

УДК 541.65:547.831'785.5'787.3'789.607

О ХАРАКТЕРЕ СОПРЯЖЕНИЯ В СИСТЕМЕ  
2-(ПИРИДИЛ)-БЕНЗИМИДАЗОЛА

П. Б. КУРАПОВ, Н. А. КЛЮЕВ, И. И. ГРАНДБЕРГ, А. К. ШЕЙНКМАН

(Кафедра органической химии)

Настоящая работа является продолжением исследований сопряжения в несимметричных бисгетероциклах, построенных по типу бифенила [2—7]. В общем случае сопряжение между ядрами в таких системах определяется или смещением  $\pi$ -электронной плотности от одного ароматического фрагмента ( $\pi$ -донора) к другому ( $\pi$ -акцептору) через центральную связь углерод—углерод (хинолил- и акридилинолы [5, 6], *p*-оксифенилакридины [7]), или взаимным уменьшением  $\pi$ -электронной плотности на обоих ядрах в случае симметричных либо близких по  $\pi$ -электронным свойствам систем (дипиридилы, дипиразолины [2, 3]). Как в первом, так и во втором случае  $\pi$ -электронная плотность в области межъядерной связи заметно увеличивается и эта связь приобретает частичный двоевязанный характер. Критерии, позволяющие судить о  $\pi$ -электронном взаимодействии между гетерильными ядрами, перечислены в работах [2—7].

Для изучения характера сопряжения в системе 2-(пиридил)бензимидазолов нами были получены электронные спектры поглощения и испускания при различных температурах и измерены квантовые выходы флуоресценции ( $\Phi_f$ ) ряда 2-(пиридил)- и 2-(хинолил)бензозолов (I—X) (табл. 1, 2), а также изучены кислотно-основные свойства этих соединений (табл. 3).

Изучаемые бис-системы — 2-(пиридил)бензозол и 2-(хинолил)бензозол — состоят из двух  $\pi$ -дефицитных ядер (пиридинового или хинолинового и бензозольного) [8]. В этом случае можно предположить, что сопряжение между гетерильными фрагментами молекул будет осуществляться за счет взаимной  $\pi$ -электронодонорности гетероциклических фрагментов, т. е. по типу дипиридила.

Из табл. 1 видно, что образование сопряженной гетероциклической системы сопровождается интенсивным бато- и гиперхромным сдвигом длинноволновой части УФ-спектра, что хорошо согласуется с литературными данными [1]. Понижение температуры до 77 К в общем случае приводит к незначительному (<10 нм) батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения ( $\Delta\lambda$ ) соединений IV—X, что свидетельствует об относительной устойчивости конформации этих соединений в растворе.

Спектры люминесценции рассматриваемых соединений также слабо зависят от температуры, однако влияние растворителя на  $\Phi_f$  некоторых соединений значительно (табл. 2). Так, соединение IV хорошо люминесцирует при комнатной температуре в неполярных апротонных растворителях циклогексане и диоксане. Значения  $\Phi_f$  в этих случаях составляют соответственно 0,85 и 0,75, а в этаноле  $\Phi_f$  примерно в 3 раза меньше и равняется только 0,24. Аналогично ведет себя соединение VI. Вероятно, образование внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода имидазольного цикла и азотом пиридинового ядра в молекулах IV и VI [9] стабилизирует плоский конформер и уменьшает вероятность интеркомбинационных переходов, способствуя тем самым росту  $\Phi_f$ . Для проверки корректности нашего предположения о характере Н-связи мы получили ИК-спектры соединения VI в растворе диоксана. Оказалось, что интенсивность полосы поглощения  $\nu_{\text{NH}} = 3290 \text{ см}^{-1}$  не зависит от разбавления. Эти данные указывают на то, что в соединении VI водородная связь является внутримолекулярной. В соединениях, где такая внутримолекулярная водородная связь невозможна, (V, VII), значение  $\Phi_f$  практически не зависит от растворителя (табл. 2).

Проведенный нами анализ электронных спектров соединений IV—X свидетельствует о значительном сопряжении между гетероциклическими фрагментами в растворе уже при комнатной температуре за счет взаимного смещения  $\pi$ -электронной плотности в сторону межъядерной связи. Это смещение в первую очередь должно привести к взаимному уменьшению  $\pi$ -электронного заряда гетероатомов. Чтобы подтвердить это положение, необходимо было измерить основность атомов азота пиридинового типа как в том, так и в другом ядре и кислотность атомов водорода имидазольного радикала.

Исследуя кислотно-основные свойства соединений I—X, мы обнаружили, что значения  $pK_a$  сопряженной кислоты меньше, чем у незамещенных пиридина, хинолина и бензимидазола, на 1—2 единицы  $pH$ .

Для того чтобы выяснить, азот какого из ядер кватернизуется в первую очередь, были изучены УФ-спектры однозарядных ка-

УФ-спектры пиридил- и хинолилбензазолов и модельных соединений ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм)

№	Соединение	Растворитель				
		циклогексан	диоксан	этанол	этанол:эфир (2:1), T=293 К	этанол:эфир (2:1) T=77 К
I	Бензимидазол			272 (3,72) 285 (3,70)	271 (3,69) 284 (3,67)	
II	Пиридин	251 (3,30) 270 (2,65)				
III	Хинолин	228 (4,60) 270 (3,50) 315 (3,40)		280 (3,52) 300 (3,51) 322 (3,59)	280 (3,50) 301 (3,48) 322 (3,60)	
IV	2(Пиридил-2')бензимидазол	223 248 305 313 329	242 (4,24) 249 (4,07) 305 (4,52) 312 (4,65) 326 (4,53)	220 (4,22) 241 (4,10) 246 (3,99) 310 (4,49) 321 (4,39)	240 (4,09) 309 (4,49) 322 (4,37)	242 303 312 318 328
V	2(Пиридил-4')-бензимидазол	302 310 316 325		246 (4,06) 251 (4,09) 312 (4,49)	246 (4,08) 250 (4,10) 312 (4,47)	243 305 318 334
VI	2(Хинолил-2')-бензимидазол	221 240 244 286 308 323 339 355	220 (4,65) 244 (4,65) 286 (4,39) 310 (4,33) 324 (4,38) 339 (4,53) 359 (4,57)	216 (4,57) 245 (4,61) 276 (4,20) 286 (4,32) 310 (4,26) 320 (4,32) 335 (4,44) 349 (4,48)	244 (4,57) 286 (4,28) 309 (4,29) 320 (4,29) 334 (4,41) 349 (4,46)	286 308 322 328 336 354
VII	1-Метил-2(хинолил-2')бензимидазол	244 286 309 339 356		243 (4,27) 284 (4,31) 309 (4,30) 321 (4,32) 336 (4,42) 348 (4,43)	243 (4,26) 284 (4,30) 308 (4,26) 320 (4,31) 334 (4,42) 348 (4,41)	287 308 322 336 355
VIII	2-(Хинолил-2')-бензоксазол	224 (4,33) 255 (4,32) 280 (4,47) 309 (4,39) 329 (4,44) 345 (4,44)	243 (4,43) 255 (4,22) 273 (4,29) 281 (4,47) 305 (4,29) 318 (4,37) 331 (4,39) 346 (4,32)	244 (4,22) 256 (4,01) 282 (4,10) 321 (4,15) 333 (4,17) 348 (4,04)	257 (4,00) 282 (4,08) 321 (4,12) 333 (4,15) 349 (4,05)	258 276 286 310 321 324 335 352
IX	2-(Хинолил-2')-бензтриазол	227 (4,46) 236 (4,45) 260 (4,12) 286 (4,23) 318 (4,25) 350 (4,32)	227 (4,52) 235 (4,53) 259 (4,34) 276 (4,38) 285 (4,42) 305 (4,30) 320 (4,33) 336 (4,40) 351 (4,38)	214 (4,58) 226 (4,54) 234 (4,51) 258 (4,26) 276 (4,28) 286 (4,31) 306 (4,22) 320 (4,32) 335 (4,40) 350 (4,37)	276 (4,27) 287 (4,40) 306 (4,27) 320 (4,37) 336 (4,39) 350 (4,38)	275 289 307 321 336 354
X	2,2'-Бихинолил	253 (4,91) 259 (5,07) 302 (4,42) 313 (4,47) 326 (4,53) 339 (4,45)		258 (4,88) 316 (4,30) 327 (4,37) 339 (4,29)	317 (4,31) 327 (4,40) 339 (4,35)	318 328 333 341

Примечание. Здесь и в табл. 3 в скобках приведены значения  $\lg \epsilon$ .

Спектры люминесценции пиридил- и хинолилбензазолов ( $\lambda_{\max}$ , нм)

Соединение	Растворитель					
	циклогексан		диоксан, T=293 К	этанол, T=293 К	этанол:эфир (2:1)	
	T=293 К	T=77 К			T=293 К	T=77 К
IV	333, 349, 365, 384, (0,85) [10]	332, 356, 372, 390 (0,83)	357 (0,75)	365 (0,27) [10]	370 (0,24)	330, 348, 365,380 (0,59)
V	330, 347, 360, 380 (0,27) [10]	331, 348, 362, 390 (0,32)		381 (0,38) [10]	380 (0,41)	360,380 (0,43)
VI	360, 379, 399, 425 (0,30)	362, 374, 395, 412 (0,31)	392 (0,38)	395 (0,05)	390 (0,04)	362, 378, 399 (0,43)
VII	360, 378, 400 (0,28)	362, 370, 388, 410 (0,41)		393 (0,27)	390 (0,20)	364, 378, 398 (0,41)
VIII	$\varphi \ll 0,1$	$\varphi \ll 0,1$	363, 379 397 ( $\varphi < 0,1$ )	$\varphi \ll 0,1$	$\varphi \ll 0,1$	364, 375, 396, 420 (0,04)
IX	395 (0,02)	$\varphi \ll 0,1$	390 ( $\varphi < 0,1$ )	400 (0,06)	$\varphi \ll 0,1$	$\varphi \ll 0,1$
X				330 (0,28)	331 (0,31)	340 (0,40)

Примечание. В круглых скобках приведены значения  $\varphi_f$ .

Таблица 3

Кислотно-основные свойства пиридил- и хинолилбензазолов и модельных соединений

Соединение	pKa [9] (H <sub>2</sub> O)	pKa сопряженной кислоты (50 % EtOH)	УФ-спектры (50 % EtOH). $\lambda_{\max}$ , нм	
			нейтральная молекула	однозарядный катион
I	11,26	4,83		
II	—	4,47		
III	—	3,99	281 (3,54), 302 (3,57), 322 (3,60)	326 (3,74)
IV	10,18	3,46	240 (4,12), 309 (4,43), 322 (4,35)	240 (4,19), 244 (4,18), 309 (4,46), 322 (4,30)
V	10,27	3,12	244 (4,09), 250 (4,06), 312 (4,56)	242 (4,19), 246 (4,16), 287 (4,16), 312 (4,27), 356 (4,50)
VI	11,01	3,14	245 (4,59), 287 (4,28), 320 (4,26), 335 (4,37), 349 (4,41)	249 (4,72), 289 (4,32), 334 (4,47), 349 (4,40),
VII	—	3,12	243 (4,50), 286 (4,21), 320 (4,18), 335 (4,30), 348 (4,35)	249 (4,70), 288 (4,27), 333 (4,37), 350 (4,35),
VIII	—	1,35	244 (4,18), 256 (4,05), 284 (4,12), 324 (4,08), 334 (4,18), 350 (4,05)	253 (4,14), 290 (4,11), 301 (4,21), 370 (4,48)
IX	—	<1,0	234 (4,48), 257 (4,29), 277 (4,28), 286 (4,27), 306 (4,21), 320 (4,28), 335 (4,38), 350 (4,36)	
X	—	2,29	327 (4,36), 339 (4,30), 226 (4,02), 252 (3,48),	358 (4,16), 374 (4,28)
Хлорид-N-метил-4(бензимидазолил-2')-пиридиния			284 (4,10), 290 (4,12), 359 (4,46)	

тионов соединений IV—IX и модельного соединения XI (табл. 3). Как видно из табл. 3, в УФ-спектрах протонированных форм соединений IV, VI и VII не наблюдается значительного сдвига длинноволновой полосы поглощения при протонировании. Напротив, у соединений V и VIII при подкислении растворов возникает новая полоса поглощения в длинноволновой части спектра. Было установлено, что спектр протонированной формы соединения V практически совпадает с кривой светопоглощения заведомой структуры XI, метилированной по атому азота пиридинового ядра. Все это позволяет сделать вывод о том, что в моделях IV, VI и VII кватернизуется прежде всего азот имидазольного ядра, а в соединениях V и VIII — азот пиридинового и хинолинового ядер.

Данные о кислотности имидазольного цикла в пиридил- и хинолилбензимидазолах IV—VI были получены Ишикавой и Хисано [9] (табл. 3). Как видно из этой таблицы, кислотность 2-замещенных бензимидазолов возрастает примерно на порядок по сравнению с кислотностью самого бензимидазола, что является следствием общего уменьшения  $\pi$ -электронной плотности на имидазольном ядре.

Таким образом, в результате спектральных исследований и анализа литературных данных показано, что значительное сопряжение между ядрами пиридина и хинолина, с одной стороны, и бензимидазола, с другой, приводит к уменьшению  $\pi$ -электронной плотности на обоих гетероароматических фрагментах, что в свою очередь

сказывается на  $\pi$ -электронных зарядах гетероатомов.

### Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентное исследование при температуре 293 К приводилось на спектрофотометре «Хитачи» модель ESP-3T, снабженном флуоресцентной приставкой G-3. Спектры при температуре 77 К были получены на этом же приборе при помощи специального приспособления для съемки низкотемпературных спектров. В качестве эталонов при определении относительных квантовых выходов флуоресценции использовался раствор бисульфата хирина  $10^{-5}$  моль/л в 0,1 н. серной кислоте ( $\phi_f=0,55$ ), а при низкой температуре — раствор бензофенона ( $\phi_p=0,71$ ) [5]. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR=20 в неразъемных кюветках NaCl толщиной от 0,006 до 0,04 см. Концентрация растворов для ИК-спектров составляла 0,008—0,2 моль/л. Измерения рКа проводились в 50 % (объемн.) этаноле. Значения рКа определяли спектрофотометрическим методом (донором оксоний-ионов служила соляная кислота). рН измеряли на титрирН-метре ОР-401/1 со стеклянным и каломельным электродами. Все определения рКа проводились многократно (6—7 параллельных измерений). Ошибка составляла  $\pm 0,02$  единицы рН. Растворители — циклогексан, диоксан, этанол, эфир — очищали обычным образом. Для приготовления растворов использовали бидистиллят.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Гершунс А. Л., Бризицкая А. Н. Синтез и исследование некоторых связанных гетероциклических систем. — ХГС, 1969, № 4, с. 698. — 2. Грандберг И. И. О взаимной электронодонорности сопряженных ароматических систем. — ЖОХ, 1963, т. 33, с. 504. — 3. Грандберг И. И., Никитина С. Б., Кост А. Н., Фаизова Г. К. О сопряжении ароматических гетероциклов. — Изв. ТСХА, 1968, вып. 6, с. 219. — 4. Ключев Н. А., Шейнкман А. К., Мальцева Г. К., Кальницкий Н. Р. О сопряжении между ядрами индолилхинолинах. — ЖОрХ, 1977, т. 13, № 5, с. 1079. — 5. Курапов П. Б., Ключев Н. А. Спектрально-люминесцентное и масс-спектрометрическое исследование индолилхинолинов и индолилакридинов. — ХГС, 1979, № 9, с. 1237. — 6. Кура-

пов П. Б., Ключев Н. А., Грандберг И. И. О взаимном влиянии ядер в индолилхинолинах и индолилакридинах. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 5, с. 150. — 7. Курапов П. Б., Ключев Н. А., Грандберг И. И., Чупахин О. Н., Шолов В. И. Спектрально-люминесцентное и масс-спектрометрическое исследование 9-(4-оксифенилзамещенных)акридинов. — Тез. конференции «Реакционная способность азидов». Новосибирск, 1979, с. 53. — 8. Пожарский А. Ф. Концепция  $\pi$ -дефицитности в химии гетероароматических соединений. — ХГС, 1979, № 9, с. 1155. — 9. Hisano T., Ichikawa M. — Chem. Pharm. Bull., 1974, vol. 22, N 8, p. 1923. — 10. Kondo M. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol. 51, N 10, p. 3027.

Статья поступила 4 июля 1980 г.

### SUMMARY

It is shown as a result of spectral studies of the series of 2-(pyridyl)benzimidazoles that conjugation between pyridine and choline nuclei, on one hand, and benzimidazole, on the other hand, results in the decrease in  $\pi$ -electron density on both heterocyclic fragments. This in turn affects  $\pi$ -electron charges of heteroatoms.