

УДК 547.796.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ
2-ФЕНОКСИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ© 2013 г. И. С. Павлова, И. Г. Первова, Г. Н. Липунова*, Р. К. Новикова*,
П. А. Слепухин*, И. Н. ЛипуновУральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург
E-mail: biosphera@usfeu.ru

*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

Поступила в редакцию 17.04.2012 г.

Осуществлен синтез и проведено рентгеноструктурное исследование монокристаллов 1-бензил-2-[2-(5-этилтетразол-2-ил)-фенокси]-1H-бензимидазола и 1-бензил-2-[2-(5-этилтетразол-2-ил)-4-нитрофенокси]-1H-бензимидазола. Выявлено, что в присутствии перхлората железа(III) происходит окислительное расщепление азогидразонной группировки 1-(2-гидрокси-(5-нитро)фенил)-3-этил-5-бензилбензимидазолформазанов, разрыв связи C2–N1, взаимодействие с кислородом *o*-гидроксигруппы арильного фрагмента и образование новых 2-феноксибензимидазолов.

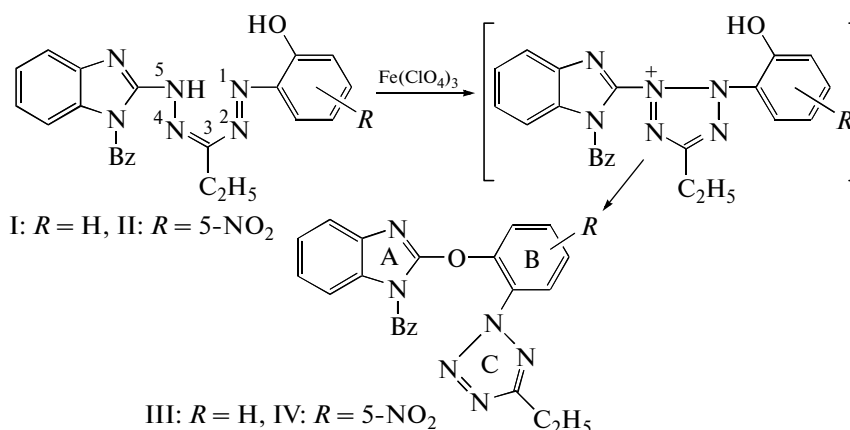
DOI: 10.7868/S0023476113020203

ВВЕДЕНИЕ

Формазаны являются доступным классом органических соединений, благодаря чему привлекли внимание в качестве прекурсоров в синтезе различных гетероциклов [1, 2]. В [3–5] описано образование 2,5-дизамещенных тетразолов при окислении некоторых 5-бензазолформазанов. В качестве окислителя использовался тетраацетат свинца или бромсукцинимид. Предложена схема через образование солей тетразолия и разрыв связи N⁵–C_{гетероцикл} [3]. Во всех описанных примерах

в составе тетразолов сохранялись только заместители при N¹ и C³ исходного формазана.

В настоящей работе при окислении 1-(2-гидроксифенил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана (I) и 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана (II) перхлоратом железа(III) (схема) впервые получены продукты (III, IV), сохранившие в молекуле гетероциклический фрагмент. Их строение установлено рентгеноструктурным анализом (РСА).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза 1-бензил-2-[2-(5-этилтетразол-2-ил)-фенокси]-1H-бензимидазола (III) к раствору 0.01 моль 1-(2-гидроксифенил)-3-этил-5-(бензилбензимидазол-2-ил)формазана (I) в 50 мл аце-

тона добавляли 0.063 моль Fe(ClO₄)₃ · 2H₂O в 5 мл воды. Смесь кипятили в течение 10 мин. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетона. Выход 85%. T_{пл} = 145°C. Синтез 1-бензил-2-[2-(5-этилтетра-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры экспериментов и уточнения структур $C_{23}H_{20}N_6O_1$ (III) и $C_{23}H_{19}N_7O_3$ (IV)

	III	IV
M , г/моль	396.45	441.45
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Триклинная, $P\bar{1}$, 2
a, b, c , Å	20.603(3), 5.1667(7), 21.016(3)	9.3717(14), 10.1520(12), 11.3853(14)
α, β, γ , град	90, 116.819(14), 90	86.886(10), 79.035(11), 87.653(11)
V , Å ³	1996.5(5)	1061.4(2)
D_x , г/см ³	1.319	1.381
Излучение; λ , Å		MoK α , 0.71073
μ , см ⁻¹	0.086	0.096
T , К		295(2)
Размеры кристалла, мм	0.28 × 0.10 × 0.01	0.25 × 0.20 × 0.15
Дифрактометр		Xcalibur S
Тип сканирования		ω
Учет поглощения	Аналитически [6]	Не учитывалось
θ_{\max} , град	26.36	25.05
Пределы h, k, l	$-20 < h < 24, -6 < k < 6, -24 < l < 24$	$-11 < h < 11, -12 < k < 12, -11 < l < 14$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	11420/3472, 0.0589/1483	7144/4174, 0.0352/1544
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число параметров	288	298
R_1/wR_2 (по N_1)	0.1413/0.0368	0.1410/0.0744
R_1/wR_2 (по N_2)	0.0464/0.0693	0.0416/0.0323
S	0.987	1.000
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.160/0.178	-0.207/0.278
Программы	SHELXTL [7]	

зол-2-ил)-4-нитрофенокси]-1Н-бензи-мидазола (IV) проводили аналогично. Выход 85%. $T_{пл} = 147^\circ\text{C}$.

Результаты РСА соединений III и IV приведены в табл. 1. Положения неводородных атомов определены прямым методом, структура уточнена в анизотропном приближении. Часть атомов водорода выявлена в синтезе электронной плотности, позиции этих атомов уточнены независимо в изотропном приближении. Остальные помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение по модели наездника в изотропном приближении с зависимыми тепловыми параметрами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии перхлората железа(III) на основе 1-(2-гидрокси-(5-нитро)фенил)-3-этил-5-бензилбензимидазол-илформазапов получены заме-

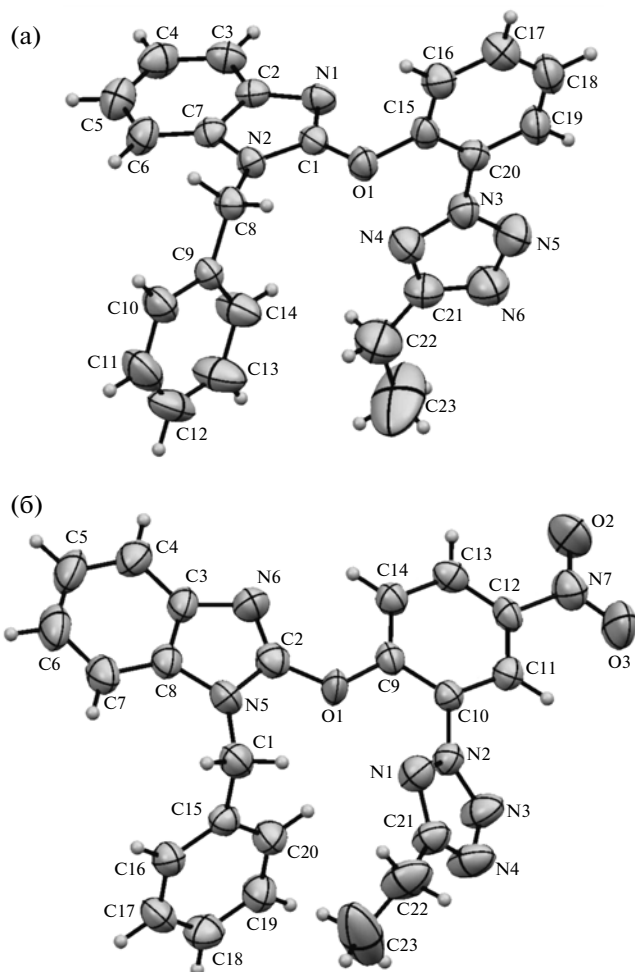
щенные 2-феноксибензимидазолы III и IV в виде монокристаллов, пригодных для РСА.

Реакция протекает через образование соли тетразолия, разрыв связи C2–N (C2 в бензимидазоле) и взаимодействие образующегося карбокатиона 1-бензилбензимидазола с кислородом *o*-гидроксигруппы арильного фрагмента с формированием 2-феноксипроизводных бензилбензимидазола III, IV, содержащих в арильном фрагменте остаток этилтетразола.

Структуры III и IV определены методом РСА (рисунок).

Основные длины связей и валентные углы в молекулах III и IV представлены в табл. 2.

Пространственная структура соединений в данном случае определяется, вероятно, характером сопряжения между циклами. Соединение III характеризуется сопряжением акцепторного тетразольного цикла C и фениленового цикла B, несущего донорный заместитель: плоскости колец C



Молекулярная структура в тепловых эллипсоидах 50%-ной вероятности: а – 1-бензил-2-[2-(5-этилтетразол-2-ил)-фенокси]-1Н-бензимидазола (III), б – 1-бензил-2-[2-(5-этилтетразол-2-ил)-4-нитрофенокси]-1Н-бензимидазола (IV).

и *B* образуют между собой угол 4.6° . Угол между плоскостью бензимидазольного фрагмента *A* и фенильного кольца *B* равен 81.6° .

Введение нитрогруппы в кольцо *B* соединения IV делает его акцепторным, и более выгодным становится сопряжение с относительно более донорным бензимидазольным циклом *A*. В результате угол между циклами *A* и *B* становится равным 0.6° , а между циклами *B* и *C* 41.7° . При этом длина связи С–О при фениленовом фрагменте IV выравнивается со связью С–О бензимидазольного фрагмента, уменьшаясь на $\sim 0.04 \text{ \AA}$, а связь С–N удлиняется на 0.02 \AA по сравнению с аналогичными связями III. Валентный угол С–О–С увеличивается на 9° , становясь близким к углам сопряженных π -систем. Это обстоятельство подтверждает правильность предположения об изменении характера сопряжения в системе трех циклов, но окончательное решение вопроса требует привлечения данных квантово-химических расчетов.

Вне зависимости от наблюдаемой конформации исследуемые соединения характеризуются наличием укороченного полярного внутримолекулярного контакта $\text{N}\cdots\text{O}$ между атомом N1 тетразольного цикла (в химической нумерации) и кислородом эфирного фрагмента с расстоянием $2.762(3) \text{ \AA}$ для III и $2.743(3) \text{ \AA}$ для IV. Кристаллическая упаковка, тем не менее, построена из дискретных молекул, между которыми осуществляется только ван-дер-ваальсово взаимодействие, и лишена каких-либо выраженных межмолекулярных укороченных контактов.

Результаты PCA соединений III и IV зарегистрированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами CCDC 885758 и 885759. Эти

Таблица 2. Избранные длины связей (d , \AA) и валентные углы (ω , град) в структурах III и IV

III				IV			
Связь	d	ω		Связь	d	ω	
N1–C1	1.295(2)	N1–C1–O1	128.0(2)	N6–C2	1.315(3)	N6–C2–O1	129.8(3)
C1–N2	1.363(2)	N2–C1–O1	115.7(2)	C2–N5	1.370(3)	N5–C2–O1	114.1(2)
N1–C2	1.405(2)	N2–C8–C9	114.8(2)	N6–C3	1.412(3)	N5–C1–C15	114.5(2)
N2–C7	1.385(2)	O1–C15–C20	122.7(2)	N5–C8	1.399(3)	O1–C9–C10	114.7(2)
C1–O1	1.354(2)	C15–C20–N3	122.7(2)	C2–O1	1.351(3)	C9–C10–N2	120.7(2)
O1–C15	1.404(2)	C1–O1–C15	116.38(15)	O1–C9	1.364(2)	C2–O1–C9	125.2(2)
N4–N3	1.332(2)			N1–N2	1.333(2)		
N3–N5	1.332(2)			N2–N3	1.334(2)		
N5–N6	1.314(2)			N3–N4	1.319(3)		
N6–C21	1.338(2)			N4–C21	1.332(3)		
N4–C21	1.316(2)			N1–C21	1.331(3)		

данные находятся в свободном доступе и могут быть запрошены по адресу www.ccdc.cam.ac.uk.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-03-90724-моб_ст, 11-03-00181а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М.: Наука, 1992. 375 с.
2. Бузыкин Б.И. // Химия гетероцикл. соединений. 2010. № 9. С. 1295.
3. Седов Ю.А., Постовский И.Я. // Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. Вып. 4. С. 781.
4. Седов Ю.А., Заболотская А.И., Коба Н.В. // Химия гетероцикл. соединений. 1973. №12. С. 1705.
5. Липунова Г.Н., Мотылева Е.П., Беднягина Н.П. // Химия гетероцикл. соединений. 1971. № 6. С. 831.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. № 1. P. 112.
7. Clark R.C., Reid J.S. // Acta Cryst. A. 1995. V. 51. № 6. P. 887.