

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ДИМЕРОВ 2-(*n*-АЛЛИЛОКСИФЕНИЛ)- И 2-(*n*-ПРОПАРГИЛОКСИФЕНИЛ)- 4,5-ДИФЕНИЛИМИДАЗОЛИЛОВ

**А. А. Буртасов, М. К. Пряничникова, Е. В. Безрукова,
Л. Г. Тихонова, Б. С. Танасейчук**

В статье представлены результаты определения констант диссоциации димеров 2-(*n*-аллилоксифенил)- и 2-(*n*-пропаргилоксифенил)-4,5-дифенилимидазолилов; показано, что равновесие процесса диссоциации во многом определяется стерическим фактором.

Ключевые слова: имидазол, 2-(*n*-аллилоксифенил)-4,5-дифенилимидазолил, 2-(*n*-пропаргилоксифенил)-4,5-дифенилимидазолил, димер, диссоциация, химическое равновесие.

THE CONSTANTS OF DISSOCIATION OF DIMERS 2-(*p*-ALLYLOXYPHENYL)- AND 2-(*p*-PROPARGYLOXYPHENYL)- 4,5-DIPHENYLIMIDAZOLYLS

**A. A. Burtasov, M. K. Pryanichnikova, E. V. Bezrukova,
L. G. Tichonova, B. S. Tanaseichuk**

The constants of dissociation of dimers 2-(*p*-allyloxyphenyl)- and 2-(*p*-propargyloxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolyls was defined. It was shows that the equilibrium of dissociations process is largely determined by a steric factor.

Keywords: imidazole, 2-(*p*-allyloxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolyl, 2-(*p*-propargyloxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolyl, dimer, dissociation, chemical equilibrium.

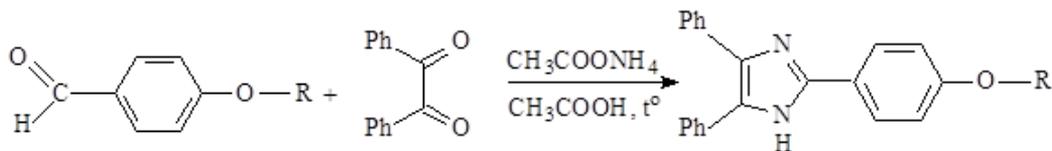
Исследование влияния заместителей на относительную стабильность триарилимидазолильных радикалов, обладающее термодинамическими характеристиками (энтальпия, энтропия и изменение свободных энергий), показало, что наличие электронодонорных заместителей в фенильных кольцах триарилимидазолилов увеличивает относительную стабильность радикалов [1; 4–5].

Нам представилось интересным исследовать роль и влияние заместителей, содержащих алкенильный или алкинильный фрагмент, таких как $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, на стабильность имидазолильных радикалов. В этом случае ненасыщенная связь не вступает в пря-

мое сопряжение с фенильным кольцом, проявляет только электроноакцепторные свойства и должна, по сравнению с метоксигруппой, затруднять диссоциацию димеров на радикалы. Кроме того, такие радикалы могут представлять интерес, в связи с наличием у них двойной или тройной связи, в качестве строительных блоков при синтезе органических магнитоактивных материалов [3; 7].

Синтез необходимых для данного исследования имидазолов (I а–б) был осуществлен взаимодействием соответствующих *n*-гидроксибензальдегидов (II а–б) с бензилом и ацетатом аммония в уксусной кислоте при нагревании по методу Давидсона [6].

Схема 1



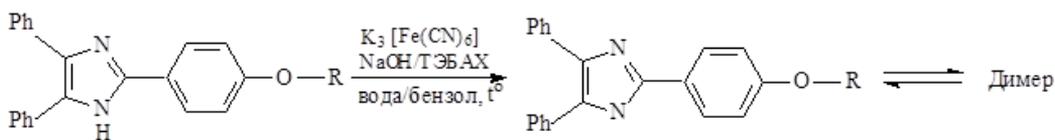
II а, б
где R: $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (а);
 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (б).

I а, б

Димеры радикалов (IV а–б) были получены окислением соответствующих имидазолов (III а–б) феррициани-

дом (III) калия в щелочной среде в двухфазной системе бензол/вода и выделены в кристаллическом виде.

Схема 2



I а, б

III а, б

IV а, б

При растворении димеров (IV а–б) бензол приобретает зеленую окраску. Это свидетельствует об их легкой диссоциации на радикалы (III а–б), что является характерным для большинства имидазольных радикалов.

Спектр ЭПР радикалов (III а–б) представляет собой синглет, что указывает на четко центрированный на атоме углерода C_2 радикальный центр.

Зеленая окраска растворов (III а–б) сохраняется на воздухе в течение длительного времени и усиливается при освещении. Это свидетельствует о том, что димеры (IV а–б) проявляют фотохромные свойства

и радикалы (III а–б) устойчивы по отношению к кислороду воздуха.

Для оценки роли заместителей и их влияния на константу диссоциации димеров радикалов (IV а–б) спектрофотометрически в бензоле на максимуме поглощения соответствующего радикала были изучены равновесия димер радикал и рассчитаны термодинамические параметры этого процесса для 70°C .

Полученные результаты приведены в таблице, наряду с аналогичными величинами, рассчитанными как для димера 2,4,6-трифенилимидазолила (V), так и для димера 4,5-дифенил-2-(*n*-метоксифенил)имидазолила (VI) [2].

Т а б л и ц а

Термодинамические параметры для диссоциации димеров радикалов (IVа) и (IVб) в бензоле (70°C)

Название димера	λ , нм	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	ΔG^\ddagger , кДж/моль
Димер 2-(<i>n</i> -аллилоксифенил)-4,5-дифенилимидазолила (IVа)	455	62,3	87,4	32,3
Димер 2-(<i>n</i> -пропаргилоксифенил)-4,5-дифенилимидазолила (IVб)	430	71,9	138,1	24,5
Димер 2,4,5-трифенилимидазолила (V)	440	64,9	95,9	32,0
Димер 2-(<i>n</i> -метоксифенил)-4,5-дифенилимидазолила (VI)	440	53,6	72,4	28,8

Согласно полученным результатам, значение энтальпии процесса диссоциации димеров (IV а–б, V, VI) является наименьшим в случае наличия в качестве заместителя в положении 2 имидазольного цикла метокси- (VI), а наибольшим – пропаргилоксигруппы (IV б). Это может быть объяснено только тем, что как тройная, так и двойная связь проявляют акцепторные свойства.

Изменение свободной энергии для всех исследованных димеров (IV а–б, V, VI) существенно только для пропаргильного производного (IV б), где оно является наименьшим. В то же время значение энтропии процесса диссоциации возрастает от метоксипроизводного (VI) до пропаргильного производного (IV б) в порядке (VI) < (IV а) < (V) < (IV б).

Скорее всего, возрастание энтропии процесса диссоциации в случае димера (IV б) может быть связано с тем, что даже в *n*-положении фенильного кольца алкинильный фрагмент препятствует процессу димеризации радикалов (III б).

Значения активационного барьера для диссоциации димеров (IV а–б) на радикалы (III а–б) значительно ниже такового для димера 2,4,5-трифенилимидазолила (V). При чем значения ΔS^\ddagger свидетельствуют об определяющем влиянии на скорость диссоциации димеров (IV а–б) стерического фактора: для димера (IV а) он более значим, чем для димера (IV б).

Экспериментальная часть

Анализ продуктов проводился методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюенты – петролейный эфир, ацетон, дихлорметан), проявился в парах иода и при УФ-облучении. ИК-спектры (таблетки KBr) регистрировались с помощью Фурье-спектрометра «Инфра-Люм ФТ-02». Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C – прибор Jeol «ЕСХ 400(А) Т» в ДМСО-*d*₆; в качестве реперной точки использовался остаточный сигнал протона в дейтерированном растворе. Электронные спектры видимой области (бензол) регистрировались на приборе «Simadzu UV 2600 VIS» и

«СФ-16», ЭПР спектры – с помощью ЭПР спектрометра «ESR 70-03 XD/2».

Синтез 2-(*n*-пропаргилоксибензил)-4,5-дифенилимидазолила (IVа) и его димера был осуществлен по литературным методикам [2].

n-Аллилоксибензальдегид (II а). В круглодонную колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, поместили 15 мл ацетона, 0,0213 моль (2 г) *n*-гидроксибензальдегида, 0,0213 моль (1,845 см³) бромистого аллила и 0,0213 моль (2,936 г) карбоната калия. Реакционную смесь нагревали в течение 8 ч. По истечении времени реакционную смесь охладили до комнатной температуры и вылили в 80 мл воды. Продукт экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли раствором едкого натра и сушили над безводным карбонатом натрия. Эфир отогнали при атмосферном давлении, а остаток перегнали в вакууме, собирая фракцию в интервале 115–116 °С/18 мм. рт. ст (лит 115 °С/18 мм. рт. ст). Получили 2,6 г (75 %) *n*-аллилоксибензальдегида. Продукт представляет собой маслянистую жидкость с серовато-зеленоватым оттенком, кристаллизующуюся при комнатной температуре в низкоплавкие кристаллы.

ИК спектр (см⁻¹): 829 (ср), 1 022 (ср), 1 111 (ср) 1 172 (ср), 1 215 (с), 1 250 (ср), 1 381 (ср), 1 454 (ср), 1 508 (оч. с), 1 554 (ср), 1 578 (с), 1 604 (с), 1 678 (с), 1 685 (с), 2 835 (ср), 3 071 (ср), 3 210 (ср).

2-(4-Аллилоксибензил)-4,5-дифенилимидазол (I а). В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, поместили 0,0031 моль (0,5 г) *n*-аллилоксибензальдегида (II а), 0,0031 моль (0,65 г) бензила, 0,061 моль (4,67 г) безводного ацетата аммония и 30 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 1,5 ч, затем охладили до комнатной температуры и вылили в 50 мл водного раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре водой (30 мл x 3) и сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из этанола.

Получили 0,725 г (66 %) бесцветных со слегка желтоватым оттенком игольчатых кристаллов (Ia); t пл. – 112–113 °С.

ИК спектр (см^{-1}): 521 (ср), 675 (ср), 698 (оч. с), 733 (с), 773 (ср), 833 (ср), 1 026 (с), 1 073 (ср) 1 130 (ср), 1 180 (с), 1 227 (с), 1 451 (с), 1 493 (оч. с), 1 504 (с), 1 582 (ср), 1 613 (с), 2 863 (ср), 2 924 (ср), 2 963 (ср), 3 295 (ср), 3 445 (ср), 3 476 (ср).

Спектр ЯМР ^{13}C δ , м, д: 68,80, 115,35, 118,03, 123,85, 126,92, 127,26, 127,61, 128,11, 128,67, 128,89, 129,13, 131,80, 134,16, 135,90, 137,35, 146,15, 158,90,

Спектр ЯМР ^1H (м, д): 4,58 д (2H, 3 Гц), 5,23 д (J3 10 Гц, 1H), 5,26 д (J3 17 Гц, 1H), 6,00–6,07 м (1H), 7,04 д (2H, 9 Гц), 7,01–7,54 м (10H), 7,98 д (2H, 9 Гц), 8,00 д (2H, 10 Гц), 9,33 с (1H).

Димер 2-(*n*-аллилоксибензил)-4,5-дифенилимидазол-2-ила (IV а), В плоскодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0,96 ммоль (0,315 г) гексацианоферрата (III) калия, 0,46 ммоль (0,162 г) 2-(4-аллилоксибензил)-4,5-дифенилимидазола (I а), 10 мл воды, 3,5 мл бензола, 5,3 ммоль (0,211 г) гидроксида натрия и 0,117 г триэтилбензиламмония хлорида (катализатор межфазного переноса). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. В результате реак-

ции органический бензольный слой окрасился в желто-зеленый цвет. Выпавший в ходе реакции осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Сушили на воздухе, получили 0,21 ммоль (0,15 г, 93 %) бесцветных со слегка желтоватым оттенком кристаллов димера (IV а); t пл. – 221–222 °С.

ИК спектр (см^{-1}): 482 (сл), 552 (ср), 694 (оч. с), 721 (с), 767 (с), 799 (ср), 837(ср), 1 073 (ср), 1 134 (с), 1 204 (с), 1 273 (ср), 1 447 (с), 1 489 (с), 1 524 (ср), 1 601 (с), 1 647 (оч. с), 1 655 (оч. с), 1 663 (оч. с), 1 671 (оч. с), 3 032 (ср), 3 059 (ср).

Спектр ЯМР ^{13}C δ , м, д: 68,79, 113,86, 115,00, 117,77, 127,12, 127,25, 127,98, 128,43, 129,42, 131,51, 132,00, 133,29, 158,52, 159,20, 166,31.

Спектр ЯМР ^1H δ , м, д: 4,39 – 4,69 м (4H), 5,24 – 5,43 м (4H), 5,97 – 6,03 м (2H), 6,45 д (2H, 15 Гц), 6,90 д (2H, 15 Гц), 7,07 – 7,49 м (10H), 7,77 д (2H, 7 Гц), 7,82 д (2H, 7 Гц).

n-Пропаргилоксибензальбегид (II б), 2-(4-пропаргилоксибензил)-4,5-дифенилимидазол (I б), димер 2-(*n*-аллилоксибензил)-4,5-дифенилимидазол-2-ила (IV б) были получены по литературным методикам [2].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Исследования в области химии азотсодержащих гетероциклических свободных радикалов : XXI : Константы диссоциации димеров триарилимидазолилов / Б. С. Танасейчук [и др.] // Журнал органической химии. – 1978. – Т. 14. – № 10. – С. 2029–2035.
2. **Пряничникова, М. К.** Стабильные радикалы XXV : Триарилимидазолилы с тройными связями в боковой цепи / М. К. Пряничникова, Л. Г. Тихонова, Б. С. Танасейчук // Журнал органической химии. – 1997. – Вып. 9. – С. 1386–1389.
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. **Baumgartel, H.** 1,1'-Bis-imidazolyl und ihre dissoziation in radikale / H Baumgartel., H. Zimmermann // Z. Naturforsch. – 1963. – Vol. 186. – № 5. – P. 406–412.
5. **Baumgartel, H.** Uber triarylimidazolyl und triarylimidazol – Farbstoffe / H Baumgartel., H. Zimmermann // Chem. Ber. – 1966. – Vol. 99. – № 3. – P. 843–849.
6. **Davidson, D.** The action of anionia on benzyl / D. Davidson, M. Weiss, Jelling. // J. Org. Chem. – 1977. – Vol. 42. – № 4. – P. 319–324.
7. Magnetism in organic radical ion salts based on imidazolyl and benzimidazolyl nitronyl nitroxide / T. Sugano [et al.] // J. Phys. IV (France). – 2004. – Vol. 114. – P. 651–653.

Поступила 13.01.2014 г.

Об авторах:

Буртасов Алексей Анатольевич, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), burtasovaa@mail.ru

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

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

Тихонова Людмила Григорьевна, кандидат химических наук, инженер НОЦ «Магнитоактивные органические материалы ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), доцент, 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: Константы диссоциации димеров 2-(п-аллилоксифенил)- и 2-(п-пропар-гилоксифенил)-4,5-дифенилимидазолы / А. А. Буртасов [и др.] // Вестник Мордовского университета. – 2014 – № 1. – С. 64–68.

REFERENCES

1. Tanaseichuk B. S., Belozeorov A. I., Tihonova L. G., Shishkin V. N., Butin K. P. Issledovanie v oblasti azotsoderzhaschih heterocyklicheskih svobodnyh radikalov. XXI. Konstanty dissosiatii dimerov triarilimidazolilov [Research in chemistry of nitrogen-containing heterocyclic radicals. XXI. Dissociation constants of the dimers of triarilimidazolyls]. *Zhurnal organicheskoi khimii* – Journal of Organic Chemistry. 1978, vol. 14, no. 10, pp. 2029–2035.
2. Pryanichnikova M. K., Tihonova L. G., Tanaseichuk B. S. Stabil'nye radikaly XXV: Triarilimidazolily s trojnymi svyazjami v bokovoj cepi [Stable radicals XXV: Triarilimidazoliles with triple bonds in a lateral chain]. *Zhurnal organicheskoi khimii* – Russian Journal of Organic Chemistry. 1997, vol. 33, no. 9, pp. 1311–1315.
3. Allinson G., Bushby R. J., Paillaud 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. Baumgartel H., Zimmermann H. 1,1'-Bis-imidazolyl und ihre dissoziation in radikale. *Z. Naturforsch.* 1963, vol. 186, no. 5, pp. 406–412.
5. Baumgartel H., Zimmermann H. Uber triarylimidazolyl und triarylimidazol – Farbstoffe. *Chem. Ber.* 1966, vol. 99, no. 3, pp. 843–849.
6. Davidson D., Weiss M. The action of anionia on benzyl. *Journal of Organic Chemistry*. 1977, vol. 42, no. 4, pp. 319–324.
7. Sugano T., Blundell S. J., Hayes W., Day P. Magnetism in organic radical ion salts based on imidazolyl and benzimidazolyl nitronyl nitroxide. *Journal de Physique IV*. 2004, vol. 114, pp. 651–653.

About the authors:

Burtasov Alexey Anatolievich, reseach assistant professor, chair of Organic Chemistry, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk degree holder in Chemical sciences, burtasovaa@mail.ru.

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

Bezrukova Elena Vyacheslavovna, student of Chemical department of Physical and Chemical Institute, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), orgchem@mrsu.ru

Tichonova Ludmila Grigorevna, engineer, SEC «Magnetic Organic Materials», Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), Kandidat Nauk degree holder in Chemical sciences, orgchem@mrsu.ru

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

For citation: Burtasov A. A., Pryanichnikova M. K., Bezrukova E. V., Tanaseichuk B. S. Konstanty dissociazii dimerov 2-(p-allyloxyfenyl)- and 2-(p-propargyloxyfenyl)-4,5-difenyliimidazolily [The constants of dissociation of dimers 2-(p-allyloxyphenyl)- and 2-(p-propargyloxyphenyl)-4,5-diphenylimidazolyls]. *Vestnik Mordovskogo Universiteta – Mordovia University Bulletin*. 2014, no. 1, pp. 64–68.