идентичны.

В спектрах ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) соединений **2a–d** сигналы протонов хинолиновых фрагментов и NH-групп находятся в области 6.50–9.80 м.д. Точное отнесение сигналов хинолиновых протонов затруднено из-за уширения, связанного с большим барьером вращением вокруг связи C–NO и высокой анизотропией нитрозогруппы. Кроме того, возможен быстрый (в шкале времени ЯМР) обмен протона между аминогруппой и азотом пиридинового цикла при образовании внутримолекулярной водородной связи (ВМВС), а также замедленного вращения вокруг связи C–NH. Для соединения **2a**

Схема 4



сделали отнесение сигнала $\text{H}^{2,2'}$ (рис. 1) при 8.9 м.д., исходя его из корреляции с сигналом $\text{C}^{2,2'}$ 149.4 м.д. в спектре HSQC ^1H – ^{13}C . Такой же кросс-пик $\text{H}^{2,2'}/\text{C}^{2,2'}$ 8.9/149.6 обнаружен в спектре HSQC ^1H – ^{13}C (ДМСО- d_6) гексан-1,6-диамина **2c**, полученного по нашей методике [5], для которого ранее отсутствовали спектральные данные в ДМСО- d_6 .

В спектрах ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) соединений **2a–d** наблюдается попарное наложение сигналов симметричных CH_2 (**2a–d**) и CH (**2d**) групп алифатического мостика, что в совокупности с отношением суммы интегральных интенсивностей протонов в области 6.50–9.80 м.д. и протонов алифатических групп соответствует структурам с 2 хинолиновыми фрагментами.

Состав и строение солей **6b, d, 7a, b, d** подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

В спектрах ЯМР ^1H (ДМСО- d_6) солей **6b, d** и **7a, b, d** отношение суммы интегральных интенсивностей ароматических протонов и мостиковых протонов катиона диаммония показало образование

солей одного типа, в которых катион диаммония и анион соответствующего хинонмонооксида содержатся в соотношении 1 : 2.

Присутствие в спектрах ЯМР ^{13}C ($\text{DMCO}-d_6$) солей **6b**, **d** сигналов карбонильного углерода ($\text{C}=\text{O}$) в области 183–186 м.д. и иминного атома углерода ($\text{C}=\text{N}$) в области 158–160 м.д. свидетельствует о бензохинонмонооксимном строении соединений в растворе в ДМСО. Это заключение согласуется с данными о строении солей монооксида 1,4-бензохинона [22, 23].

В спектрах ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$) диаммониевых солей **6b**, **d** уширенный сигнал протонов H^3 , H^5 хиноидного фрагмента находится в области 7.42–7.46 м.д. Уширение сигнала протонов H^3 , H^5 может быть объяснено большим барьером инверсии в оксидах, из-за чего протоны H^3 и H^5 становятся магнитнонеэквивалентными, что ранее отмечалось для солей щелочных металлов монооксида 1,4-бензохинонов [22]. Сигнал протонов H^2 , H^6 на 6.14–6.15 м.д. дублетный. В спектре HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ -соединения **6d** имеется кросс-пик $\text{H}^{2,6}$ и $\text{C}^{2,6}$ 6.15 м.д./122.5 м.д.

В кристаллическом состоянии соли **6b**, **d**, по данным ИК-спектров, находятся в хиноноксимной форме. В ИК-спектрах **6b**, **d** присутствуют полосы валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ (1590–1600 cm^{-1}) и группы $\text{C}=\text{N}$ (1500–1530 cm^{-1}) в областях, характерных для щелочных солей хинонмонооксида [22]. Валентные колебания $\text{N}-\text{H}$ -связей аммонийных групп катиона диаммония солей **6b**, **d** проявляются в виде широкой высокоструктурированной полосы в области 2100–3000 cm^{-1} .

Для определения строения аниона хинолиновых солей **7a**, **b**, **d** в $\text{DMCO}-d_6$ мы предварительно изучили особенности строения соединения **4** в $\text{DMCO}-d_6$. Ранее было показано [24, 25], что соединение **4** в $\text{DMCO}-d_6$ находится в гидроксиминной форме, однако соотношение *Z*-, *E*-изомеров (рис. 3) не определяли.

Строение хинолина **4** в $\text{DMCO}-d_6$ устанавливали на основании данных ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также в результате анализа двумерных ЯМР-спектров HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, COSY $^1\text{H}-^1\text{H}$, HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ и NOESY $^1\text{H}-^1\text{H}$. В спектрах ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$) и ЯМР ^{13}C присутствует двойной набор сигналов протонов и углеродов хинолинового фрагмента. По данным констант спин-спиновой взаимодействия (КССВ) спектра ЯМР ^1H и HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ($\text{DMCO}-d_6$) оба набора относятся к гидроксиминной форме. В спектре NOESY $^1\text{H}-^1\text{H}$ наблюдается кросс-пик сигнала протона H^6 преобладающей формы (95%) с сигналом протона NOH -группы (13.54 м.д.). Отнесение дублетного сигнала протона H^6 при 8.01 м.д. сле-

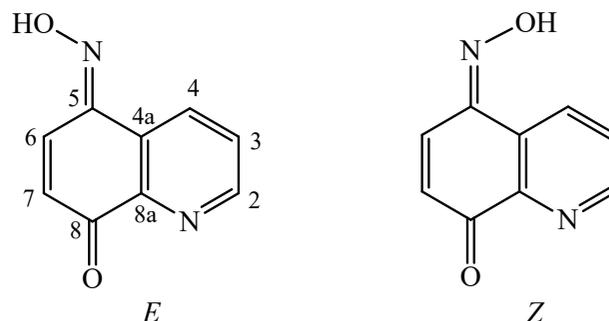


Рис. 3. *Z*-, *E*-изомеры гидроксиминной формы хинолина **4**

дали на основании корреляции в спектре HMBC $^1\text{H}-^{15}\text{N}$, в котором есть кросс-пики сигнала H^6 и сигнала ядра азота NOH -группы при 397.74 м.д. Таким образом, соединение **4** в $\text{DMCO}-d_6$ находится преимущественно в *E*-гидроксиминной форме (95%), содержание *Z*-изомера составляет около 5% (рис. 3).

В растворах солей **7a**, **b**, **d** в $\text{DMCO}-d_6$ анион находится в хиноноксимной форме, на что указывает наличие в ЯМР ^{13}C -спектрах сигнала атома углерода $\text{C}=\text{O}$ в области 182.84–182.89 м.д. В спектре ЯМР ^1H ($\text{DMCO}-d_6$) солей **7a**, **b**, **d** имеется 2 набора сигналов хинолинового фрагмента, отнесенных к *Z*- и *E*-изомерам аниона. Парные сигналы *Z*- и *E*-изомеров определяли по КССВ. Сопоставление спектров солей **7a**, **b**, **d** и хинолина **4** показало, что преобладающим является *E*-изомер. Соотношение между *E*- и *Z*-изомерами равно 6 : 1 для соединения **7a** и 5 : 1 для соединений **7b**, **d**. Для *E*-изомера полное отнесение сигналов протонов и атомов углерода сделано на основании данных о КССВ и корреляциях в спектрах HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (для солей **7b**, **d**) и HMBC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (для соли **7d**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ход реакции и чистоту соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil марки (ПТСХ-АФ-В, Россия, г. Краснодар) с УФ индикатором, элюент – этилацетат, пятна детектировали в УФ свете.

Коммерческие реагенты использовали без дополнительной очистки. Монооксим 1,4-бензохинона получали по методике [26].

ИК спектры регистрировали с помощью ИК микроскопа SpecTRA TECH InspectIR на базе ИК Фурье-спектрофотометра Impact 400 (США). Исследуемый образец наносили на позолоченную пластину, раскатывали с помощью роликового ножа, укладывали на столик микроскопа и запи-

сывали спектр НПВО. Диапазон волновых чисел 4000–650 см⁻¹, детектор МСТ/А, объектив Si Carlugs с разрешением 1.928 см⁻¹, количество сканирований 64, ПО OMNIC 5.1 E.S.P

Масс-спектр регистрировали на приборе Finnigan MAT 8200 (Германия) (ЭУ, 70 эВ) в ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) сняты на приборе Helios Omega (США) при толщине слоя 1 см в области 200–500 нм при концентрации 5·10⁻⁵ моль/л, а в области 500–800 нм – при концентрации 10⁻² моль/л. Спектры ЯМР ¹H (600 МГц) и ¹³C (150 МГц) регистрировали в ДМСО-*d*₆ на приборе Bruker Avance III 600 (Германия) Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Все сигналы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C в ДМСО-*d*₆ приведены относительно резонансных пиков ДМСО-*d*₆ растворителя (2.50 и 39.7 м.д., соответственно). Спектры HSQC ¹H–¹³C записаны с использованием вариации с редактированием. Спектры НМВС ¹H–¹⁵N записаны для констант около 5 Гц. Шкала химических сдвигов ¹⁵N на спектре ¹H–¹⁵N НМВС дана относительно NH₃ в качестве стандарта.

Компьютерное моделирование спектров ЯМР ¹H и расчет констант скорости обмена выполнены с использованием пакета программного обеспечения gNMR 5.0.6.0. [20]. Вначале для спектра, в отсутствие обмена, теоретически моделировали формы линий эталонных сигналов протонов. Затем в результате программного изменения химических сдвигов, ширины сигналов на полувысоте и КССВ (если есть) формы линий были оптимизированы с использованием метода наименьших квадратов с экспериментально наблюдаемыми формами линий в файлах с расширением srg. Спектры, рассчитанные с фиксированной разностью между химическими сдвигами эталонных сигналов, фиксированной шириной на полувысоте и константами связи, коррелировали с серией экспериментальных температурно-зависимых спектров, полученных при изменении константы скорости обмена. В результате были определены константы скорости для каждого спектра при соответствующей температуре (рис. 2).

N¹,N²-Бис(4-нитрозофенил)этан-1,2-диамин (1a).
Способ А. К раствору 1 г (8 ммоль) монооксима 1,4-бензохинона (**3**) в 30 мл пиридина при перемешивании по каплям прибавляли 0.32 г (3.7 ммоль) 70%-ного водного раствора 1,2-этандиамина. Реакционную смесь выдерживали при 20°C в течение 120 ч, выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали 50 мл диэтилового эфира. Для получения дополнительного количества соединения **1a** фильтрат выливали в 300 мл воды со льдом, выде-

лившийся осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения запаха пиридина, затем промывали 10 мл этанола. Суммарный выход 0.7 г (70%), темно-зеленые кристаллы, т.пл. 208–210°C. Электронный спектр (растворитель), λ_{макс}, нм (ε): (этанол), 426 (49906); (ДМСО), 698 (125). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (22°C) 3.51–3.53 м (4H, 2CH₂), 6.16–7.33 уш.с (6H, H^{2,2'} + H^{6,6'} + H^{5,5'}), 7.95–7.99 уш.с (2H, 2NH), 8.28–9.38 уш.с (2H, H^{3,3'}); (35°C) 3.53 кв (4H, J 2.9 Гц, 2CH₂), 6.76 с (4H, H^{2,2'} + H^{6,6'}), 7.90 с (2H, 2NH), сигналы H^{3,3'} и H^{5,5'} очень уширены и не детектируются; (45°C) 3.55–3.51 м (4H, 2CH₂), 6.76 д (4H, J 8.5 Гц, H^{2,2'} + H^{6,6'}), 7.84 с (2H, 2NH), сигналы H^{3,3'} и H^{5,5'} очень уширены и не детектируются; (52°C) 3.55–3.51 м (4H, 2CH₂), 6.76 д (4H, J 8.8 Гц, H^{2,2'} + H^{6,6'}), 7.64 уш.с (4H, H^{3,3'} + H^{5,5'}), 7.80 с (2H, 2NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д. (22°C): 41.61(CH₂), 156.0 (C^{1,1'}), 163.7 (C^{4,4'}), сигналы C^{2,2'}, C^{3,3'}, C^{5,5'}, C^{6,6'}, очень уширены и не детектируются. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 271 (3) [M+I]⁺, 270 (23) [M]⁺, 135 (6), 105(100). Найдено, %: C 62.89; H 5.65; N 20.33. C₁₄H₁₄N₄O₂. Вычислено, %: C 62.21; H 5.22; N 20.73. M 279.29.

Способ Б (встречный синтез). К 4 г (109 ммоль) HCl в 6.5 мл метанола при 0–5°C прибавляли 0.85 г (4 ммоль) диамина **8**. К полученной смеси при интенсивном перемешивании и температуре 5°C прибавляли 1.1 г (16 ммоль) нитрита натрия. Через 30 мин прекращали охлаждение и перемешивали смесь при 20–25°C в течение 24 ч. Затем выливали в 200 г льда и нейтрализовали водным раствором NH₃ при 0–5°C до pH ~ 8.0. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Выход 0.57 г (53%), т.пл. 205–208°C. Электронный спектр (растворитель), λ_{макс}, нм (ε): (этанол), 426 (49850); (ДМСО), 698 (121). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (22°C) 3.51–3.53 м (4H, 2CH₂), 6.16–7.33 уш.с (6H, H^{2,2'} + H^{6,6'} + H^{5,5'}), 7.95–7.99 уш.с (2H, 2NH), 8.28–9.38 уш.с (2H, H^{3,3'}). Найдено, %: C 62.75; H 5.77; N 20.23. C₁₄H₁₄N₄O₂. Вычислено, %: C 62.21; H 5.22; N 20.73. M 279.29.

Соединения 1b, d. *Общая методика.* *Способ А.* К раствору 0.5 г (4 ммоль) 1,4-бензохинонмонооксида (**3**) в 20 мл пиридина прибавляли при перемешивании 2 ммоль соответствующего диамина **5b** (0.18 г) или **5d** (0.23 г). Полученную суспензию перемешивали в течение 8 ч при 80°C. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в лед с водой. Через 24 ч выделившийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до исчезновения запаха пиридина, затем этанолом (10 мл).

Способ Б. Суспензию 2 ммоль, соответственно, соли **6b** (0.67 г) или **6d** (0.72 г) в 12 мл пиридина перемешивали 8 ч при 80°C. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в лед с водой. Через 24 ч выделившийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до исчезновения запаха пиридина, затем этанолом (10 мл).

N¹,N⁴-Бис(4-нитрозофенил)бутан-1,4-диамин (1b). *Способ А:* выход 0.48 г (80%); *способ Б:* выход 0.46 г (76%), коричневатый порошок, т.разл. 130°C. Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 272 (9525), 436 (43100); (ДМСО), плечо 550–730. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.70 уш.с (4H, 2CH₂), 3.29 уш.с (4H, 2N–CH₂), 6.30–7.16 уш.с (6H, H^{2,2'} + H^{6,6'} + H^{5,5'}), 7.76–8.05 уш.с (2H, 2NH), 8.31–9.44 уш.с (2H, H^{3,3'}). Найдено, %: C 65.11; H 5.95; N 18.05. C₁₆H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: C 64.41; H 6.08; N 18.78. *M* 298.14.

N¹,N⁴-Бис(4-нитрозофенил)-транс-циклогексан-1,4-диамин (1d). *Способ А:* выход 0.47 г (73%); *способ Б:* выход 0.45 г (70%), коричневатый порошок, т.разл. 184°C. Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 272 (9037), 426 (49906). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: (22°C) 1.25–1.49 уш.м (4H, 4H_{ax}), 1.98–2.11 уш.м (4H, 4H_{eq}), 3.39–3.61 уш.с (2H, 2N–CH), 6.31–8.94 м (10H, 8H_{аром} + 2NH); (35°C) 1.32–1.53 м (4H, 4H_{ax}), 1.98–2.11 уш.м (4H, 4H_{eq}), 3.58 уш.с (2H, 2N–CH), 6.65–6.94 м (4H, H^{2,2'} + H^{6,6'}), 7.79 д (2H, *J* 7.7 Гц, 2NH), сигналы H^{3,3'} и H^{5,5'} очень уширены и не детектируются; (45°C) 1.34–1.52 м (4H, 4H_{ax}), 1.93–2.08 м (4H, 4H_{eq}), 3.54–3.61 м (2H, 2N–CH), 6.72–6.85 м (4H, H^{2,2'} + H^{6,6'}), 7.73 д (2H, *J* 7.7 Гц, 2NH), сигналы H^{3,3'} и H^{5,5'} очень уширены и не детектируются; (52°C) 1.34–1.52 м (4H, 4H_{ax}), 1.93–2.08 м (4H, 4H_{eq}), 3.54–3.61 м (2H, 2N–CH), 6.72–6.85 м (4H, H^{2,2'} + H^{6,6'}), 7.69 д (2H, *J* 7.7 Гц, 2NH), сигналы H^{3,3'} и H^{5,5'} очень уширены и не детектируются. Найдено, %: C 67.08; H 5.85; N 17.05. C₁₈H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 66.65; H 6.21; N 17.27. *M* 324.38.

N¹,N⁶-Бис(4-нитрозофенил)гексан-1,6-диамин (1c). К раствору 1.46 г (12 ммоль) 1,4-бензохинон-монооксида (**3**) в 40 мл пиридина при перемешивании по каплям прибавляли раствор 0.68 г (6 ммоль) гексаметилендиамина **5c** в 10 мл пиридина при 20°C. Через 144 ч реакционную смесь выливали в лед с водой, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до исчезновения запаха пиридина, затем промывали 10 мл этанола. Выход 1.27 г (65%), зеленый порошок, т.пл. 151–153°C (этилацетат). Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 428 (47000), 681 (113). Спектр

ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.42 уз.м (4H, 2CH₂), 1.61 уз.м (4H, 2CH₂), 3.24 с (4H, 2N–CH₂), 6.64–7.00 уш.с (6H, H^{2,2'} + H^{6,6'} + H^{5,5'}), 7.8–8.0 с (2H, 2NH), 8.56–9.0 м (2H, H^{3,3'}). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: 26.7 (2CH₂), 28.9 (2CH₂), 42.8 (2N–CH₂), 108.2, 110.7, 114.3, 143.0 (C^{3,3'}), 156.6 (C^{1,1'}), 163.7 (C^{4,4'}). Найдено, %: C 66.71; H 6.05; N 17.83. C₁₈H₂₂N₄O₂. Вычислено, %: C 66.24; H 6.79; N 17.17; O 9.80. *M* 326.39.

5-(Гидроксимино)хинолин-8(5H)-он (4). Соединение **4** получали по методике [27] из 8-гидроксихинолина и перекристаллизовывали из этанола с активированным углем. Т.пл. 235°C. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: (*E*-изомер, 95%) 6.74 д (1H, *J* 10.4 Гц, H⁷); 7.72 д.д (1H, *J* 8.2, 4.4 Гц, H³), 8.01 д (1H, *J* 10.5 Гц, H⁶), 8.55 д.д (1H, *J* 8.1, 1.7 Гц, H⁴), 8.87 д.д (1H, *J* 4.5, 1.6 Гц, H²); (*Z*-изомер, 5%) 6.72 д (1H, *J* 10.0 Гц, H⁷), 7.78 д.д (1H, *J* 8.4, 4.5 Гц, H³), 7.52 д (1H, *J* 10.2 Гц, H⁶), 8.91 д.д (1H, *J* 4.5, 1.6 Гц, H²), 9.44 д.д (1H, *J* 8.4, 1.6 Гц, H⁴); *Z*- и *E*-изомеры: 13.54 уш.с (1H, NOH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м.д.: (*Z*- и *E*-изомеры) 145.13 (C^{8a}); (*E*-изомер) 126.03 (C⁶), 127.49 (C³), 130.70 (C^{4a}), 131.41 (C⁴), 132.16 (C⁷), 145.47 (C⁵), 151.78 (C²), 183.51 (C⁸); (*Z*-изомер) 125.14 (C^{4a}), 127.21 (C³), 129.59 (C⁷), 137.98 (C⁴), 142.30 (C⁶), 146.03 (C⁵), 151.60 (C²), 182.23 (C⁸). Найдено, %: C 62.75; H 3.05; N 15.83. C₉H₆N₂O₂. Вычислено, %: C 62.07; H 3.47; N 16.09. *M* 174.16.

Соединения 2a, b, d. *Общая методика.* *Способ А.* К раствору 0.5 г (2.9 ммоль) хинолина **4** в 25 мл пиридина прибавляли по каплям при перемешивании 1.45 ммоль соответствующего диамина **5a** (0.087 г), **5b** (0.116 г), **5d** (0.165 г). Смесь перемешивали 8 ч при 80°C. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в лед с водой. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до исчезновения запаха пиридина, затем промывали 10 мл этанола.

Способ Б. Суспензию 1.45 ммоль соответствующей соли **7a** (0.59 г), **7b** (0.62 г), **7d** (0.67 г) в 10 мл пиридина перемешивали при температуре 80°C в течение 8 ч. Затем реакционную смесь охлаждали и выливали в лед с водой. Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали холодной водой до исчезновения запаха пиридина, затем этанолом (10 мл).

N¹,N²-Бис(5-нитрозохинолин-8-ил)этан-1,2-диамин (2a). *Способ А:* выход 0.4 (73%); *способ Б:* выход 0.36 г (68%), коричневые кристаллы, т.разл. 158–160°C. *Способ В.* Соль **7a** 1.5 ммоль (0.61 г) растворяли в 10 мл ДМСО при 20°C и выдерживали при этой температуре 168 ч. Цвет смеси при этом менялся от

ярко-зеленого до темно-коричневого. Образовавшиеся в реакционной смеси светло-коричневые кристаллы соединения **2a** отфильтровывали. Для получения дополнительного количества соединения **2a** фильтрат выливали в 300 мл воды со льдом, выделившийся порошкообразный осадок коричневого цвета отфильтровывали, промывали холодной водой, затем этанолом. Выход 0.37 г (70%), коричневые кристаллы, т.разл. 160°C. Электронный спектр (ДМСО), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 468 (29000), 722 (44). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 3.93 уш.с (4H, CH_2), 6.44–7.37 уш. м (4H, $\text{H}^{6,6'}$, $\text{H}^{7,7'}$), 7.90 м (2H, $\text{H}^{3,3'}$), 8.75–9.03 уш.с (2H, $\text{H}^{2,2'}$), 9.24 уш.с (2H, 2NH), 9.13–9.94 уш.с (2H, $\text{H}^{4,4'}$). Спектры HSQC ^1H – ^{13}C , δ , м.д.: 8.9/149.4. Найдено, %: C 65.18; H 4.05; N 21.65. $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 64.51; H 4.33; N 22.57. *M* 372.38.

***N*¹,*N*⁴-Бис(5-нитрозохинолин-8-ил)бутан-1,4-диамин (2b).** *Способ А*: выход 0.37 г (64%); *способ Б*: выход 0.35 г (60%), коричневый порошок, т.разл. 150–152°C. Электронный спектр (ДМСО), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 442 (30400), 690 (120). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.83 с (4H, β - CH_2), 3.63 с (4H, α - CH_2), 6.70–7.30 уш.с (4H, $\text{H}^{6,6'}$, $\text{H}^{7,7'}$), 7.89 уш.с (2H, $\text{H}^{3,3'}$), 8.70–8.90 уш.с (2H, $\text{H}^{2,2'}$), 9.08 уш.с (2H, 2NH), 9.60–9.80 уш.с (2H, $\text{H}^{4,4'}$). Найдено, %: C 66.38; H 4.65; N 20.15. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 65.99; H 5.03; N 20.99.

***N*¹,*N*⁶-Бис(5-нитрозохинолин-8-ил)гексан-1,6-диамин (2c).** Синтезировали по методике [12]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.44 с (4H, 2γ - CH_2), 1.73 с (4H, 2β - CH_2), 3.64 с (4H, 2N– CH_2), 6.80–7.40 уш.с (4H, $\text{H}^{6,6'}$, $\text{H}^{7,7'}$), 7.92 с (2H, $\text{H}^{3,3'}$), 8.72–9.05 уш.с (2H, $\text{H}^{2,2'}$), 9.13–9.67 уш.с (2H, 2NH), 9.70–9.40 уш.с (2H, $\text{H}^{4,4'}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 26.48 (γ - CH_2), 28.80 (β - CH_2), 43.69 (N– CH_2). Спектр HSQC ^1H – ^{13}C , δ , м.д.: 8.9/149.2.

***N*¹,*N*⁴-Бис(5-нитрозохинолин-8-ил)-*транс*-циклогексан-1,4-диамин (2d).** *Способ А*: выход 0.37 г (60%); *способ Б*: выход 0.35 г (57%), желто-коричневый порошок, т.разл. 191–193°C. Электронный спектр (ДМСО), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 453 (11540), 720 (94). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (ДМСО): 1.88 с (4H, 4H_{ax}), 2.14 с (4H, 4H_{eq}), 3.95 с (2H, 2N–CH), 6.70–7.04 уш.с (2H, $\text{H}^{6,6'}$, $\text{H}^{7,7'}$), 7.95 уш.с (2H, $\text{H}^{3,3'}$), 8.63 уш.с (2H, $\text{H}^{2,2'}$), 8.95 уш.с (2H, 2NH), 9.75 уш.с (2H, $\text{H}^{4,4'}$). Найдено, %: C 68.27; H 4.95; N 19.15. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$. Вычислено, %: C 67.59; H 5.20; N 19.71.

Соединения 6b, d. *Общая методика.* К раствору 0.5 г (4 ммоль) монооксида 1,4-бензохинона **3** в 7 мл пиридина при 20°C прибавляли по каплям при перемешивании 2 ммоль соответствующего диами-

на **5b** (0.16 г), **5d** (0.23 г). Затем смесь перемешивали при 20°C в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 5 мл пиридина, затем 20 мл диэтилового эфира.

Бис(4-(оксидоимино)-2,5-циклогексадиен-1-он)бутан-1,4-диаммония (6b). Выход 0.59 г (85%), темно-зеленый порошок, т.разл. 148–150°C. Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 262 (11900), 404 (81250); (ДМСО), 621 (87). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.51–1.59 м (4H, β - CH_2), 2.74–2.79 м (4H, α - CH_2); сигналы протонов групп 2NH₃⁺ уширены и накладываются на сигнал протонов следов H₂O в растворителе в области 3.70–4.50 м.д.; 6.15 д (4H, *J* 9.1 Гц, H², H⁶), 6.79–8.05 уш.с (4H, H³, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 25.71 (β - CH_2), 39.17 (H₃⁺N–CH₂), 121.96 (C², C⁶), 159.16 (C=NO⁻), 182.85 (C=O); сигналы C⁵, C³ уширены и не детектируются. Спектр HSQC ^1H – ^{13}C , δ , м.д.: 6.15/122 уш. Найдено, %: C 58.08; H 5.98; N 16.05. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 57.48; H 6.58; N 16.76. *M* 334.38.

Бис(4-(оксидоимино)-2,5-циклогексадиен-1-он)-*транс*-циклогександиаммония (6d). Выход 0.59 г (87%), зеленый порошок, т.разл. 158–160°C. Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 262 (6900), 403 (37025); (ДМСО), 623 (69). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.23–1.33 м (4H, 4H_{ax}), 1.91 к (4H, 4H_{eq}, *J* 2.9 Гц), 2.85–2.88 м (2H, ⁺NH₃–CH); сигналы протонов групп 2NH₃⁺ уширены и накладываются на сигнал протонов следов H₂O в растворителе в области 3.30–4.20 м.д.; 6.14 д (4H, *J* 9.3 Гц, H², H⁶), 6.80–8.20 уш.м (4H, H³, H⁵). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 30.3 (CH₂), 49.0 (CH), 122.52 (C_{аром}), 158.85 (C=NO⁻), 182.79 (C=O). Сигналы C⁵, C³ уширены и не детектируются. Найдено, %: C 60.18; H 6.08; N 15.10. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: C 59.99; H 6.71; N 15.55. *M* 360.4.

Соединения 7a, b, d. *Общая методика.* К раствору 0.5 г (3 ммоль) хинолина **4** в 20 мл пиридина при 20°C прибавляли по каплям и перемешивании 1.5 ммоль соответствующего диамина **5a** (0.09 г), **5b** (0.12 г), **5d** (0.17 г) (для получения **7a** можно использовать 70%-ный водный раствор соединения **5a**). После добавления диамина смесь перемешивали 3 ч при 20°C. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали 5 мл пиридина, затем 20 мл диэтилового эфира.

Бис((5*E*,*Z*)-5-(оксидоимино)хинолин-8-оксо-5,8-дигидрохинолин)этан-1,2-диаммония (7a). Выход 0.41 г (80%), оранжевый мелкокристаллический порошок, т.разл. 150–152°C. Электронный спектр (ДМСО), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): 450 (14000), 640 (55).

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*Z*-изомер и *E*-изомер в соотношении 1:4) 2.72–2.74 м (4H, CH_2), 6.0–7.0 уш.с (1H, 2NH_3^+); (*Z*-изомер) 6.51 д (2H, $J_{7,6}$ 10.0 Гц, H^7), 7.59 уз.м (2H, H^3), 8.03 уш.д (2H, $J_{7,6}$ 9.0 Гц, H^6), 8.66 уш.с (2H, H^2), 9.76 д (2H, J 8.3 Гц, H^4); (*E*-изомер) 6.52 д (2H, $J_{7,6}$ 10.30 Гц, H^7), 7.66 д.д (2H, $J_{3,2}$ 4.4 Гц, $J_{3,4}$ 8.0 Гц, H^3), 7.70 м (2H, $J_{6,7}$ 10.1 Гц, H^6), 8.79 д (2H, $J_{2,3}$ 4.4 Гц, $J_{2,4}$ 1.7 Гц, H^2), 8.84 д.д (2H, $J_{4,3}$ 7.8 Гц, $J_{4,2}$ 2.1 Гц, H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*-изомер) 41.11 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 122.60 (C^6), 126.58 (C^3), 127.51 (C^7), 130.61 (C^4), 150.09 (C^2 , $\text{C}=\text{NO}^-$), 183.01 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: С 59.28; Н 4.15; N 19.85. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$ Вычислено, %: С 58.82; Н 4.94; N 20.58.

Бис((5*E*,*Z*)-5-(оксидоимино)хинолин-8-оксо-5,8-дигидрохинолин)-1,4-бутандиамония (7b). Выход 0.52 г (84%), коричневатый порошок, т.разл. 118–120°C. Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 409 (30000); (ДМСО), 618 (85). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*E*- и *Z*-изомеры в соотношении 5:1) 1.51–1.54 м (4H, $\beta\text{-CH}_2$), 2.70–2.72 м (4H, $\alpha\text{-CH}_2$); (*Z*-изомер) 6.47 д (2H, $J_{7,6}$ 9.8 Гц, H^7), 7.59 м (2H, H^3), 8.10 д (2H, $J_{6,7}$ 9.5 Гц, H^6), 8.65 д (2H, $J_{2,3}$ 4.2 Гц, H^2), 9.79 д (2H, $J_{4,3}$ 8.3 Гц, H^4); (*E*-изомер) 6.43 д (2H, $J_{7,6}$ 10.1 Гц, H^7), 7.59 д (2H, $J_{6,7}$ 10.1 Гц, H^6), 7.63 д.д (2H, $J_{3,4}$ 8.3 Гц, $J_{3,2}$ 4.3 Гц, H^3), 8.74 д (2H, $J_{2,3}$ 4.0 Гц, H^2), 8.96 д.д (2H, $J_{4,3}$ 8.2 Гц, $J_{4,2}$ 1.5 Гц, H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*-изомер) 27.42 ($\beta\text{-CH}_2$), 40.51 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 121.52 (C^6), 124.40 (C^7), 126.30 (C^3), 130.35 (C^4), 140.58 (C^9), 149.43 (C^2), 150.08 ($\text{C}=\text{NO}^-$), 182.89 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, δ , м.д.: 6.4/124.4; 7.59/121.52; 7.63/126.30; 8.73/149.47; 8.95/130.35. Найдено, %: С 60.98; Н 4.91; N 18.95. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 60.54; Н 5.54; N 19.25.

Бис((5*E*,*Z*)-5-(оксидоимино)хинолин-8-оксо-5,8-дигидрохинолин)-1,4-транс-циклогександиамония (7d). Выход 0.63 г (79%), темно-желтый порошок, т.разл. 170–172°C. Электронный спектр (растворитель), $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): (этанол), 409 нм (29600); (ДМСО), 618 (70). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (*E*- и *Z*-изомеры в соотношении 5:1) 1.23–1.30 м (4H, $4\text{H}_{\text{ак}}$), 1.87–1.92 м (4H, $4\text{H}_{\text{ек}}$), 2.80–2.84 м (2H, $2\text{N}-\text{CH}_2$); (*Z*-изомер) 6.49 д (2H, $J_{7,6}$ 9.6 Гц, H^7), 7.59 м (2H, H^3), 8.13 д (2H, $J_{6,7}$ 9.5 Гц, H^6), 8.65 д (2H, $J_{2,3}$ 4.3 Гц, H^2), 9.79 д (2H, $J_{4,3}$ 8.4 Гц, H^4); (*E*-изомер) 6.43 д (2H, $J_{7,6}$ 10.1 Гц, H^7), 7.58 д (2H, $J_{6,7}$ 10.0 Гц, H^6), 7.64 д.д (2H, $J_{3,4}$ 8.3 Гц, $J_{3,2}$ 4.3 Гц, H^3), 8.74 д (2H, $J_{2,3}$ 4.2 Гц, H^2), 8.98 д (2H, $J_{4,3}$ 8.2 Гц, H^4). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (*E*-изомер) 31.24 ($\beta\text{-CH}_2$), 49.29 ($\text{N}-\text{CH}_2$), 121.29 (C^6), 124.40 (C^7), 126.25 (C^3), 130.34 (C^4), 149.39 (C^2), 150.07 ($\text{C}=\text{NO}^-$), 182.86 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр HSQC $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, δ , м.д.: 8.7/149.4. Найдено,

%: С 61.97; Н 5.04; N 17.85. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$. Вычислено, %: С 62.33; Н 5.67; N 18.17.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый метод синтеза структурирующего и модифицирующего агента полимерных композиций – *N*¹,*N*²-бис(4-нитрозофенил)-1,2-этандиамина. Аминированием 1,4-бензохинона и 5-(гидроксимино)хинолин-8(5*H*)-она с алкан- и циклоалкандиаминами синтезирован ряд новых *N,N'*-бис(4-нитрозофенил)- и *N,N'*-бис(5-нитрозохинолин-8-ил)алкандиаминов, являющихся перспективными соединениями с полифункциональным действием в полимерных композициях. Взаимодействием 1,4-бензохинона и 5-(гидроксимино)хинолин-8(5*H*)-она с алкан- и циклоалкандиаминами получены ранее неизвестные диаммониевые соли. На основании спектральных данных установлено, что диаммониевые соли 5-(гидроксимино)хинолин-8(5*H*)-она в растворе ДМСО находятся в виде смеси *Z,E*-гидроксиминоформ.

БЛАГОДАРНОСТИ

ЯМР исследования проведены в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (FWES-2021-0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кондрасенко Александр Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3885-8400>

Субоч Георгий Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2027-8512>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klyuchnikov O. R., Deberdeev R. Ya., Zaikov G. E. *Каучук и резина*. **2005**, 5, 2–5. [Klyuchnikov O. R., Deberdeev R. Ya., Zaikov G. E. *Int. Polymer Sci. Technol.* **2006**, 33, 51–56.] doi 10.1177/0307174X0603300810
2. Ключников О. Р. *С-Нитрозо-N-оксидные системы вулканизации*. Монография. Казань: Изд-во КНИТУ, **2018**.
3. Щерба В.П., Ильин И.А., Захаров Н.Д., Субоч Г.А., Шейн В.Д., Гаврикова Т.Я. *Высокомолекулярная соед.*, **1980**, 22, 696–700.

4. *Химические добавки к полимерам*. Ред. И.П. Маслова. М.: Химия, **1981**, 203.
5. Субоч Г.А., Левченко С.И., Гаврилова Н.А., Семиченко Е.С., Пен В.Р. Пат. 2709874 (**2019**). РФ. *Б.И.* **2019**, № 36.
6. Субоч Г.А., Левченко С.И., Гаврилова Н.А., Семиченко Е.С., Пен В.Р. Пат. 2689583 (**2018**). РФ. *Б.И.* **2019**, № 16.
7. Субоч Г.А., Левченко С.И., Гаврилова Н.А., Семиченко Е.С., Пен В.Р., Усольцева А.В. Пат. 2774179 (**2020**). РФ. *Б.И.* **2022**, № 17.
8. Jensen K.A., Nielsen P.H. *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 1–10. doi 10.3891/acta.chem.scand.18-0001
9. Nielsen P.H., Dahl O. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 1113–1121. doi 10.3891/acta.chem.scand.20-1113
10. Francis F. E. *J. Chem. Soc., Trans.* **1897**, *71*, 422–428. doi 10.1039/ct8977100422
11. Wilenz J. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. **1955**, 1677–1682. doi 10.1039/jr9550001677
12. Гаврилова Н.А., Семиченко, Кондрасенко А. А., Субоч Г.А. *ЖОрХ.* **2016**, *52*, 389–393. [Gavrilova N.A., Semichenko E.S., Kondrasenko A.A., Suboch G.A. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, *52*, 368–372.] doi 10.1134/s107042801603012x
13. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. *Масс-спектрометрия органических соединений*. М.: Химия, **1986**, 131–133.
14. Grishin Yu.K., Sergeyev N.M., Subbotin O.A., Ustunuyuk Yu.A. *Mol. Physics.* **1973**, *25*, 297–310. doi 10.1080/00268977300100281
15. Негребецкий В.В., Боканов А.И., Степанов Б.И. *ЖСХ.* **1981**, *22*, 88–91.
16. Wirth S., Barth F., Lorenz I.-P. *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 2176. doi 10.1039/c1dt11696g
17. Fletcher D.A., Gowenlock B.G., Orrell K.G.J. *Chem. Soc., Perkin Trans.2.* **1997**, 2201–2206. doi 10.1039/a703760k
18. Fletcher D.A., Gowenlock B.G., Orrell K.G. *Chem. Soc., Perkin Trans.2.* **1998**, 797–804. doi 10.1039/a708653i
19. Varadharajan R., Kelley S.A., Jayasinghe-Arachchige V.M., Prabhakar R., Ramamurthy V., Blackstock S.C. *ACS Org. Inorg. Au.* **2022**, *2*, 175–185. doi 10.1021/acsorginorgau.1c00043
20. Budzelaar P. H. M., gNMR for Windows (5.0.6.0), NMR Simulation Programm, **2006**.
21. Гомонова А.Л. Дис. ...канд. хим. наук, Красноярск, **2007**.
22. Авдеенко А.П., Глиняная Н.М., Пироженок В.В. *ЖОрХ.* **1999**, *35*, 1512–1519. [Avdeenko A.P., Glinyanaya N.M., Pirozhenko V.V. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 1480–1487.]
23. Albert K., Häfelinger G., Milart P., Krygowski T. M., Kühn T., Pursch M., Strohschein S. *Z. Naturforschung B.* **1997**, *52*, 263–280. doi 10.1515/znb-1997-0222
24. Khakhlary P., Baruah J.B. *RSC Adv.* **2014**, *110*, 64643–64648. doi 10.1039/c4ra13805h
25. Ishikawa T., Watanabe T., Tanigawa H., Saito T., Kotate K.-I., Ohashi Y., Ishii H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2774–2779. doi 10.1021/jo951873s
26. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. *Практикум по органической химии: Органический синтез*. М.: Высшая школа, **1991**, 120.
27. Кирсанов А.В., Лозинский М.О., Дмитруха В.С., Зарановская Е.В., Кипнис М.С., Куприянова Н.С., Марковский Л.Н., Маловик В.В., Тринус Ф.П., Даниленко В.С. А.С. 609284 (**1979**). СССР. *Б.И.* **1979**, № 43.

Interaction of 1,4-Benzoquinone Monooxime and 5-(Hydroximino)quinoline-8(5*H*)-one with Alkane- and Cycloalkane Diamines

N. A. Gavrilova^{a,*}, A. V. Usoltseva^a, E. S. Semichenko^a, T. Y. Ivanenko^b,
A. A. Kondrasenko^b, and G. A. Suboch^a

^a*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
Krasnoyarskii Rabochii prosp., 31, Krasnoyarsk, 660037 Russia*

^b*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center SB RAS",
Akademgorodok, 50/24, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*e-mail: nataliagavrilova@yandex.ru

Received July 6, 2023; revised July 18, 2023; accepted July 20, 2023

Amination of 1,4-benzoquinone monooxime and 5-(hydroximino)quinoline-8(5*H*)-one with diamines H₂N-R-NH₂ (R = -(CH₂)₂-; -(CH₂)₄-; trans-1,4-cyclohexylene) synthesized the corresponding *N,N*-bis(4-nitrosophenyl)diamines and *N,N*'-bis(5-nitrosoquinolin-8-yl)diamines. Stable alkane- and cycloalkandiamonium salts of 1,4-benzoquinone monooxime and 5-(hydroximino)quinolin-8(5*H*)-one were synthesized.

Keywords: amination, 1,4-benzoquinone monooxime, 5-(hydroximino)quinoline-8(5*H*)-one, alkane- and cycloalkandiamines, 4-nitrosoaniline, C-dinitrosoarenes, alkane- and cycloalkandiamonium salts