

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-(9-АНТРАЦЕНИЛ)-4,5-ДИФЕНИЛИМИДАЗОЛА

**Б. С. Танасейчук, А. И. Азрапкина, Ю. А. Маркелова,
Е. Е. Мурюмин, М. К. Пряничникова**

В статье описывается синтез 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола; на основании ИК спектров и квантово-химических расчетов высказывается предположение о возможной структуре димера 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола.

Ключевые слова: имидазол, 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазол, окисление, радикал, димеризация, димер, структура димера.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-(9-ANTRACENIL)-4,5-DIPHENILIMIDAZOLE

**B. S. Tanaseichuk, A. I. Azrapkina, Y. A. Markelova,
E. E. Muryumin, M. K. Pryanichnikova**

Was made a synthesis of 2-(9-antracencil)-4,5- diphenylimidazole. With its oxidation in alkaline medium is formed the short-lived radical forming a dimer. On the basis of INFRARED spectra and quantum-chemical calculations, it was suggested that the dimerization of radical is meso-status of antracencil's and was made the possible structure of the dimer 2-(9-antracencil)-4,5- diphenylimidazole.

Keywords: imidazole, 2-(9-antracencil)-4,5-diphenylimidazole, oxidation, radical, dimerization, structure of the dimer.

Радикалы триарилимидазолильного ряда относятся к типу электронодефицитных радикалов [5]. Поэтому введение заместителя, обладающего электронодонорным характером, или замена фенильного кольца остатком полицикла должны увеличивать относительную стабильность этих радикалов [4].

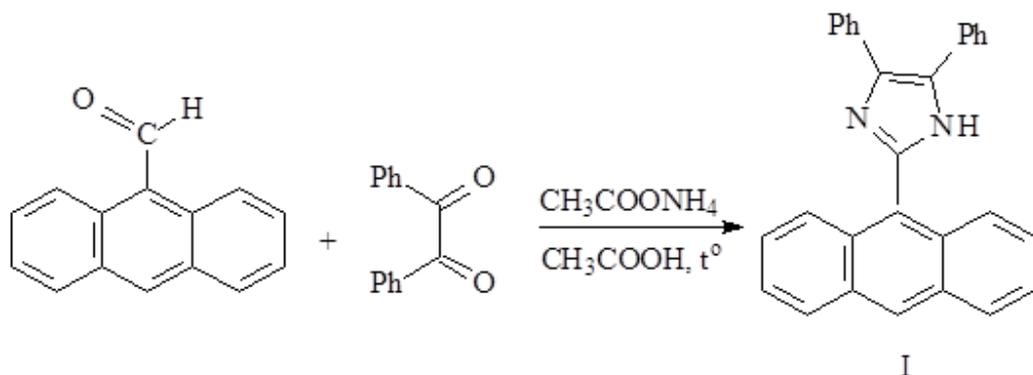
В этой связи нам представляется интересной замена фенильного кольца в положении С₂ имидазольного кольца на остаток антрацена, поскольку в этом случае возникают два взаимоисключающих фактора, определяющих относительную стабильность радикалов. С одной стороны, остаток антрацена можно рассматривать как электронодонорный заме-

ститель, способствующий делокализации электронов по антраценовому кольцу, а с другой, боковые фенильные кольца антрацена могут мешать образованию плоской системы, тем самым дестабилизируя радикал.

Для решения вопроса, что именно является определяющим в стабилизации радикала, – увеличение степени делокализации электрона или стерические факторы, препятствующие этой делокализации, – и был осуществлен синтез 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (I).

Имидазол (I) был получен путем конденсации бензила, 9-формилантрацена (II), ацетата аммония и уксусной кислоты по способу Дэвидсона [8].

Схема 1

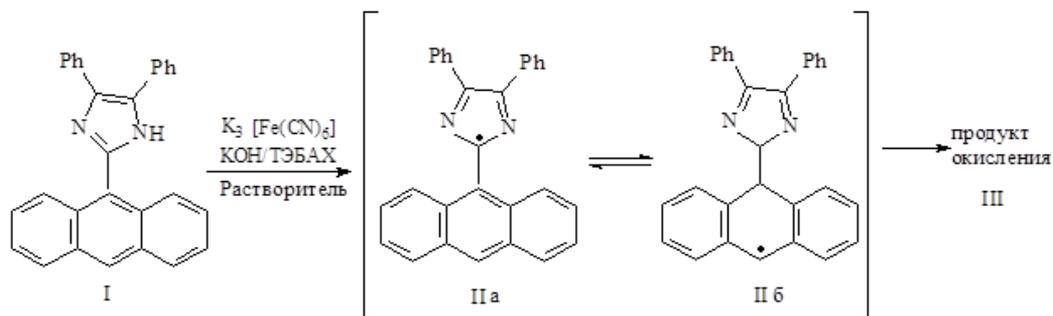


Полученный имидазол (I) представляет собой светло-желтый кристаллический продукт, хорошо растворимый в уксусной кислоте при низких температурах, а в ацетонитриле, спирте, толуоле и ДМСО – при нагревании. Структура имидазола (I) была подтверждена ИК-, ПМР₁H- и ¹³C спектрами.

При окислении (I) гексацианоферратом (III) калия в щелочном водно-спир-

товом растворе был получен продукт неизвестного строения (III), который по ИК спектру и физическим характеристикам (температура плавления и растворимость в органических растворителях) отличается от имидазола (I). Однако продукт (III) не реагировал с N,N-дифенилпикрилгидразином (ДФПГ·Н) в отличие от обычных димеров триарилмидазолильных радикалов [2].

Схема 2



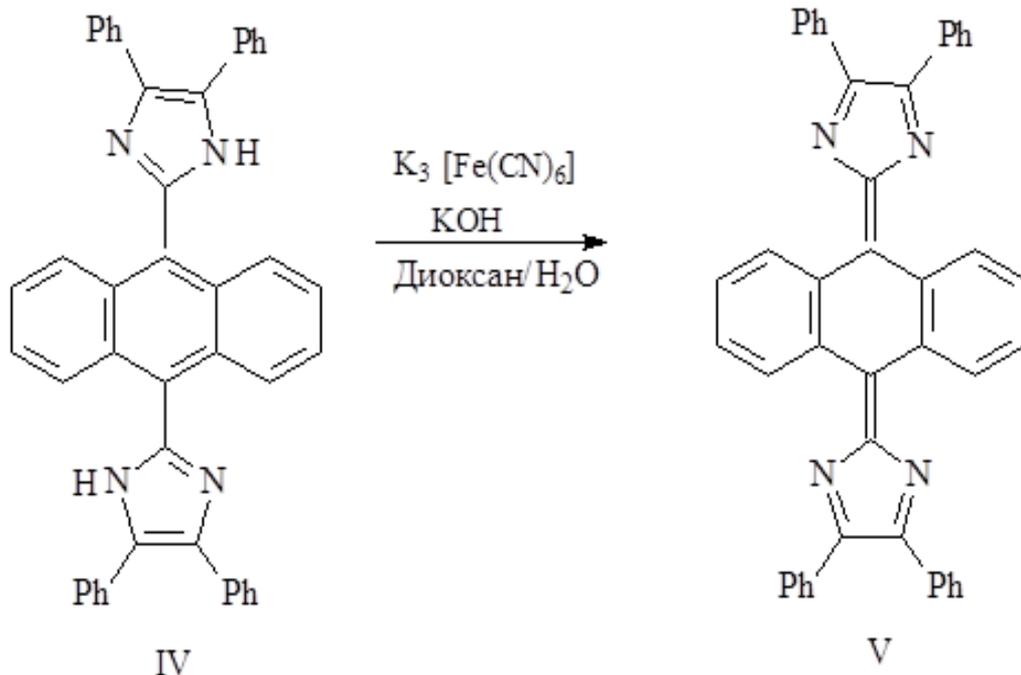
При взаимодействии имидазола (I) с аналогичным окислителем в других растворителях (ацетонитрил, диоксан), где исходный имидазол растворялся лучше, был получен тот же продукт (III), но с гораздо большими выходами, чем при окислении в водно-спиртовом растворе.

В ИК спектре (III) были обнаружены: полоса в области 3 441 см⁻¹, характерная для валентных колебаний NH-

группы, которая должна отсутствовать в продукте димеризации радикала (II), группа полос в области 1 327–1 265 см⁻¹, характерная для валентных колебаний углеродного скелета, и сильная полоса в области 894 см⁻¹.

Сравнивая ИК спектры продукта (III) с ИК спектром ранее синтезированного хинона 2,2'-(антрацен-9,10-диилден) бис(4,5-дифенил-2H-имидазола) (V) [3], мы обнаружили их большое сходство.

Схема 3



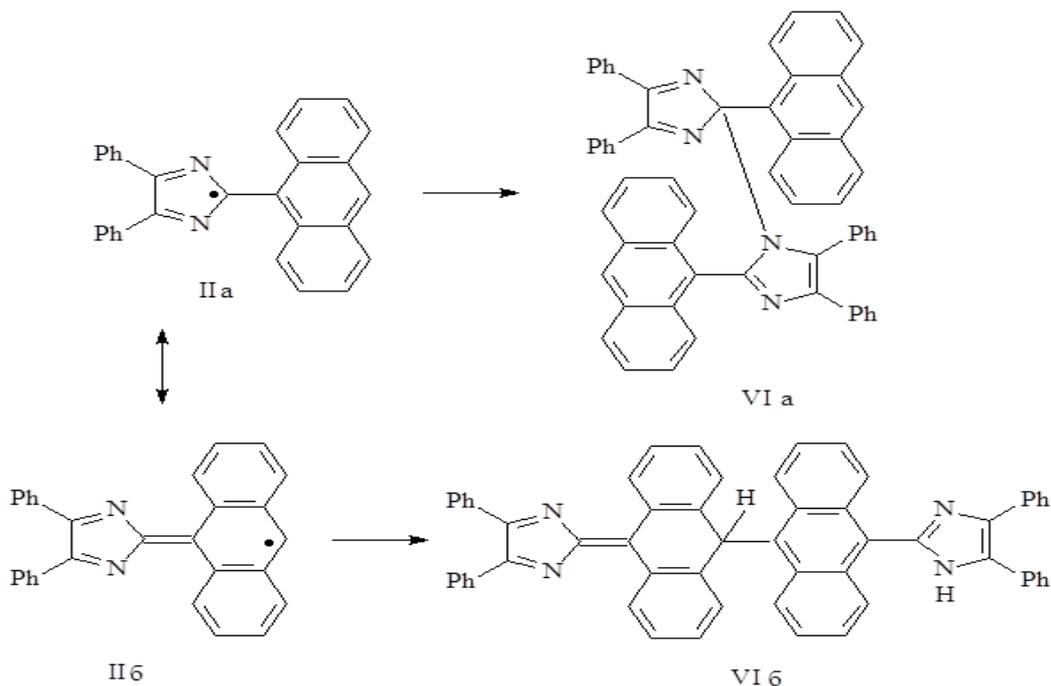
Так, в ИК спектре хинона (V) присутствуют сильные полосы поглощения в области $1\ 327\text{--}1\ 265\ \text{см}^{-1}$ и очень сильная полоса в области $895\ \text{см}^{-1}$, которые отсутствуют в исходном имидазоле (IV). Аналогичная картина наблюдается и в ИК спектре (III). Интересно, что полосы в области $1\ 326\text{--}1\ 265\ \text{см}^{-1}$ наблюдались и в случае 2-аминоантрахинона [1]. Скорее всего, эти полосы принадлежат антрахиноновой структуре.

В масс-спектре продукта (III) присутствует пик с $m/z\ 395$, который может быть отнесен только к радикалу (II), образование которого возможно только в том случае, если продукт (III) является димером радикала (II). Отсутствие пика молекулярного иона (III) возможно из-за его низкой устойчивости в условиях съемки масс-спектра. К сожалению, получить ЯМР спектр не представилось возможным из-за очень плохой растворимости (III).

Предлагая на основе данных ИК и масс-спектра возможную структуру димера (III), мы исходили из следующих предположений [6; 10].

Классическим вариантом димеризации триарилимидазолилов является образование связи C–N между атомом C_2 одного имидазольного цикла с атомом азота другого имидазольного цикла [10], так называемой донорно-акцепторной димеризации, характерной для относительно стабильных радикалов [6] (структура VI а). Для короткоживущих же радикалов характерна димеризация по атомам с наибольшей плотностью неспаренного электрона. В нашем случае из-за стерических препятствий, создаваемых большим объемом антраценового цикла, димеризация радикалов может проходить не обязательно по атомам, несущим наибольшую спиновую плотность, а аналогично димеризации трифенилметильных радикалов.

Схема 4



Так как наименее стерически затрудненной оказывается димеризация радикала (II б) по положению C_{10} антраценового цикла, то в этом случае в димере (VI б) два антраценовых кольца не мешают друг другу, поскольку являются взаимно ортогональными. При этом половина димера сохраняет ароматичность имидазольного цикла, а вторая, имея хиноидную структуру имидазольного цикла, имеет два бензольных кольца в антраценовом фрагменте.

Предлагаемая нами структура димера (VI б) объясняет наличие в ИК спектре полосы поглощения в области $3\ 441\ \text{см}^{-1}$, характерной для NH-группы, и полос в области $1\ 326\text{--}1\ 265\ \text{см}^{-1}$, характерных для антрахинона.

С целью подтверждения возможности образования димера, имеющего структуру (VI б) были выполнены квантово-химические расчеты неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе 6-31 G из пакета прикладных программ [9] для полных энергий структур радикалов (II а-б) и ди-

меров (VI а-б). Расчеты показали, что хотя разность в полных энергиях (II а-б) составляет $418,25\ \text{ккал/моль}$, радикал (II а) является более устойчивым, чем радикал (II б), а образование димера (VI б) – более предпочтительным, чем (VI а). Выигрыш в энергии, который представляет собой разность полных энергий продуктов и исходных веществ, т. е. димеров (VI а-б) и радикалов (II а-б) соответственно, в первом случае составляет $-763,71\ \text{ккал/моль}$, а во втором – $97,08\ \text{ккал/моль}$. Меньшая стабильность димера (VI а) связана, скорее всего, с возможными стерическими затруднениями, которые могут возникнуть при его образовании.

Таким образом, на основании проведенных исследований констатируем, что в данном случае определяющим фактором дестабилизации радикала являемся стерические препятствия, создаваемые взаимным отталкиванием антраценового и имидазольного циклов, и димеризация радикала идет с образованием димера (VI б).

Экспериментальная часть

Качественный анализ синтезированных веществ был проведен методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol UV-245. ИК спектры веществ регистрировали с помощью Фурье – спектрометра «Инфра-Люм ФТ –02» в таблетках КВг. Электронные спектры видимой области регистрировали на спектрофотометре «СФ-16». ЯМР ^{13}C - и ^1H -спектры были получены на приборе Bruker «AMX-400» (100 МГц) в растворе DMCO-d_6 , масс-спектр – на приборе «KONIK MS Q12» (ионизация электроударом Uиониз. 70 эВ). Квантово-химический расчет выполнен эмпирическим методом Хартри-Фока в базисе 6–31 G из пакета прикладных программ GAMESS.

9-Формилантрацен был получен методом [7].

2-(9-Антраценил)-4,5-дифенилимидазол (I). Смесь 1 г (0,0048 моль) 9-формилантрацена, 1.1 г (0,0052 моль) бензила, 5,6 г (0,0728 моль) ацетата аммония и 15 мл ледяной уксусной кислоты кипятили 2,5 ч. Контроль за ходом реакции вели хроматографией на силуфоле (элюент – метилен хлористый) по исчезновению пятна 9-формилантрацена (R_f 0,33). По окончании реакции реакционную смесь вылили в ~150 мл воды и добавили ~5 см³ 25 % раствора аммиака. Образовавшийся желтый осадок отфильтровали, сушили на воздухе, перекристаллизовывали из толуола. Выход 1,45 г (75,5 %), светло-желтые кристаллы, $t_{пл.}$ 224–225 °С. Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2), δ , м. д.: 7,23 (1H, т. д. J ~ 14,65 Гц), 7,33(3H, т. д. J ~ 14,65 Гц), 7,41 (2H, т. д. J ~ 15,11 Гц), 7,55 (6H, т. д. J ~ 41,22 Гц), 7,68 (2H, т. д. J ~ 8,24 Гц), 7,94 (2H, т. д. J ~ 10,07 Гц), 8,16 (2H, т. д. J ~ 13,28 Гц), 8,75(1H, с). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3Cl), δ , м. д.: 126,10, 126,59, 127,12, 127,89, 128,52, 128,80, 129,26, 131,38, 131,48, 136,04, 143,84.

Продукт окисления 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (III).

а) Растворителем является водный спирт. Смесь 0,4 г (0,001 моль)

2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (I), 0,34 г (0,006 моль) гидроксида калия и 70 мл этилового спирта перемешивали до полного растворения всех компонентов. Затем по каплям прибавляли 131,6 мл 1%-ного раствора гексацианоферрата (III) калия. По окончании прибавления окислителя смесь перемешивали при комнатной температуре ~30 мин. Выпавший оранжево-коричневый осадок отфильтровали и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Сушили на воздухе. Очищали последовательной перекристаллизацией из пиридина и водного диоксана. Выход составил 0,04 г (5,1 %), оранжевые кристаллы.

б) Растворитель – диоксан -1,4. К смеси 0,1 г (0,00025 моль) 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (I), 5 мл диоксана и 4 мл 6%-ного раствора гидроксида калия прибавили охлажденный раствор 0,3 г (0,001 моль) гексацианоферрата (III) калия в 7 мл воды. Раствор изменил окраску с желтой на оранжевую. Реакционную смесь перемешивали ~2 ч при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции вели хроматографией на силуфоле (элюент – метилен хлористый:ацетонитрил 1:1) по исчезновению пятна 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (I) (R_f 0,61). По окончании реакции выпавший осадок отфильтровали, промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из толуола. Выход 0,088 г (44,5 %), оранжевые кристаллы, $t_{пл.}$ >235–237 °С.

в) Растворитель – ацетонитрил. К смеси 0,1 г (0,00025 моль) 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (I), 10 мл ацетонитрила и 4 мл 6%-ного раствора гидроксида калия прибавили охлажденный раствор 0,3 г (0,001 моль) гексацианоферрата (III) калия в 7 мл воды. Раствор изменил окраску с желтой на оранжевую. Реакционную смесь перемешивали ~2 ч при охлаждении ледяной водой. Контроль за ходом реакции вели хроматогра-

фией на силуфоле (элюент – метиленхлористый:ацетонитрил 1:1) по исчезновению пятна 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола (I) (Rf 0,61). По окончании реакции выпавший осадок отфильтровали, промыли на фильтре

водой до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из толуола. Выход 0,0712 г (36 %), оранжевые кристаллы, t пл. >235–237 °С.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Наканиси, К.** Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – Москва : Мир, 1965. – 216 с.
2. Исследования в области азотсодержащих гетероциклических свободных радикалов : Использование ДФПГ для изучения скорости диссоциации димеров трифенилимидазолильных радикалов // Б. С. Танасейчук [и др.] // Журнал органической химии. – 1969. – Т. 5. – № 11. – С. 2054–2055.
3. 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.
4. **Танасейчук, Б. С.** Исследования в области азотсодержащих гетероциклических свободных радикалов : Синтез и скорость диссоциации бис- α -нафтильдиарилимидазолилов // Б. С. Танасейчук, А. А. Бардина, И. М. Некаева // Химия гетероциклических соединений. – 1972. – № 12. – С. 1688–1689.
5. **Танасейчук, Б. С.** О влиянии заместителей на относительную стабильность свободных радикалов // Б. С. Танасейчук, О. Б. Томилин, К. П. Бутин // Журнал органической химии. – 1982. – Т. 18. – № 2. – С. 241–246.
6. **Танасейчук, Б. С.** К вопросу об общих закономерностях образования димеров свободных радикалов // Б. С. Танасейчук // Журнал органической химии. – 2004 – Т. 40. – № 4. – С. 629–632.
7. **Campaigne, E.** The use of dimethylformamide as a formylation reagent / E. Campaigne, L. Wesley Archer // Journal American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75. – № 4. – P. 991.
8. **Davidson, D.** The action of ammonia on benzyl / D. Davidson, M. Weiss, M. Jelling // Journal of Organic Chemistry. – 1937. – Vol. 2. – P. 319–327.
9. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.
10. **White, D. M.** Oxidation of triarylimidazoles. Structures of the photochromic and piezochromic dimers of triarylimidazolyl radicals / D. M. White, J. Sonnenberg // Journal American Chemical Society. – 1966. – Vol. 88. – № 16. – P. 3825–3829.

Поступила 11.01.2014 г.

Об авторах:

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

Азрапкина Ангелина Ивановна, студент химического отделения Института физики и химии ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева» (г. Саранск, Россия), angelina13rus@rambler.ru

Маркелова Юлия Анатольевна, 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), доцент, mur_ee@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

Для цитирования: Синтез и свойства 2-(9-антраценил)-4,5-дифенилимидазола / Б. С. Танасейчук [и др.] // Вестник Мордовского университета. – 2014 – № 1. – С. 69–75.

REFERENCES

1. Nakanisi K. Infrakrasnye spektry i stroenye organicheskikh soedineniy [Infrared spectra and structure of organic compounds]. Moscow, Mir Publ., 1965, 216 p.
2. Tanaseichuk B. S., Stanovkina K. V., Sunin A. N., Rezepova L. G. Issledovaniya v oblasti azotsoderzhashykh geterociklicheskykh sbobodnykh radikalov. XVII. Ispolzovanie DFGP dlya izucheniya skorosty dissotsiatsii dimerov trifenilimidazolilnykh radikalov [Researches of nitrogen-bearing heterocyclic free radicals. Use DFGP to study the rate of dissociation of dimers of trifenyylimidazolyl radicals]. *Zhurnal organicheskoi khimii* – Journal of Organic Chemistry. 1969, vol. 5, no. 11, pp. 2054 – 2055.
3. Tanaseichuk B. S., Samsonkin A. A., Pryanichnikova M. K., Dolganov A. V. Redoks-inducirovannaya obratimaya transformatsiya 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-2H-imidazole)]. *Zhurnal organicheskoi khimii* – Russian Journal of Organic Chemistry. 2013, vol. 49, no. 5, pp. 739 – 742.
4. Tanaseichuk B. S., Bardina A. A., Nekaeva I. M. Issledovaniya v oblasti azotsoderzhashykh geterociklicheskykh svobodnykh radikalov. XVIII. Sintez i skorost dissotsiatsii bis- α -naftilidarylimidazolilov [Research on nitrogen-containing heterocyclic free radicals. XVIII. Synthesis and properties of bis- α -naphthylidarylimidazoles dissociation]. *Zhimiya geterociklicheskiykh soedineniy* – Chemistry of Heterocyclic Compounds. 1972, no. 12, pp. 1688 – 1689.
5. Tanaseichuk B. S., Tomilin O. B., Butin K. P. O vliyaniy zamestiteley na odnositelnyuyu stabilnost svobodnykh radikalov [The impact on the relative stability of free radicals]. *Zhurnal organicheskoi khimii* – Journal of Organic Chemistry. 1982, no. 2, pp. 241 – 246.
6. Tanaseichuk B. S. K voprosu ob obshchikh zakonomernostiyah obrazovaniya dimerov svobodnykh radikalov [The general regularities of formation of dimers of free radicals] *Zhurnal organicheskoi khimii* – Journal of Organic Chemistry. 2004, vol. 40, no. 4, pp. 629 – 632.
7. Campaigne E., Wesley Archer L. The use of dimethylformamide as a formylation reagent. *Journal of American Chemical Society*. 1953, vol. 75, no. 4, pp. 991 – ?.
8. Davidson D., Weiss M., Jelling M. The action of ammonia on benzyl. *Journal of Organic Chemistry*. 1937, vol. 2, pp. 319 – 327.
9. M.W. Schmidt General atomic and molecular electronic structure system. *Comput. Chem*. 1993, vol. 14, pp. 1347 – 1363.
10. White D. M., Sonnenberg J. Oxidation of triarylimidazoles. Structures of the photochromic and piezochromic dimers of triarylimidazolyl radicals. *Journal of American Chemical Society*. 1966, vol. 88, no. 16, pp. 3825 – 3829.

About the authors:

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

Azrapkina Angelina Ivanovna, student of Chemical Department of Physical and Chemical Institute, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), angelinal3rus@rambler.ru

Markelova Yulia Anatolievna, student of Chemical Department of Physical and Chemical Institute, Ogarev Mordovia State University (Saransk, Russia), orgchem@mrsu.ru

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

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

For citation: Tanaseichuk B. S., Azrapkina A. I., Markelova Y. A., Pryanichnikova M. K. Sintez i svoystva 2-(9-antraceni)-4,5-difenilimidazola [Synthesis and property 2-(9-antraceni)-4,5-diphenylimidazole]. *Vestnik Mordovskogo Universiteta* – Bulletin of Mordovian University. 2014, no. 1, pp. 69 – 75.