

Реакция литиевого производного нитронилнитроксила с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном

Толстикова С.Е., Третьяков Е.В., Романенко Г.В.

Учреждение Российской академии наук Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения РАН, ул. Институтская, 3а., 630090 Новосибирск. Факс: 383 333 1399; тел: 383 333 3455; E-mail: tse@tomo.nsc.ru

Реакция литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном при $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ дает преимущественно спин-меченый дигидрооксепин вследствие протекания реакции нуклеофильного 1,2-присоединения по карбонильной группе хинона с последующим внедрением атома O в цикл. При более низких температурах параллельно реализуется процесс, включающий в себя 1,4-присоединение литийорганического соединения и последующее окисление аддукта в условиях реакции в спин-меченый, стерически затрудненный *o*-бензохинон.

Введение

Целевыми объектами одного из активно развивающихся направлений современной химии - дизайна молекулярных магнетиков - являются магнитноактивные соединения, способные претерпевать либо магнитный фазовый переход в ферро-, ферри- или антиферромагнитное состояние, либо структурные перестройки, способствующие возникновению разнообразных магнитных аномалий на кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры.¹⁻³ Проявление магнитных аномалий соединениями такого рода обусловлено наличием в них определенным образом организованных обменносвязанных спиновых систем, называемых также обменными кластерами, многоспиновыми ансамблями или многоспиновыми кластерами.^{4,5} Наиболее представительные группы парамагнитных лигандов, используемых при создании таких кластеров, образуют нитроксильные радикалы, в которых плотность неспаренного электрона эффективно делокализована по нескольким донорным атомам,⁶ а также стерически затрудненные *o*-семихинолят анионы.^{7,8} В ряду комплексов с такими лигандами обнаружено значительное число соединений, твердые фазы которых способны намагничиваться, проявлять термомагнитные или фото/термомеханические свойства.

Одновременное введение в лигандное окружение иона металла парамагнитных фрагментов разной природы - нитроксильных и *o*-семихинолятных группировок - открывает широкие возможности для конструирования новых многоспиновых ансамблей. Так, недавно был выделен и описан первый гетероспиновый комплекс Cu(II) с разнородными парамагнитными лигандами: анион-радикалом *o*-семихинолята и стабильным нитроксидом 2-имидазолинового ряда.⁹ В то же время ведутся работы по получению комплексов с бирадикальными анионами L^n , в которых *o*-семихиноновый цикл связан непосредственно или через пара-фениленовый фрагмент с 3-оксид-1-оксил-2-имидазолин-2-ильной группой (Рис. 1).¹⁰⁻¹² Предшественниками L^n служат спин-меченые катехолы, синтезируемые путем

конденсации соответствующих альдегидов с 2,3-диметил-2,3-бис(гидроксиамино)бутаном и последующим окислением промежуточных имидазолидин-1,3-диолов.

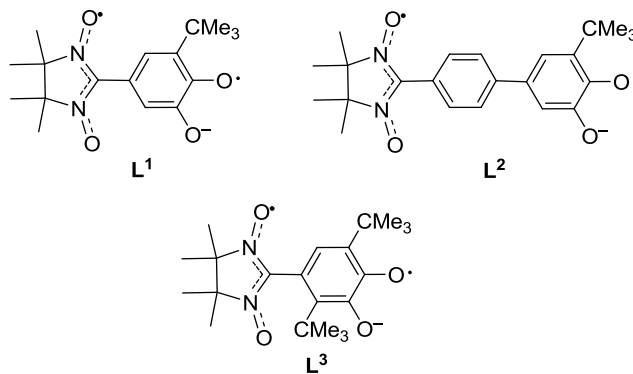


Рис. 1

Результаты и обсуждение

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона (**2**) с литиевым производным 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**1**). Данное взаимодействие в принципе может приводить к образованию 2-(2,5-ди-трет-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5-диенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**5**), способного служить потенциальным предшественником бирадикального аниона L^3 . Действительно, реакция **2** с PhLi протекает по механизму 1,4-присоединения по одной из карбонильных групп с образованием семихинолята лития, который после проводимого *in situ* гидролиза и окисления дает *o*-бензохинон с фенольным заместителем.¹³ Вместе с тем, известно, что в реакциях хинона **2** с ацетиленидами лития (PhC≡CLi или Me₃CC≡CLi) первоначально происходит 1,2-присоединение литийорганического соединения к *o*-хинону с образованием соответствующих литиевых солей гидроксидциклогексадиенонов, которые в

полярных растворителях подвергаются перегруппировке в семичленные лактоны, инициирующей дальнейшие превращения.¹⁴ Таким образом, до постановки наших экспериментов вопрос о возможности введения парамагнитного заместителя в хинон **2** путем его взаимодействия с **1** фактически оставался открытым.

Эксперименты показали, что взаимодействие имидазолида лития **1** с хиноном **2** в ТГФ приводит к образованию смеси, состав которой определяется температурой и временем проведения эксперимента (Схема 1). Так, взаимодействие **1** с **2** при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим перемешиванием реакционной смеси в течение 2 ч дает дигидрооксепин **4** (23%) и продукт его дальнейшего превращения **3** (26%). Если при тех же начальных условиях ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) перемешивание реакционной смеси проводить в течение 24 ч при комнатной температуре, то дигидрооксепин **4** полностью исчезает, а выход **3** возрастает до 47%. Понижение температуры проведения реакции до $-105\text{ }^\circ\text{C}$ (температура перехода ТГФ в гелеобразное состояние) и ее обработка по прошествии 2 ч дает в основном нитроксилы **3** и **4**, а также хинон **5** в минорных количествах. При увеличении времени перемешивания реакционной смеси до 24 ч дигидрооксепин **4** превращается в **3** (42%), а **5** выделяется с выходом не более 5%.

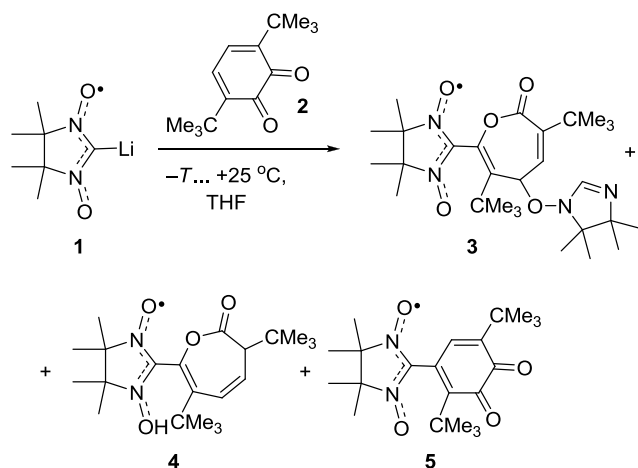


Схема 1

Строение монокристаллов нитроксидов **3**, **4** и **5** установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, было продемонстрировано, что при взаимодействии 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохинона (**2**) с литиевым производным 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (**1**), также как и при реакции **2** с $\text{RC}\equiv\text{CLi}$, преимущественно протекает реакция 1,2-присоединения по карбонильной группе хинона с последующим внедрением атома О в цикл. Образующийся при этом замещенный дигидрооксепин **4** присоединяет 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-олат лития – продукт разложения **1** в условиях реакции – и дает сложный дигидрооксепин **3**. При низких температурах

параллельно может реализовываться также процесс, включающий в себя 1,4-присоединение литийорганического соединения и приводящий к спин-меченому хинону **5**. Последний формально служит продуктом нуклеофильного замещения атома водорода в хиноидном цикле.

Экспериментальная часть

Реакции литиевого производного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила (1**) с 3,6-ди-трет-бутил-*o*-бензохиноном (**2**).**

Пример 1. К охлажденному до $-80\text{ }^\circ\text{C}$ раствору **1** (300 мг, 1.91 ммоль) в ТГФ (40 мл) прибавляли при перемешивании 1.0 М раствор $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ в ТГФ (2.1 мл, 2.1 ммоль). Полученный раствор красно-оранжевого цвета перемешивали 30 мин. и охлаждали до получения желеобразной консистенции (около $-105\text{ }^\circ\text{C}$), к которой затем прибавляли раствор **2** (300 мг, 1.36 ммоль) в ТГФ (5 мл). Охлаждение прекращали, реакционную смесь перемешивали в течение 20 ч и упаривали. Остаток хроматографировали на SiO_2 (2×10 см, элюенты – CH_2Cl_2 , затем этилацетат), и получали нитроксил **3** (выход 294 мг, 42% при расчете на **2**), а также смесь **5** и **2**, которую разделяли на колонке с Al_2O_3 (2×10 см, элюенты – бензол, затем этилацетат), и получали 23 мг нитроксила **5** (выход 5%).

Пример 2. К перемешиваемому при $-80\text{ }^\circ\text{C}$ раствору **1** (1.91 ммоль) и **2** (1.36 ммоль) в ТГФ (40 мл) прибавляли 1.0 М раствор $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ в ТГФ (2.1 ммоль). Охлаждение прекращали, реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч и упаривали. Остаток хроматографировали на SiO_2 (2×10 см, элюенты – CH_2Cl_2 , затем этилацетат), и получали нитроксил **3** (выход 186 мг, 26% при расчете на **2**), а также смесь **4** и **2**, которую разделяли на колонке с Al_2O_3 (2×10 см, элюенты – бензол, затем этилацетат), и получали 120 мг нитроксила **4** (выход 23%).

Физические, аналитические и спектральные данные продуктов:

2-(3,6-Ди-трет-бутил-7-оксо-4-(4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-илокси)-4,7-дигидрооксепин-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (3**).** Иглы фиолетового цвета, т. пл. $147\text{--}149\text{ }^\circ\text{C}$ (из смеси этилацетата с толуолом), R_f 0.40 с CH_2Cl_2 на пластинах для ТСХ марки “0.2 mm aluminium oxide N/UV₂₅₄, plastic sheets” фирмы Macherey-Nagel, R_f 0.33 с этилацетатом на пластинах для ТСХ марки “Silica gel 60 F₂₅₄, aluminium sheets” фирмы Merck. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 544, 610, 647, 678, 700, 737, 752, 824, 842, 870, 920, 941, 962, 983, 1024, 1046, 1072, 1094, 1121, 1164, 1217, 1249, 1337, 1371, 1410, 1464, 1611, 1735, 2873 (сл.), 2982. $\mu_{\text{eff}} = 1.73\text{ }\mu\text{B}$ (200–300 К). Найдено (%): С, 64.8; Н, 8.6; N, 10.7. $\text{C}_{28}\text{H}_{45}\text{N}_4\text{O}_5$. Вычислено (%): С, 65.0; Н, 8.8; N, 10.8.

2-(3,6-Ди-трет-бутил-7-оксо-6,7-дигидрооксепин-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил (4**).** Кристаллы фиолетового цвета, т. пл. $158\text{--}159\text{ }^\circ\text{C}$ (из смеси CH_2Cl_2 с гептаном), R_f 0.62 с CH_2Cl_2 на Al_2O_3 , R_f 0.77 с этилацетатом на силикагеле. ИК-спектр,

ν/cm^{-1} : 543, 617, 650, 667, 688, 731, 755, 777, 837, 871, 885, 932, 949, 965, 978, 1003, 1030, 1060, 1077, 1089, 1137, 1172, 1218, 1257, 1338, 1371, 1408, 1454, 1592, 1785, 2872 (сл.), 2968, 2999, 3056 (сл.), 3400 уш. $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ (250–300 К). Найдено (%): С, 66.0; Н, 8.8; N, 7.4. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): С, 66.8; Н, 8.8; N, 7.4.

2-(2,5-Ди-трет-бутил-3,4-диоксоциклогекса-1,5-диенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил (5). Иглы красно-коричневого цвета, т. пл. 204–206 °С (из смеси CH_2Cl_2 с гептаном), R_f 0.73 с CH_2Cl_2 на Al_2O_3 , R_f 0.74 с этилацетатом на силикагеле. ИК-спектр, ν/cm^{-1} : 551, 644, 673, 734, 870, 939, 1142, 1173, 1216, 1273, 1370, 1398, 1451, 1488, 1657, 1673, 1688, 2920 (сл.), 2958, 2993. $\mu_{\text{eff}} = 1.68 \mu_{\text{B}}$ (250–300 К). Найдено (%): С, 67.0; Н, 8.1; N, 7.5. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): С, 67.2; Н, 8.3; N, 7.5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-00091, 11-03-00027), Президента РФ (МК-4268.2010.3, МК-868.2011.3, МК-3112.2011.3), РАН и СО РАН.

Библиографический список

- Iwamura H., Inoue H., in Magnetism: Molecules to Materials II. Molecule-Based Materials, Ed. J.S. Miller, M. Drillon. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. С. 61.
- Gatteschi D., Sessoli R., Villain J. // Molecular Nanomagnets. Oxford University Press, 2006, 395 с.
- Ovcharenko V.I., In: Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds, Ed. R. Hicks, Wiley-VCH, 2010. С. 461.
- Miller J.S. // Advanced Materials. 1994. 6. С. 322.
- Овчаренко В.И., Сагдеев Р.З. // Успехи химии. 1999. 68. С. 381.
- Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. // Успехи химии. 2009. 78. С. 1051.
- Pierpont C.G., Lange C.W. // Progress in Inorganic Chemistry. 1994. 41. С. 331.
- Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Coordination Chemistry Reviews. 2009. 253. С. 291.
- Ovcharenko V.I., Gorelik E.V., Fokin S.V., Romanenko G.V., Ikorskii V.N., Krashilina A.V., Cherkasov V.K., Abakumov G.A. // Journal of the American Chemical Society. 2007. 129. С. 10512.
- Shultz D.A., Bodnar S.H., Vostrikova K.E., Kampf J.W. // Inorganic Chemistry. 2000. 39. С. 6091.
- Depperman E.C., Bodnar S.H., Vostrikova K.E., Shultz D.A., Kirk M.L. // Journal of the American Chemical Society. 2001. 123. С. 3133.
- Shultz D.A., Vostrikova K.E., Bodnar S.H., Коо Н.-J., Whangbo M.-H., Kirk M.L., Depperman E.C., Kampf J.W. // Journal of the American Chemical Society. 2003. 125. С. 1607.
- Макаренко Н.П., Куликова Т.И., Дружков Н.О., Черкасов В.К., Яшин Я.И. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. С. 1063.
- Абакумов Г.А., Вавилина Н.Н., Неводчиков В.И., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г., Курский Ю.А., Захаров Л.Н. // Известия Академии Наук - Серия химическая. 1999. №2. С. 351.