

УДК 547.569

О ДЕГИДРИРУЮЩИХ СВОЙСТВАХ 2,2'-(АНТРАЦЕН-9,10-ДИИЛИДЕН) БИС(4,5-ДИФЕНИЛ-2Н-ИМИДАЗОЛА)

**Л. А. Живечкова, А. А. Самсонкин, Е. Е. Мурюмин,
М. К. Пряничникова, Е. П. Коновалова, Б. С. Танасейчук**

В статье представлены результаты изучения дегидрирующих свойств 2,2'-(антрацен-9,10-диилиден)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазола), а также кинетики взаимодействия фенотиазина с 2,2'-(антрацен-9,10-диилиден)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазолом); высказывается предположение о строении продукта присоединения фенотиазина к 2,2'-(антрацен-9,10-диилиден)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазолу).

Ключевые слова: 2,2'-(антрацен-9,10-диилиден)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазол, бисимидазол, фенотиазин, кинетика, скорость реакции, дегидрирование, строение, свойства.

ON THE DEHYDRATING PROPERTIES OF 2,2'-(ANTHRACENE-9,10- DIYLIDENE) BIS(4,5-DIPHENYL-2H-IMIDAZOLE)

**L. A. Zhivechkova, A. A. Samsonkin, E. E. Muryumin,
M. K. Pryanichnikova, E. P. Konovalova, B. S. Tanaseichuk**

Has been studied dehydrating properties 2,2'-(anthracene-9,10-diyllidene)bis(4,5-diphenyl-2H-imidazole). It was found that in the reaction with diphenylamine, hydroquinone, diphenylpicrylhydrazine, acetic acid is formed by source bisimidazole. It was found that in the reaction with phenotiazine – product attaching phenotiazine with 2,2'-(anthracene-9,10-diyllidene)bis(4,5-diphenyl-2H-imidazole). Was the reaction kinetics of phenotiazine with 2,2'-(anthracene-9,10-diyllidene)bis(4,5-diphenyl-2H-imidazole). Found that the rate of this reaction is described by the equation of the second order (the first for each of the participating in the reaction components). Suggested the structure of product attaching of phenotiazine to 2,2'-(anthracene-9,10-diyllidene)bis(4,5-diphenyl-2H-imidazole).

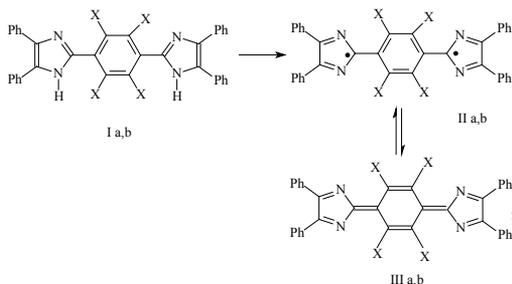
Keywords: imidazole, 2,2'-(anthracene-9,10-diyllidene)bis(4,5-diphenyl-2H-imidazole), bisimidazole, phenotiazine, kinetics, the rate of reaction, structure, dehydrogenation, properties.

Ди- и полирадикалы представляют интерес в качестве строительных блоков для создания органических магнитов [3]. Радикалы триарилимидазолильного ряда в этом отношении являются весьма перспективными, поскольку устойчивы на воздухе и не реагируют с кислородом.

Простейшими системами, способными при окислении образовывать бирадикал, могли бы быть 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензолы (I а-б). Однако при их окислении образуются хиноны (III а-б) [6]. Существование бирадикального состояния (II б) наблюдается только в случае X=F, что

подтверждается образованием соответствующего димера (схема 1). Роль атомов фтора в стабилизации бирадикального состояния объясняется влиянием, как их электронных, так и стерических эффектов [4]. На схеме 1 представлены возможные превращения структур (I), где в качестве заместителей в бензольном кольце могут быть атомы Н и F.

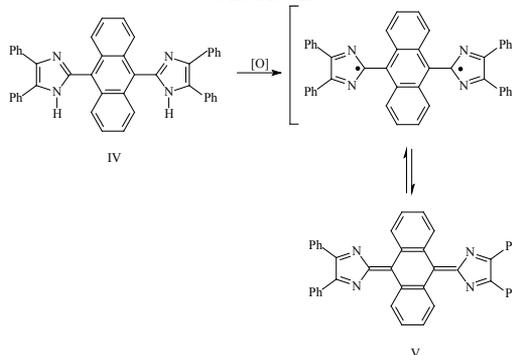
Схема 1



где а – Н; b – F. Нам представилось, что аналогичное равновесие должно существовать и в том случае, когда два имидазольных остатка связаны через фрагмент, создающий определенные пространственные затруднения к образованию хиноидной системы.

В качестве такого затрудняющего фрагмента был использован антрацен, и осуществлен синтез (2,2'-антрацен-9,10-диил)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазола) (IV), который при окислении гексацаноферратом (III) калия в щелочной среде образует хиноидное соединение 2,2'-(антрацен-9,10-диилиден)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазол) (V) [1].

Схема 2



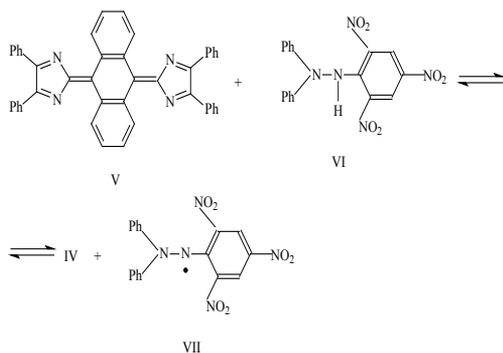
Хинон (V) представляет собой черные с красноватым блеском кристаллы, растворы которого в органических растворителях имеют ярко-красную окраску, но не дают сигнала ЭПР. Соединение (V) обладает дегидрирующими свойствами, его растворы обесцвечиваются при добавлении дифениламина, уксусной кислоты и гидрохинона. При этом в реакционной смеси был обнаружен исходный бисимидазол (IV).

Дегидрирующие свойства хинона (V) достаточно слабы. Так, если хинон (III b) способен дегидрировать спирт, то у хинона (V) эта способность практически отсутствует. Дегидрирующая способность хинона (V) ниже и по сравнению с аналогичной способностью 2,4,5-трифенилимидазола. Это подтверждается отсутствием обесцвечивания (V) в реакции хинона (V) с 2,4,5-трифенилимидазолом.

Низкие дегидрирующие свойства хинона (V) связаны с тем, что в бисимидазоле (IV) оба имидазольных цикла «вывернуты» из плоскости сопряжения с антраценовым циклом на $\sim 82^\circ$, а в хиноидной системе (V) имидазольные кольца сопряжены с антраценовым фрагментом. Квантово-химический расчет, выполненный неэмпирическим методом Хартри-Фока в базе 6–31 G из пакета прикладных программ GAMESS [5] показал, что более стабильной системой является бисимидазол (IV). Относительная стабильность (IV) составляет $-9427,52$ ккал/моль, а хинона (V) – $-9261,92$ ккал/моль. Разность энергий этих соединений равна $165,6$ ккал/моль, что составляет $\sim 2\%$ от относительной стабильности (IV) и (V).

Очень интересным является то, что хинон (V) реагирует с ДФПГ·Н (VI) с образованием в результате ДФПГ (VII) и бисимидазола (IV). Реакция является обратимой, и при взаимодействии бисимидазола (IV) с ДФПГ (VII) образуются соответственно хинон (V) и ДФПГ·Н (VI) (схема 3). Однако, протекание обратной реакции с образованием соединений (V) и (VI) происходит несколько труднее, что подтверждается квантово-химическими расчетами.

Схема 3



В случае реакции хинона (V) с фенотиразином (VIII) красная окраска первого постепенно ослабевает, и через некоторое время раствор становится зеленым. В реакционной смеси по данным ТСХ (элюент хлороформ) нет бисимидазола (IV), но присутствует новое соединение (XI), которое, скорее всего, является продуктом взаимодействия фенотиазинильного радикала (X) с хиноном (V).

При ЭПР исследованиях зеленого раствора не было обнаружено сигнала, т. е. образующийся продукт (XI) не имеет радикальной формы, а также не может являться комплексом с переносом заряда, поскольку обладающий более сильными электронодонорными свойствами N-метилфенотиазин с хиноном (V) не реагирует. Об этом свидетельствует отсутствие изменения окраски реакционной смеси.

Взаимодействие хинона (V) с фенотиразином (VIII) протекает достаточно медленно, что позволило изучить кинетику данной реакции.

Для этого на спектрофотометре «Specord UV VIS» были предварительно сняты электронные спектры поглощения хинона (V) и фенотиазина (VIII) в дихлорметане в видимой области. Фенотиазин (VIII) в данном растворителе не имеет максимумов поглощения, а для хинона (V) зафиксированы два: при длине волны 400–410 нм и – очень интенсивный – в области 513–518 нм. Изучение электронных спектров поглощения хинона (V) в дихлорметане (рис. 1) и бензоле при разных концентрациях показало подчинение оптической плотности растворов закону Бугера-Ламберта-Бера.

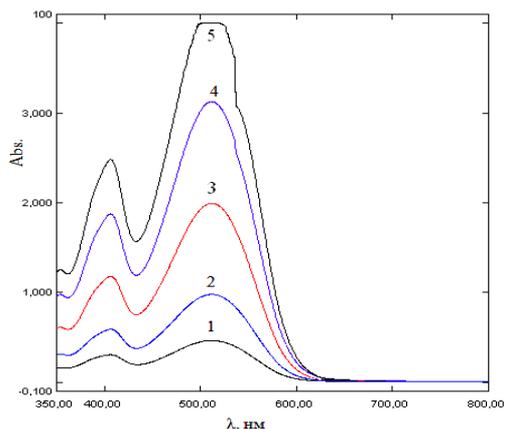


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов хинона (V) различной концентрации в дихлорметане (1 – 1·10⁻⁵M, 2 – 2·10⁻⁵M, 3 – 4·10⁻⁵M, 4 – 6·10⁻⁵M, 5 – 8·10⁻⁵M)

Изучение кинетики реакции хинона (V) с фенотиразином (VIII) проводилось в дихлорметане на максимуме поглощения хинона (V) (513 нм) и соотношении компонентов 1:1 при исходных концентрациях реагентов 1·10⁻⁴ моль/л. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрометре «UV-1800» в режиме спектрофотометрических и кинетических исследований. При этом интенсивность максимума поглощения при длине волны 513 нм с течением времени уменьшалась и появлялся новый максимум в области 650–660 нм (рис. 2).

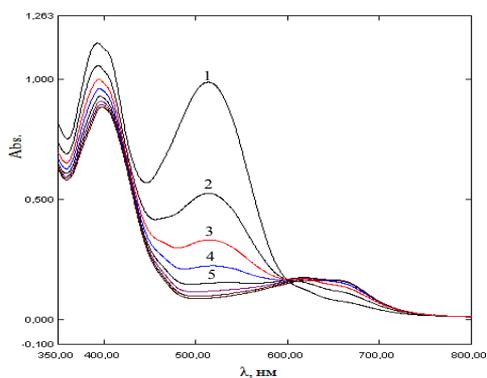


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения системы хинон (V) + фенотиазин (1:1) в дихлорметане во времени (1 – начало реакции; 2–5 мин; 3–10 мин; 4–15 мин; 5–20 мин и т. д. через 5 мин)

Полученные экспериментальные данные были использованы для определения порядка реакции графическим способом. Наличие линейной зависимости в координатах $1/C = f(t)$ в пределах превращения хинона (V) до 70–75 % свидетельствует об общем втором порядке реакции (первом по каждому из реагентов). Расчет экспериментальных данных с помощью программы Microsoft Office Excel представлен уравнением:

$$y = 35,7x + 2,33 \cdot 10^4; \quad R = 0,9978.$$

Коэффициент корреляции подтверждает наличие линейной зависимости. Константа скорости реакции равна 35,7 л/моль·с. Отложенный на оси ординат отрезок, равный $2,33 \cdot 10^4$, соответствует величине $1/C_0$.

При попытке изучения кинетики данной реакции в менее полярном растворителе (бензоле) при тех же концентрациях, что и в дихлорметане, было обнаружено, что она протекает очень медленно. В связи с этим исходную концентрацию хинона (V) мы оставили прежней, а фенотиазина (VIII) – увеличили в 10 раз и реакционную смесь готовили в соотношении компонентов хинон

(V) : фенотиазин (VIII) = 1:20. Использование такого соотношения привело к тому, что реакция стала реакцией псевдопервого порядка по отношению к хинону (V).

Проведенные кинетические исследования при длине волны 513 нм показали, что реакция протекает на 90 % за 35 мин. Построение графиков в координатах $\ln C_0/C = f(t)$ и расчет с помощью программы Excel указывает на наличие линейной зависимости, проходящей через начало координат, что соответствует реакции первого порядка.

$$y = 0,0015x; \quad R = 0,9959$$

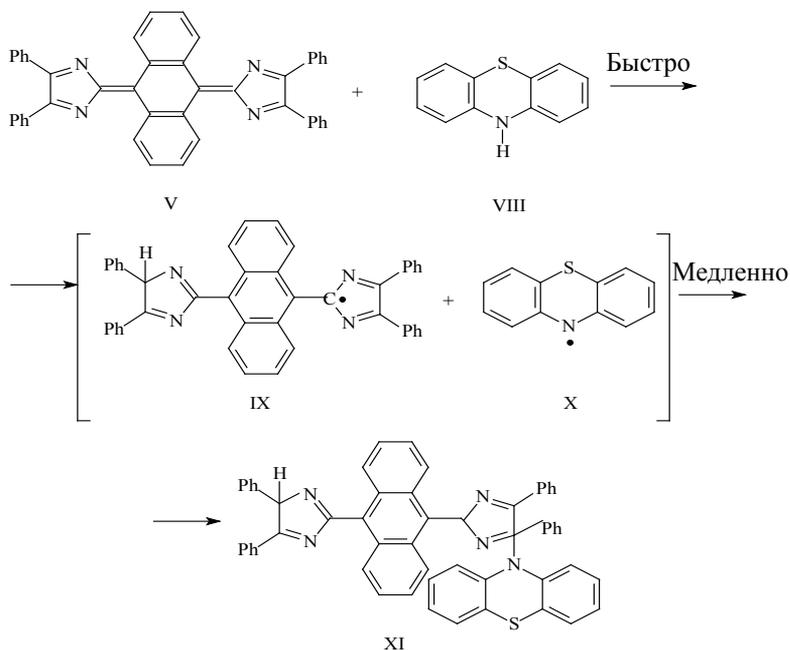
Константа скорости реакции при данных условиях равна $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Методом наименьших квадратов были рассчитаны среднее значение константы и доверительный интервал:

$$K_{cp} = (1,55 \pm 0,16) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}.$$

Полученные кинетические данные позволяют предложить возможный механизм реакции (схема 4).

Схема 4



На медленной первой стадии происходит отрыв атома водорода из положения 10 (N–H-связи) фенотиазина (VIII) с промежуточной стадией образования двух радикалов (IX–X), которые затем быстро реагируют друг с другом. При этом из-за стерических затруднений, создаваемых антраценовым кольцом, присоединение атома водорода и фенотиазинильного радикала (X) происходит по положениям 4(5) имидазольного цикла.

Экспериментальная часть

Анализ продуктов проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент – хлороформ), проявляли при УФ-облучении.

Синтез 2,2'-(антрацен-9,10-дилиден)-бис(4,5-дифенил-2Н-имидазола) (IV) был осуществлен согласно литературной методике [2].

Электронные спектры поглощения в видимой области в бензоле и дихлорметане регистрировались на приборах «Specord UV VIS» и «UV-1800» при толщине поглощающего слоя 10 мм. За скоростью реакции хинона (V) с фенотиразином (VIII) следили по изменению оптической плотности раствора с течением времени при длине волны 513 нм. Исходные концентрации реагентов варьировали в пределах 10^{-4} – 10^{-3} моль/л. Константы скорости реакции рассчитывали графически, используя зависимость $1/C = f(t)$, где C – текущая концентрация хинона (V), и с помощью программы «Microsoft Office Excel». Порядок реакции определяли в соответствии с [1].

Квантово-химический расчет был выполнен неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе 6–31 G из пакета прикладных программ GAMESS [5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы физической химии : Теория и задачи : учебное пособие для вузов / В. В. Еремин [и др.] – Москва : Экзамен, 2005. – 480 с.
2. Редокс-индуцированная обратимая трансформация системы хинон – дианион на основе 2,2'-антрацент-9,10-дилиденбис(4,5-дифенил-2Н-имидазола) / Б. С. Танасейчук [и др.] // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 4. – № 5. – С. 756–759.
3. Allinson, G. Organic molecular magnets – the search for stable building blocks / G. Allinson, R. J. Bushby, J.-L. Paillaud // Journal Materials Science: Materials in Electronics. – 1994. – Vol. 5. – P. 67–74.
4. Kikuchi, A. Definitive evidence for the contribution of biradical character in α -closed-shell molecule, derivative of 1,4-bis-(4,5-diphenylimidazol-2-ylidene)cyclohexa-2,5-diene / A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe // Journal American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126. – P. 6526–6527.
5. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.
6. Structures and chromotropic properties of 1,4-bis-(4,5-diphenylimidazol-2-yl)benzene derivatives / Y. Sakaino [et al.] // Journal American Chemical Society. – 1979. – Vol. 5. – № 8. – P. 1241–1244.
7. Veciana, J. Organic Magnets / J. Veciana, H. Ivamura // MRS Bulletin. – 2000. – P. 41–45.

Поступила 11.01.2014 г.

Об авторах:

Живечкова Лариса Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), orgchem@mrsu.ru

Самсонкин Александр Александрович, студент химического отделения Института физики и химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), orgchem@mrsu.ru

Мурюмин Евгений Евгеньевич, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), mur_ee@mail.ru

Коновалова Евгения Петровна, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), orgchem@mrsu.ru

Пряничникова Маргарита Константиновна, ведущий инженер кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), orgchem@mrsu.ru

Танасейчук Борис Сергеевич, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), профессор, orgchem@mrsu.ru

Для цитирования: О дегидрирующих свойствах 2,2'-(антрацен-9,10-дилиден)бис(4,5-дифенил-2Н-имидазола) / Л. А. Живечкова [и др.] // Вестник Мордовского университета. – 2014 – № 1. – С. 58–63.

REFERENCES

1. Eremin V. V., Kargov S. I., Uspenskaya I. A., Kuzmenko N. E., Lunin V. V. Osnovi fizicheskoi zhimii. Teoriya i zadachi: uchebnoe posobie dlya vuzov [Basics of physical chemistry. Theory and objectives: universitiies guidebook]. Moscow, Examen Publ., 2005, 480 p.

2. Tanaseichuk B. S., Samsonkin A. A., Pryanichnikova M. K., Dolganov A. V. Redoks-inducirovannaja obratimaja transformacija sistemy hinon – dianion na osnove 2,2'-antracene-9,10-diilidenbis(4,5-difenil-2N-imidazola) [Redox-induced reversible transformation of a system quinone–dianion based on 2,2'-(anthracene-9,10-diylidene)bis(4,5-diphenyl-2N-imidazole)]. *Zhurnal organicheskoy himii – Russian Journal of Organic Chemistry*. 2013, vol. 49, no. 5, pp. 739–742.

3. Allinson G., Bushby R. J., Pailland J.-L. Organic molecular magnets – the search for stable building blocks. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 1994, vol. 5, pp. 67 – 74.

4. Kikushi A., Iwahori F., Abe J. Definitive evidence for the contribution of biradical character in o-closedshell molecule, derivative of 1,4-bis-(4,5-diphenylimidazol-2-ylidene)cyclohexa-2,5-diene. *Journal of American Chemical Society*. 2004, vol. 126, pp. 6526 – 6527.

5. Schmidt M. W., Baldvidge K. K., Boats J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. J., Kosei S., Matsunaga N., Ngugen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Motgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*. 1993, vol. 14, pp. 1347 – 1363.

6. Sakaino Y., Kakisawa H., Kusumi T., Maeda K. Structures and chromotropic properties of 1,4-bis-(4,5-diphenylimidazol-2-yl)benzene derivatives. *Journal of American Chemical Society*. 1979, vol. 44, no. 8, pp. 1241 – 1244.

7. Veciana J., Ivamura H. Organic Magnets. *MRS Bulletin*. 2000, pp. 41 – 45.

About the authors:

Zhivechcova Larisa Aleksandrovna, associate professor of chair of Physical Chemistry, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk (PhD) degree holder in Chemical sciences, orgchem@mrsu.ru.

Samsonkin Aleksandr Aleksandrovich, student of Chemical Department of Physical and Chemical Institute of Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), orgchem@mrsu.ru.

Muryumin Evgeny Evgenievich, associate professor of chair of Physical Chemistry, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk (PhD) degree holder in Chemical sciences, mur_ee@mail.ru.

Pryanichnikova Margarita Konstantinovna, engineer of chair of Organic Chemistry, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), orgchem@mrsu.ru.

Konovalova Evgeniya Petrovna, associate professor of chair of Physical Chemistry, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk (PhD) degree holder in Chemical sciences, orgchem@mrsu.ru.

Tanaseichuk Boris Sergeevich, professor of chair of Organic Chemistry, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Doctor Nauk degree holder in Chemical sciences, orgchem@mrsu.ru.

For citation: Zhivechcova L. A., Samsonkin A. A., Muryumin E. E., Pryanichnikova M. K., Konovalova E. P., Tanaseichuk B. S. O degidriruyuchih svoistvah 2,2'-(antracene-9,10-diiliden)bis(4,5-difenil-2H-imidazola) [On the dehydrating properties of 2,2'-(anthracene-9,10-diylidene)bis(4,5-diphenyl-2H-imidazole)]. *Vestnik Mordovskogo Universiteta – Mordovia University Bulletin*. 2014, no. 1, pp. 58 – 63.