

Посвящается академику РАН Б. А. Трофимову  
в честь его 70-летия

Т. Г. Ермакова, Н. П. Кузнецова, Г. Ф. Мячина, В. А. Лопырев

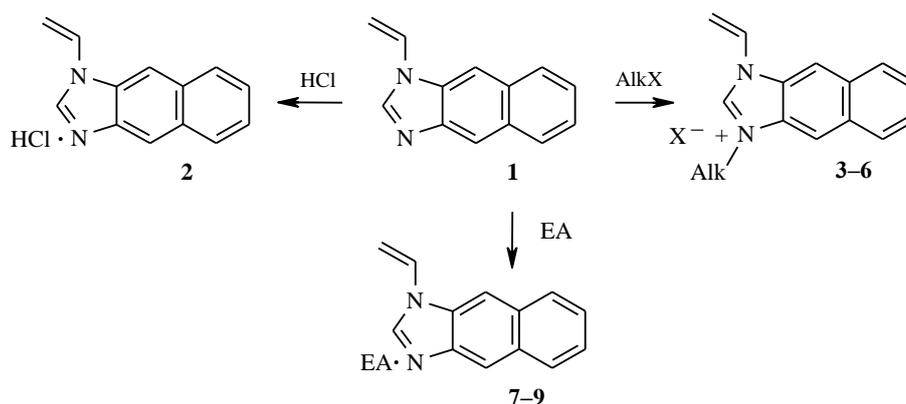
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 1-ВИНИЛНАФТО[2,3-*d*]ИМИДАЗОЛА  
С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ И ОРГАНИЧЕСКИМИ  
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРАМИ

Изучено взаимодействие 1-винилнафто[2,3-*d*]имидазола с хлористым водородом, галогеналканами, тетрацианэтиленом, 2,4,7-тринитро-9-флуореноном и *n*-хлоранилом, в результате синтезированы соответствующие четвертичные соли и комплексы с переносом заряда. Структура синтезированных соединений подтверждена данными элементного анализа, ИК, УФ спектроскопии.

**Ключевые слова:** 1-винил-3-алкилнафто[2,3-*d*]имидазолиевые соли, 1-винилнафто[2,3-*d*]имидазол, тетрацианэтилен, 2,4,7-тринитро-9-флуоренон, *n*-хлоранил, алкилирование, гидрогалогенирование, комплексообразование.

Нафтоимидазолы являются перспективными реагентами для синтеза новых гетероциклических соединений [1, 2]. Ранее нами сообщалось о методах получения и свойствах 1-винилнафто[2,3-*d*]имидазола и полимеров на его основе [3, 4].

В данной работе изучено взаимодействие 1-винилнафто[2,3-*d*]имидазола **1** с хлористым водородом, галогеналканами, а также с органическими электроноакцепторами (ЕА): тетрацианэтиленом (ТЦЭ), 2,4,7-тринитро-9-флуореноном (ТНФ) и *n*-хлоранилом (ХА).



**3** Alk = Me, X = I; **4** Alk = Et, X = I; **5** Alk = Pr, X = I; **6** Alk = Et, X = Br; **7** EA = ХА;  
**8** EA = ТЦЭ; **9** EA = ТНФ

Реакция соединения **1** с хлористым водородом протекает с образованием гидрохлорида **2**. Согласно ИК спектрам в гидрохлориде **2** винильная группа не претерпевает изменений: полосы поглощения валентных колебаний связи С=С сохраняются при 960 и 1648 см<sup>-1</sup>. Полосы валентных колебаний нафтоимидазольного цикла смещаются в коротковолновую область (от 1510 до 1550 см<sup>-1</sup>) и появляется новая полоса при 1170 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о донорно-акцепторном взаимодействии хлористого водорода с атомом азота в положении 3. Именно этот атом азота имеет наибольший отрицательный электронный заряд и является центром комплексообразования [5]. Образование гидрохлорида **2** подтверждает также его электронный спектр поглощения, в котором появляются характерные полосы в области 360–377 нм.

При кипячении соединения **1** с трехкратным избытком иодистого или бромистого алкила образуются четвертичные алкилвинилнафтоимидазолиевые соли **3–6** (таблица), которые представляют собой окрашенные вещества, растворимые в спирте, ацетоне, ДМФА, ССl<sub>4</sub>. Донорно-акцепторное взаимодействие соединения **1** с алкилгалогенидами происходит также по атому азота в положении 3, что подтверждается данными ИК и УФ спектрометрии. В ИК спектрах солей **3–6** полосы поглощения при 960 и 1648 см<sup>-1</sup>, относящиеся к винильной группе, не претерпевают изменений. Наблюдается смещение в коротковолновую область полос поглощения валентных колебаний нафтоимидазольного кольца (от 1500 до 1560 см<sup>-1</sup>), внеплоскостных колебаний кольца (от 800 до 1100 см<sup>-1</sup>) и появляется новая полоса при 1170 см<sup>-1</sup>. Кватернизация соединения **1** галогеналканами с образованием солей **3–6** сопровождается изменениями в их УФ спектрах: происходит гипсохромный сдвиг полосы поглощения в области 290–320 нм по сравнению с таковой основания **1**.

При взаимодействии соединения **1** с органическими электроноакцепторами: *n*-хлоранилом, тетрацианэтиленом и 2,4,7-тринитро-9-флуореноном, образуются комплексы с переносом заряда **7–9**.

Характеристики синтезированных образцов

Соединение	Брутто-формула	Найдено Hal, % Вычислено Hal, %	Т. пл., °С	Выход, %
<b>1</b>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> *	–	99–101	89
<b>2</b>	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub>	<u>16.04</u> 15.37	158–160	96
<b>3</b>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> IN <sub>2</sub>	<u>38.08</u> 37.75	216–220	55
<b>4</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> IN <sub>2</sub>	<u>36.87</u> 36.24	229–236	98
<b>5</b>	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> IN <sub>2</sub>	<u>34.91</u> 34.84	137–140	73
<b>6</b>	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub>	<u>26.99</u> 26.35	154–156	94

\* Найдено N, %: 13.80; вычислено N, %: 14.43.

Комплексообразование сопровождается интенсивным изменением окраски растворов и появлением в электронных спектрах поглощения новых полос с максимумами в длинноволновой области: 540, 613 (**1**–ХА), 530, 580, 625 (**1**–ТЦЭ) и 526 нм (**1**–ТНФ). Методом изомолярных серий установлено, что образующиеся комплексы имеют состав 1:1 [6]. Соединения **7–9** являются перспективными для получения фоточувствительных материалов. Так ранее нами показано, что гомополимер 1-винилнафто[2,3-*d*]имидазола **1** обладает незначительной фоточувствительностью, которая увеличивается в 10–45 раз после его сенсibilизации ХА, ТЦЭ, ТНФ [4].

Таким образом, в результате реакций комплексообразования и кватернизации 1-винилнафто[2,3-*d*]имидазола **1** с хлористым водородом, галогеналканами и органическими электроноакцепторами получены новые соединения, в молекулах которых сохраняется винильная группа. Это позволяет в дальнейшем проводить полимеризацию и получать новые полимеры с комплексом ценных свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре Bruker IFS-25 в таблетках KBr. Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Perkin–Elmer (Lambda 35, UV-vis) в растворах ацетонитрила, этилового спирта, хлороформа. Контроль за чистотой полученных соединений осуществлен с помощью ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе растворителей, проявители: УФ облучение или пары иода. Температуры плавления соединений определены на малогабаритном нагревательном столике Voetius. Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице.

**1-Винилнафто[2,3-*d*]имидазол (**1**)** получают по методике [3].

**Гидрохлорид **2****. В раствор 0.60 г (3 ммоль) соединения **1** в 10 мл безводного CCl<sub>4</sub> при –5 °С пропускают при перемешивании ток сухого хлористого водорода до прекращения поглощения (1.5 ч). Выпавшие бесцветные кристаллы гидрохлорида **2** отфильтровывают, промывают абсолютным ацетоном и сушат в вакууме до постоянной массы, *R<sub>f</sub>* 0.44 (ацетон–бензол, 1:1). Гидрохлорид **2** растворим в воде, спирте, ДМСО.

**1-Винил-3-метилнафто[2,3-*d*]имидазолийиодид (**3**)**. К 0.5 г (1.5 ммоль) соединения **1** добавляют 1 мл этилового спирта, 2 мл иодистого метила и кипятят с обратным холодильником 2 ч. Выпавшую после охлаждения соль отфильтровывают, промывают серным эфиром и сушат в вакууме до постоянной массы. Получают желтые иглы (из этанола) соединения **3**, *R<sub>f</sub>* 0.65 (ацетон–спирт, 1:1).

**1-Винил-3-этил(или пропил)нафто[2,3-*d*]имидазолийиодиды **4**, **5**** получают аналогично соли **3**. Выделяют растиранием полученного масла с сухим серным эфиром. Соль **4** образуется в виде желтых кристаллов, *R<sub>f</sub>* 0.59 (ацетон–спирт, 1:1), соединение **5** – в виде светло-коричневых кристаллов, *R<sub>f</sub>* 0.85 (ацетон–спирт, 1:1).

**1-Винил-3-этилнафто[2,3-*d*]имидазолийбромид (**6**)**. Смесь 0.6 г (3 ммоль) соединения **1** и 4 мл (3 ммоль) бромистого этила кипятят в течение 6 ч при 45 °С. Образовавшееся масло растирают с сухим диэтиловым эфиром. Перекристаллизацией из этанола получают соединение **6** в виде коричневых игл, *R<sub>f</sub>* 0.71 (ацетон–спирт, 1:1).

**Комплексы соединения 1 с *n*-хлоранилом (7), тетрацианэтиленом (8), 2,4,7-три-нитро-9-флуореноном (9)** (общая методика). К 10 мл раствора соединения **1** в хлороформе ( $c = 1.5 \cdot 10^{-2}$  г-моль/л) приливают 10 мл раствора акцептора в хлороформе ( $c = 1.5 \cdot 10^{-2}$  г-моль/л). Происходит интенсивное изменение окраски растворов от светло-желтого до темно-зеленого (**7**), хаки (**8**) и темно-коричневого (**9**) цвета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Г. Королева, О. В. Дябло, А. Ф. Пожарский, З. А. Старикова, *ХГС*, 1324 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 1161 (2003)].
2. В. А. Озерянский, А. Ф. Пожарский, *Изв. АН, Сер. хим.*, 257 (2003).
3. В. А. Лопырев, Н. П. Кузнецова, Г. Ф. Мячина, Т. Г. Ермакова, *ХГС*, 1535 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 1219 (1983)].
4. Г. Ф. Мячина, Т. Г. Ермакова, Н. П. Кузнецова, *Журн. прикл. химии*, **69**, 1553 (1996).
5. А. Ф. Пожарский, А. Д. Гарновский, А. М. Симонов, *Успехи химии*, **35**, 26 (1966).
6. В. А. Лопырев, Т. Г. Ермакова, Н. П. Кузнецова, Г. Ф. Мячина, В. В. Сеницкий, И. М. Каширский, А. с. СССР 1051077; *Б.И.*, № 40 (1983).

*Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033  
e-mail: ermakova@irioch.irk.ru*

*Поступило 30.05.2008*