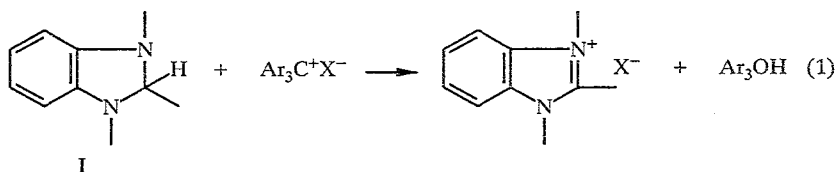


А. С. Морковник, А. Н. Суслов, Е. С. Климов,
З. С. Морковник, О. Ю. Охлобыстин

ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА КАК ИНИЦИИРУЮЩАЯ СТАДИЯ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗИМИДАЗОЛИНОВ
ТРИФЕНИЛМЕТИЛЬНЫМ КАТИОНОМ

Рассмотрен ион-радикальный механизм дегидроароматизации бензимидазолинов триарилметильными катионами, включающий в качестве начальной стадии перенос электрона от гидрогетероароматического соединения к электрофильному реагенту. Сделан вывод о значительном ослаблении связи C(2)—H в образующемся на этой стадии катион-радикале бензимидазолина.

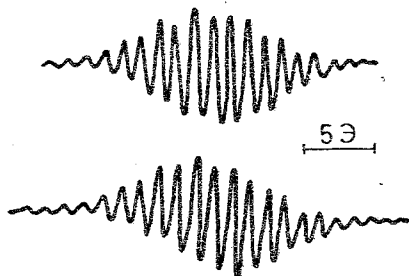
Известно, что бензимидазолины (2,3-дигидробензимидазолы) с атомом водорода в положении 2 легко реагируют с триарилметильными катионами по схеме дегидрирования — гидрирования с образованием солей бензимидазолия и триарилметанов [1, 2]:



Эта реакция, как и многочисленные другие аналогичные превращения с миграцией водорода, может быть классифицирована как электрофильное замещение у атома водорода [3]. Использование для такого рода процессов термина «гидридный перенос» представляется менее удачным. Во-первых, потому, что участие в них иона H⁻ весьма мало вероятно в силу энергетической невыгодности его отщепления от органических соединений, даже от таких, как бензимидазолины, которые из-за низких потенциалов ионизации и высокой стабильности бензимидазолиевых катионов должны терять ион H⁻ намного легче большинства других органических субстратов. Во-вторых, указанный термин создает впечатление об обязательно нерадикальном характере реакции и формально не охватывает широко обсуждавшийся в последние годы одноэлектронный канал дегидрирования, при котором миграции водорода предшествуют перенос электрона и образование катион-радикала «донора гидрид-иона» (см., например, [4]).

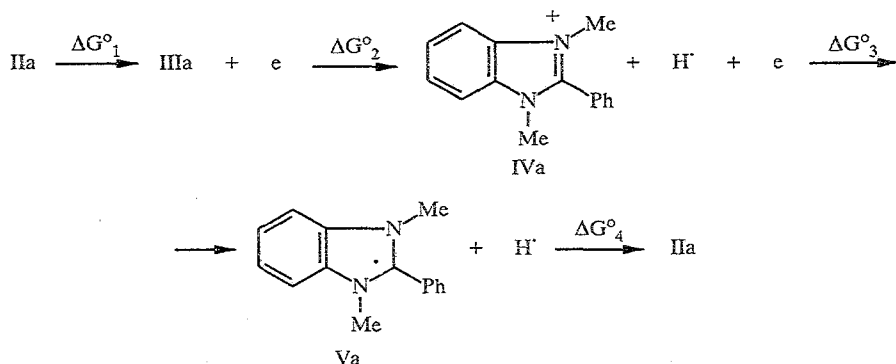
Для реакций (I) одноэлектронный механизм особенно вероятен в силу выраженной склонности бензимидазолинов к донированию электрона электрофильным реагентам [5—7] и энергичных электроноакцепторных свойств триарилметильных катионов. Действие этих факторов приводит к тому, что электронный перенос от простых бензимидазолинов к трифенилметильному катиону должен быть примерно эргонейтральным ($\Delta G^0 \sim 0$)*. Согласно принятой кинетической схеме [11, 12], данный процесс должен происходить в короткоживущем комплексе соударения реагента и субстрата:

* Это следует из приближенного расчета ΔG^0 по формуле $\Delta G^0 = (E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0)F$ [8], где E_{red}^0 и E_{ox}^0 — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, характеризующие процесс восстановления окислителя и окисления восстановителя. Для бензимидазолинов, не содержащих сильных электроноакцепторных (донорных) заместителей, $E_{\text{ox}}^0 \sim E_{\text{ox}}^{\text{P}} \sim 0,3$ В отн. н. к. э. [9], а для катиона Ph₃C⁺ $E_{\text{red}}^0 \sim E_{\text{red}}^{\text{P}} \sim 0,3$ В отн. н. к. э. [10].



Спектр ЭПР трифенилметильного свободного радикала, образующегося в реакции бензимидазолина IIb с трифенилхлорметаном в бензоле (вверху) и его реконструкция (внизу), полученная при константах СТС $a_o = 2,55$, $a_m = 1,11$, $a_n = 2,77$ Э и $\Delta H = 0,38$ Э

Так как триарилметильные радикалы обладают относительно низкой реакционной способностью, недостаточной для отрыва атома водорода от обычных органических субстратов, можно предположить, что мигрирующий атом водорода связан в катион-радикалах бензимидазолинов аномально лабильной связью. Данное свойство должно быть характерно именно для катион-радикальной, но не диамагнитной формы. Это следует из рассмотрения приведенного ниже цикла превращений бензимидазолина IIIa:



В силу свойств цикла,

$$\Delta G_1^0 + \Delta G_3^0 = -(\Delta G_2^0 + \Delta G_4^0),$$

причем величина $-(\Delta G_2^0 + \Delta G_4^0)$ равна изменению свободной энергии связи $\text{C}(2)-\text{H}$ при переходе от бензимидазолина IIa к его катион-радикалу (IIIa). Первый и третий процессы цикла представляют собой отщепление и присоединение электрона. Следовательно,

$$\Delta G_1^0 + \Delta G_3^0 = E_{\text{IVa}^+}^0 - E_{\text{IIa}}^0,$$

где $E_{\text{IVa}^+}^0$ и E_{IIa}^0 — стандартные окислительно-восстановительные потенциалы пар Va/IVa и IIa/IIIa. Точные значения этих потенциалов не известны, но в первом приближении их можно принять равными электрохимическим потенциалам E^P для окисления соединения IIa и восстановления катиона IVa, которые составляют около 0,3 и -1,6 В относительно насыщенного каломельного электрода [9]. Отсюда $\Delta G_1^0 + \Delta G_3^0 \sim 1,9$ эВ (180 кДж/моль). Таким образом, связь $\text{C}(2)-\text{H}$ в катион-радикале IIIa примерно на 180 кДж/моль слабее, чем в диамагнитной форме IIa.

Вывод о наличии в радикале IIIa лабильной связи $\text{C}-\text{H}$ подтверждается также образованием молекулярного водорода при взаимодействии соединения IIa с одноэлектронными окислителями [9].

Можно полагать, что разрыхление связи с участием атома водорода при одноэлектронном окислении является общим свойством соединений, склонных к гидрированию электрофильных агентов. Это подтверждается данными о выделении водорода в реакциях производных 1,2-дигидропиримидина [9] и тризамещенных силанов [16—18] с одноэлектронными окислителями, а также легким отрывом малоактивными свободными радикалами атома водорода от стабильного катион-радикала 1,6-диаза [4.4.4]бициклододекана [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЭПР сняты на приборе Radiopan SE-2543. Реконструкция спектра ЭПР трифенилметильного радикала выполнена с использованием программы ESR-1 на языке Бейсик [20]. Спектр ПМР записан на спектрометре Tesla BS-487C (80 МГц).

Данные элементного анализа описанных соединений на С, Н, N соответствуют вычисленным.

N,N'-Диметил-4-трифенилметил-о-фенилендиамин. К раствору 2,4 г (18 ммоль) N,N'-диметил-о-фенилендиамина в 15 мл ацетонитрила добавляют при перемешивании и охлаждении водой 6 г (18 ммоль) трифенилметилперхлората. Через 5 мин реакционную смесь выливают в 50 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход диамина 2,8 г (42%). $T_{пл}$ 191...192 °С (из пропанола). Спектр ПМР (C_6D_6): 2,11 (3H, с, N-Me), 2,28 (3H, с, N-Me), 6,41 (1H, д, 6-H, $J_{5,6} = 7,5$ Гц), 6,53 (1H, д, $J_{3,5} = 2,0$ Гц), 6,81 (1H, дублет дублетов, 5-H), 6,83...8,00 м. д. (15H, м, протоны фенилов).

1,3-Диметил-2-фенил-5-трифенилметилбензимидазолин (ПБ). К суспензии 3,2 г (8,5 ммоль) N,N'-диметил-4-трифенилметил-о-фенилендиамина в 30 мл *n*-бутанола добавляют 0,5 мл уксусной кислоты и 1,0 г (9,5 ммоль) бензальдегида. Смесь нагревают до кипения, кипятят 5 мин, охлаждают, выпавший осадок бензимидазолина отфильтровывают и высушивают. Выход 2,2 г (69%). $T_{пл}$ 213...214 °С (в вакууме при 2 мм рт. ст.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельцов А. В., Гиринович М. З. // ЖОрХ. — 1967. — Т. 3. — С. 1332.
2. Ельцов А. В., Павлич Н. В., Кетличский В. А. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 1751.
3. Морковник А. С. Автореф.... дис. д-ра хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1991.
4. Охлобыстин О. Ю., Берберова Н. Т. // ХГС. — 1984. — № 8. — С. 1011.
5. Берберова Н. Т., Ивахненко Е. П., Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1979. — № 12. — С. 1696.
6. Морковник А. С., Климов Е. С., Суслов А. Н., Ивахненко Е. П., Охлобыстин О. Ю., Тертов Б. А. // ХГС. — 1987. — № 5. — С. 634.
7. Морковник А. С., Суслов А. Н., Тертов Б. А. // ЖОХ. — 1991. — Т. 61. — С. 471.
8. Электрохимия органических соединений / Под ред. М. Байзера. — М.: Мир, 1976.
9. Морковник А. С., Ивахненко Е. П., Богачев Ю. Г., Тертов Б. А., Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю. // ХГС. — 1988. — № 2. — С. 203.
10. Volz H., Lotsch W. // Tetrah. Lett. — 1969. — N 27. — P. 2275.
11. Ebersson L., Radner F. // Acta Chem. Scand. — 1984. — Vol. 38B. — P. 861.
12. Ebersson L. // Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry. — Berlin: Springer Verlag, 1987. — P. 32.
13. Суслов А. Н., Морковник А. С., Бородкин Г. С. // Теор. и эксперим. химия. — 1990. — № 6. — С. 658.
14. Ebersson L. // Adv. Phys. Org. Chem. — 1982. — Vol. 18. — P. 79.
15. Родионов В. А., Розанцев Э. Г. // Долгоживущие радикалы. — М.: Наука, 1972. — С. 22.
16. Ханичева А. А., Берберова Н. Т., Климов Е. С., Охлобыстин О. Ю. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по пробл. «Комплексы с переносом заряда и ион-радик. соли». — Черногловка, 1984. — С. 180.
17. Титов В. Е., Кошечко В. Г. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по пробл. «Комплексы с переносом заряда и ион-радик. соли» — Черногловка, 1984. — С. 178.
18. Ханичева А. А., Берберова Н. Т., Климов Е. С., Охлобыстин О. Ю. // ЖОХ. — 1985. — Т. 55. — С. 1533.
19. Alder R. W., Bonifacic M., Asmus K.-D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1986. — N 2. — P. 277.
20. Шиф А. И. Дис.... канд. хим. наук. — Ростов-на-Дону, 1989.