

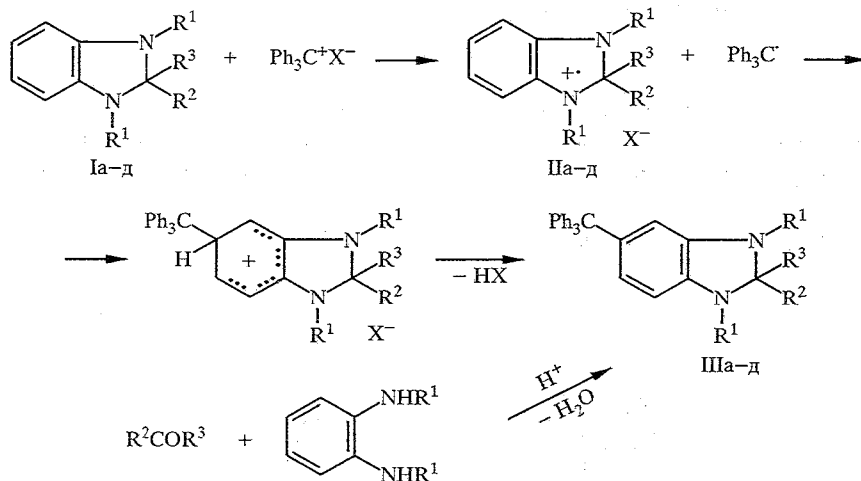
А. С. Морковник, А. Н. Суслов, Е. С. Климов,
З. С. Морковник, О. Ю. Охлобыстин

ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ТРИФЕНИЛМЕТИЛИРОВАНИЕ БЕНЗИМИДАЗОЛИНОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНОГО КАТИОНА

1,2,2,3-Тетразамещенные бензимидазолины при действии трифенилметилперхлората (тетрафторбората) подвергаются электрофильному трифенилметилированию по положению 5. Образующиеся 5-трифенилметилбензимидазолины при дальнейшем взаимодействии с электрофильным агентом превращаются в катион-радикалы. Аналогичное превращение они претерпевают при действии перхлората серебра и молекулярного кислорода. Приведены результаты исследования катион-радикалов методами ЭПР и ПМР.

Электрофильное замещение в бензимидазолинах (2,3-дигидробензимидазолах) затрудняется их склонностью образовывать при взаимодействии с электрофилами продукты дегидрирования или окисления. Например, до настоящего времени не известно ни одного случая такого замещения в бензимидазолинах со связью С(2)—Н, поскольку эти соединения легко дегидрируются различными электрофилами, в том числе трифенилхлорметаном, до солей бензимидазолия [1—4]. Бензимидазолины, не содержащие в положении 2 атома водорода, в ряде случаев удается достаточно гладко нитровать и формилировать до 5-нитро- и 5-формилпроизводных [4, 5]. И соли бензимидазолия, и продукты электрофильного замещения могут образовываться из одного и того же первичного интермедиата — катион-радикала субстрата, возникающего при переносе электрона от гетероцикла к электрофилу [1—6]. В работах [4, 5] приведены экспериментальные данные в пользу реализации одноэлектронного маршрута при нитровании бензимидазолинов.

В настоящей работе мы нашли, что бензимидазолины с заблокированным положением 2 реагируют с трифенилметильным катионом по пути электрофильного замещения. Эта реакция, по-видимому, также имеет ион-радикальный характер и тоже приводит к вступлению заместителя в



I—III a R¹, R² = Me, R³ = Ph; б R¹ = Me, R² = Et, R³ = Ph; в R¹ = Me, R², R³ = -(CH₂)₄-;
г R¹ = Me, R², R³ = -(CH₂)₅-; д R¹ = Et, R² = Ph, X = ClO₄, BF₄

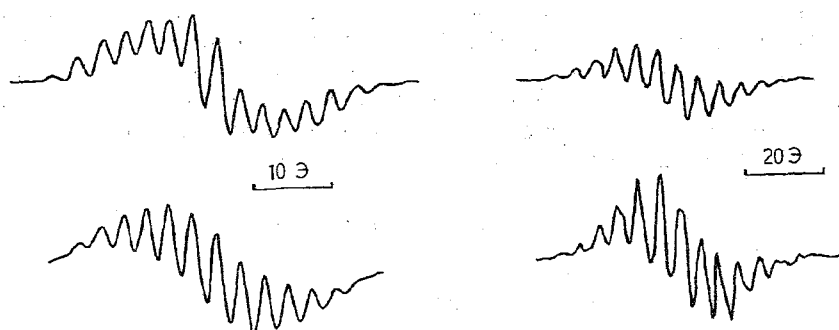


Рис. 2. Спектры ЭПР катион-радикалов Vд (слева вверху) и VI (справа вверху).
Внизу приведены спектры, полученные путем реконструкции

значительное перераспределение плотности неспаренного электрона в данном катион-радикале и в частности на резкое ослабление сверхтонкого взаимодействия с протоном положения б. Данный эффект, по-видимому, обусловлен изменениями в геометрии имидазолинового фрагмента, вызванными влиянием соседнего спироцикла.

Спектр ЭПР радикала Vд (рис. 2) состоит из 14 равноудаленных линий с расщеплением 3,2 Э и обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с ядрами азота, протонами N-метиленовых групп и положения б при соотношении констант СТС

$$a_{N(1)} = a_{N(3)} = 2a_{NH}^{1-CH_2} = 2a_{NH}^{3-CH_2} = 2a_{NH(6)}.$$

Катион-радикал VI имеет нечетный спектр ЭПР (рис. 2) из 15 линий. Мультиплетность спектра обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядрами азота, протоном положения б и девятью протонами метильных групп положения 1,3,5 при равенстве соответствующих констант СТС.

Значения констант СТС бензимидазолиновых катион-радикалов приведены в таблице.

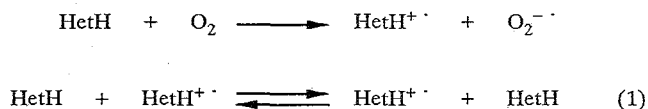
Наблюдающееся двухкратное уменьшение отношения константы a_N к константе СТС α -протонов N-алкильных групп при переходе от катион-радикалов Va—г к катион-радикалу Vд свидетельствует о затрудненности вращения N-этильных групп радикала Vд вокруг связи C—N при достаточно свободном вращении N-метильных групп в остальных радикалах. Аналогичные свойства присущи катион-радикалам 1,2,2,3-тетразамещенных бензимидазолинов [4], а также катион-радикалам феноксиазинового ряда [9].

Правильность интерпретации спектров ЭПР катион-радикалов подтверждена исследованием спектров ПМР соответствующих бензимидазолинов, подвергшихся одноэлектронному автоокислению путем кратко-

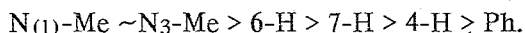
Константы СТС бензимидазолиновых катион-радикалов

Катион-радикал	Константы СТС, Э				
	a_N	a_{NH}^{N-Me}	$a_{NH}^{N-CH_2}$	$a_{NH(6)}$	a_{NH}^{C-Me}
Пд	6,6		3,3	3,3	
Va	6,6	6,6		3,5	
Vб	6,3	6,3		3,3	
Vв	5,7	5,7			
Vг	6,3	6,3		3,5	
Vд	6,4		3,2	3,2	
VI	5,8	5,8		5,8	5,8 [C(5)-Me]

временного выдерживания на воздухе их растворов в смеси дейтерированных хлороформа и бензола (ср. [10]). Данный процесс приводит к накоплению в растворах примеси катион-радикала в концентрациях, достаточных для регистрации методом ЭПР. Оба компонента образующихся таким путем двойных систем находятся в состоянии быстрого электронного обмена, проявляющегося в спектрах ПМР уширением сигналов диамагнитной формы [11]:



Уширение различных сигналов неодинаково и выражено тем сильнее, чем больше константа СТС соответствующего протона (протонов) в парамагнитной форме [12, 13]. Это позволяет определить последовательность убывания протонных констант СТС в катион-радикале. На рис. 3 в качестве примера приведен снятый на воздухе спектр ПМР соединения IIIa. Из его анализа следует, что в катион-радикале бензимидазолина Va константы СТС уменьшаются в следующем ряду:



Отношение уширения сигнала каждой из N-метильных групп (в Гц) к уширению сигнала протона Н(6) в спектрах бензимидазолина IIIa не равно квадрату отношения соответствующих протонных констант СТС. Например, для приведенного на рис. 3 спектра первая величина равна 1,5, тогда как вторая — 3,6. Значит, для указанных протонов не выполняется условие слабого парамагнитного импульса [12, 13]. Условие сильного импульса для них также не выполняется, иначе уширение сигналов практически не зависело бы от величин протонных констант СТС [13]. Таким образом, два указанных типа протонов в условиях эксперимента подвергаются воздействию парамагнитных импульсов средней силы. Это позволяет оценить константу скорости реакции (1) для бензимидазолина IIIa исходя лишь из отношения уширений двух сигналов ПМР (R), соответствующих констант СТС катион-радикала Va и концентрации диамагнитной формы (с_д) при неизвестной концентрации парамагнитной формы [13]:

$$k = 0,5a_1a_2c_d^{-1} [(R-1)(a_1^2 - a_2^2R)^{-1}]^{0,5} \approx 3 \cdot 10^7 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с});$$

$$a_1 = a_{\text{H}}^{\text{NMe}} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ Гц}, \quad a_2 = a_{\text{H}(6)} = 9,8 \cdot 10^6 \text{ Гц},$$

$$R = \Delta\Delta\nu_{1/2}^{\text{NMe}} / \Delta\Delta\nu_{1/2}^{6\text{-H}}.$$

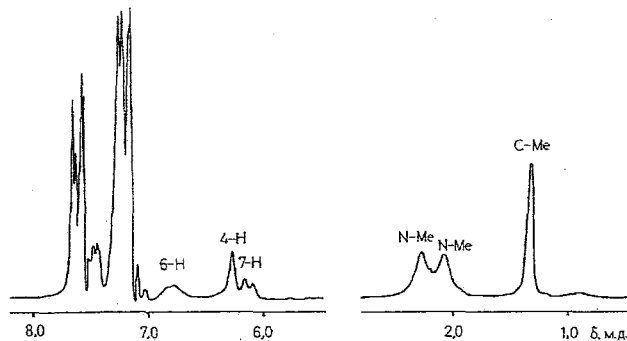


Рис. 3. Спектр ПМР соединения IIIa, подвергшегося незначительному одноэлектронному автоокислению в ходе приготовления его раствора в смеси пердеитеробензола и дейтерохлороформа (6 : 1) на воздухе (с_д = 0,15 M)

Примерно такую же величину k реакция (1) имеет в случае бензимидазолина Ia — аналога соединения IIIa, не содержащего трифенилметильной группы [14]. Следовательно, введение в бензимидазолиновую систему объемистой трифенилметильной группы оказывает незначительное влияние на скорость электронного обмена с катион-радикалом. Данный процесс характеризуется сравнительно небольшими энергетическими барьерами, связанными с внутренней реорганизацией бензимидазолиновой системы при ее переходе из диамагнитного состояния в парамагнитное.

Введение в положение 5 бензимидазолинов трифенилметильного заместителя значительно повышает стабильность катион-радикалов. Так, радикалы Va,б,д разлагаются при комнатной температуре в ацетонитриле лишь за несколько месяцев. Перхлорат катион-радикал Va удалось выделить в виде темно-зеленого парамагнитного порошка, постепенно разлагающегося при хранении. При восстановлении цинковой пылью соль захватывает один электрон и переходит в бензимидазолин IIIa. В то же время наличие в положении 2 5-трифенилметилбензимидазолинов спироцикла приводит к дестабилизации катион-радикалов — катион-радикал Vг разлагается в растворе примерно за несколько суток. Еще ниже стабильность радикала Vв, время жизни которого измеряется несколькими минутами. Описанная зависимость устойчивости катион-радикалов от наличия или отсутствия спироцикла аналогична наблюдающейся в ряду бензимидазолинов, не содержащих трифенилметильной группы [3, 6].

Катион-радикалы Va—д имеют в растворе зеленую окраску, что отличает их от голубых катион-радикалов соединения IV и 1,2,2,3-тетразамещенных бензимидазолинов. Электронные спектры обеих групп катион-радикалов значительно различаются положением двух наиболее длинноволновых полос поглощения. Так, спектры катион-радикала IIa и его трифенилметилсодержащего аналога Va характеризуются значениями λ_{\max} (в MeCN) соответственно 322, 374 (пл), 760 нм [3] и 334, 440 и 715 нм. Следовательно, трифенилметильная группа в положении 5 оказывает значительное влияние на энергетику МО бензимидазолиновых катион-радикалов, которое проявляется несмотря на отсутствие сопряжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЭПР, ПМР и электронные спектры сняты на спектрометрах Radiopan SE-2543, Tesla BS-487C (80 МГц) и Spesord M-40 при комнатной температуре. Данные элементного анализа синтезированных соединений на С, Н, N соответствуют расчетным. Исходные бензимидазолины Ia—г получены по методикам, приведенным в работах [2, 6, 10, 15].

N,N'-Диэтил-о-фенилендиамин. К 200 мл насыщенного спиртового раствора едкого кали добавляют 50 г (0,2 моль) бромистого 1,1-диэтилбензимидазолия и реакционную смесь выдерживают без доступа воздуха в течение суток. Затем ее выливают в 500 мл воды, диамин экстрагируют эфиром, эфирную вытяжку высушивают над поташом, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Выход диамина 22 г (69%). Бесцветное масло с $T_{\text{кип}} 225...230^\circ\text{C}$ (10 мм рт. ст.).

1,3-Диэтил-2-метил-2-фенилбензимидазолин (Id). Смесь 9 г (55 ммоль) N,N'-диэтил-о-фенилендиамина, 17 г (141 ммоль) ацетофенона и 0,2 мл трифторуксусной кислоты нагревают, отгоняя образующуюся воду и избыток ацетофенона. Получают маслообразный остаток, который при длительном выдерживании на воздухе закристаллизовывается. Его растирают с небольшим количеством метанола, отфильтровывают, высушивают. Выход 4,5 г (30%). $T_{\text{пл}} 52,0...53,5^\circ\text{C}$ (из водного метанола).

1,2,3,5-Тетраметил-2-фенилбензимидазолин (IV). Получают аналогично из N,N',4-триметил-о-фенилендиамина и ацетофенона. Образующийся после отгонки избыточного кетона остаток растворяют в гексане и пропускают через колонку с оксидом алюминия. Продукт после отгонки растворителя из элюата выдерживают в вакууме до его кристаллизации, растирают с

небольшим количеством метанола и бензимидазолин отфильтровывают. Выход 36%, $T_{пл}$ 55...56 °С (из водного метанола).

1,2,3-Триметил-2-фенил-5-трифенилметилбензимидазолин (Ша). А. К раствору 6,0 г (25 ммоль) 1,2,3-триметил-2-фенилбензимидазолина (Ia) в 30 мл ацетонитрила добавляют при охлаждении водой и перемешивании 8,8 г (26 ммоль) трифенилметилперхлората. Через 5 мин смесь выливают в 200 мл разбавленного раствора аммиака (1 : 3), маслообразный продукт отделяют, растворяют в 150 мл горячего бензола, раствор сушат поташом и пропускают через колонку с оксидом алюминия, собирая фракцию с наибольшим R_f . Остаток после упаривания элюата кипятят с 50 мл спирта и нерастворившуюся часть — соединение Ша — отфильтровывают. Выход 8,3 г (69%), $T_{пл}$ 213...214 °С (из бензола). Спектр ПМР (C_6D_6): 1,10 (3H, с, C-Me), 1,83 (3H, с, N-Me), 2,03 (3H, с, N-Me), 5,88 (1H, д, 7-H), 6,08 (1H, д, 4-H), 6,58 (1H, д. д, 6-H), 6,87...7,63 м. д. (20H, м, фенильные группы).

Б. К смеси 0,3 г (0,8 ммоль) N,N'-диметил-4-трифенилметил-о-фенилендиамин [8], 1,0 г (8,3 ммоль) ацетофенона добавляют 0,05 мл трифторуксусной кислоты, кипятят смесь 5 мин и отгоняют избыток ацетофенона и воду. Остаток кипятят с 5 мл спирта, нерастворившуюся часть отфильтровывают и очищают как описано выше. Выход соединения Ша 0,15 г (41%), $T_{пл}$ 210...211 °С (из бензола). Проба смешения с образцом, полученным по методу А, не показывает депрессии температуры плавления.

1,3-Диметил-2-этил-2-фенил-5-трифенилметилбензимидазолин (ШБ). Получают аналогично соединению Ша из бензимидазолина Ib и трифенилметилтетрафторбората. Выход 32%, $T_{пл}$ 188...191 °С (из ацетонитрила).

1,3-Диметил-2,2-тетраметил-5-трифенилметилбензимидазолин (Шв). Получен по реакции бензимидазолина Iв с трифенилметилперхлоратом, а также конденсацией N,N'-диметил-4-трифенилметил-о-фенилендиамин с циклопентаном. В качестве кислотного катализатора использовалась уксусная кислота. Выход соединения Шв по первому способу 26%, по второму — 32%, $T_{пл}$ 210...211 °С (из бензола). Спектр ПМР (C_6D_6): 1,3...1,7 (8H, м, $(CH_2)_4$), 1,96 (3H, с, N-Me), 2,15 (3H, с, N-Me), 5,83 (1H, д, 7-H), 5,98 (1H, д, 4-H), 6,53 (1H, д. д, 6-H), 6,7...7,4 м. д. (15H, м, 3 PhH).

1,3-Диметил-2,2-пентаметил-5-трифенилметилбензимидазолин (Шг). Синтезируют трифенилметилированием соединения Ig трифенилметилперхлоратом. Выход 24%, $T_{пл}$ 197...198 °С (из ацетонитрила).

1,3-Диэтил-2-метил-2-фенил-5-трифенилметилбензимидазолин (Шд). Получают трифенилметилированием бензимидазолина Id трифенилметилперхлоратом. Выпавшее после выливания реакционной смеси в раствор аммиака масло отделяют и кипятят с этанолом. Образующийся осадок трифенилметилпроизводного отфильтровывают, промывают этанолом и сушат на воздухе. Выход 52%, $T_{пл}$ 172...173 °С (из этилацетата).

Перхлорат катион-радикала бензимидазолина Ша. К суспензии 0,6 г (1 ммоль) соединения Ша в 4 мл ацетонитрила добавляют 0,46 г (1,2 ммоль) соли $AgClO_4 \cdot 4MeCN$ [16] и реакционную смесь перемешивают 15 мин. Исходный бензимидазолин при этом переходит в раствор, который приобретает интенсивную темно-зеленую окраску. Выпавший осадок металлического серебра отфильтровывают и из фильтрата соль катион-радикала высаждают сухим эфиром. Выход 0,54 г (75%).

Восстановление перхлората катион-радикала Va. Раствор 0,4 г соли катион-радикала, полученной по предыдущей методике, в 15 мл ацетонитрила перемешивают с 3 г цинковой пыли до исчезновения зеленой окраски катион-радикала. Избыток металла отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель и продукт восстановления — бензимидазолин Ша — экстрагируют горячим бензолом. Выход соединения Ша 0,3 г (90%), $T_{пл}$ 211...213 °С (из бензола). Проба смешения с заводским образцом плавится без депрессии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельцов А. В., Гиринович М. З. // ЖОрХ. — 1967. — Т. 3. — С. 1332.
2. Ельцов А. В., Павлич Н. В., Кетлинский В. А. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 1751.
3. Морковник А. С., Климов Е. С., Суслов А. Н., Ивахненко Е. П., Охлобыстин О. Ю., Тертов Б. А. // ХГС. — 1987. — № 5. — С. 634.
4. Морковник А. С. Автореф. дис.... д-ра хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1991.
5. Морковник А. С., Суслов А. Н., Морковник Э. С., Тертов Б. А. // ЖОХ. — 1988. — Т. 58. — С. 446.

6. Морковник А. С., Ивахненко Е. П., Богачев Ю. Г., Тертов Б. А., Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1988. — № 2. — С. 203.
7. Берберова Н. Т., Ивахненко Е. П., Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1979. — № 12. — С. 1696.
8. Морковник А. С., Суслов А. Н., Климов Е. С., Морковник З. С., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1995. — № 5. — С. 640.
9. Riperez F. L., Conesa J. C., Soria J., Aprenda M. C., Cano F. N., Foces-Foces C. // J. Phys. Chem. — 1985. — Vol. 89. — P. 1178.
10. Морковник А. С., Суслов А. Н., Тертов Б. А. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — С. 471.
11. Морковник А. С., Суслов А. Н. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — С. 479.
12. Johnson C. S. // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 39. — P. 2111.
13. De Voer E., MacLean C. // J. Chem. Phys. — 1966. — Vol. 44. — P. 1334.
14. Суслов А. Н., Морковник А. С., Бородкин Г. С. // Теор. и эксперим. химия. — 1990. — № 6. — С. 658.
15. Nelsen S. F., Clennan E. L., Echegoyan L., Grezzo L. // J. Org. Chem. — 1978. — Vol. 43. — P. 2621.
16. Морковник А. С., Морковник З. С., Бессонов В. В. // Ж. неорган. химии. — 1987. — Т. 32. — С. 3106.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии Ростовского
государственного университета,
Ростов-на-Дону 344104

Поступило в редакцию 20.04.95