


Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н. П. ОГАРЁВА»**

Институт физики и химии
Кафедра органической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. зав.кафедрой

канд. хим. наук, доцент

 Кострюков С.Г.
(подпись)

«20» 06 2018

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА
**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА БИСИМИДАЗОЛИЛЬНЫХ
РАДИКАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРЕФТАЛЕВОГО АЛЬДЕГИДА**

Автор дипломной работы  15.06.18 Козлов. А.Ш.
(подпись) (дата)

Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-12-18

Специальность 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Руководитель:  15.08.18 Б.С. Танасейчук
д.х.н., профессор (подпись) (дата)

Нормоконтролер:  18.06.18 С.С. Вакаева
к.х.н., доцент (подпись) (дата)

Рецензент  19.06.18 О.В. Бояркина
к.х.н., доцент (подпись) (дата)

Саранск 2018

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Н. П. ОГАРЁВА»**

Институт физики и химии
Кафедра органической химии

«УТВЕРЖДАЮ»

Зав.кафедрой

д-р хим. наук, профессор

 Васин В.А.

(подпись)

«12» февраля 2018

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

(в форме дипломной работы)

Студент Козлов А.Ш.

1 Тема: Разработка методов синтеза имидазолильных радикалов на основе терефталевого альдегида.

Утверждена приказом № 838-С от 09.02.2018

2 Срок предоставления работы к защите: 20.06.2018

Обозначение дипломной работы ДР-02069964-04.05.01-12-18

3 Исходные данные для выпускной квалификационной работы: анализ литературных источников.

4 Содержание выпускной квалификационной работы:

4.1 Аналитический обзор


4.2 Обсуждение результатов

4.3. Экспериментальная часть

5 Расчетно - графическая часть: отсутствует

6 Приложение: 1 приложение

Специальность 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Руководитель работы:  10.02.2018 Б.С.Танасейчук
д.х.н., профессор (подпись) (дата)

Задание приняла к исполнению  10.02.18 А.Ш. Козлов
(подпись) (дата)

РЕФЕРАТ

Дипломная работа содержит 50 страниц текста, 35 использованных источников, 2 рисунка, 1 приложение.

ТЕРЕФТАЛЕВЫЙ АЛЬДЕГИД, БИСИМИДАЗОЛЫ,
ИМИДАЗОЛИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ, ХИНОИДНЫЕ СИСТЕМЫ,
КИНЕТИЧЕСКАЯ КРИВАЯ

Объектами исследования являются бисимидазолильные радикалы на основе терефталевого альдегида

Цель работы – разработка методов синтеза бисимидазолильных радикалов на основе терефталевого альдегида.

В процессе работы использовались химические и физико-химические методы анализа: ТСХ-анализ, ИК спектроскопия, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопия.

В результате работы были получены, не описанные ранее в литературе: 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2-бромбензол и 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2,5-дибромбензол и продукты их окисления (хиноны), изучены реакции хинона 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена: с рядом СН-кислот, с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты, с бромистым водородом.

Область применения – органическая химия.

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	6
1 Аналитический обзор	7
1.1 Триарилимидазолы и их димеры	7
1.1.1 История открытия триарилимидазолильных радикалов и их синтез	7
1.1.2 Спектры триарилимидазолилов и их димеров. Структуры бис(триарилимидазолилов)	10
1.2 Синтез и свойства диимидазолов и радикалов на их основе	12
2 Обсуждение результатов	18
3 Экспериментальная часть	31
3.1 Получение 1,4-бис(бромметил)бензола	31
3.2 Получение уротропиновой соли 1,4-бис(бромметил)бензола	32
3.3 Получение 1,4-диформилбензола	32
3.4 Получение 2-бром-1,4-диметилбензола	33
3.5 Получение 1,4-ди(диацетоксиметил)-2-бромбензола	34
3.6 Получение 2,5-дибром-1,4-диметилбензола	34
3.7 Получение 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-дибромбензола	35
3.8 Получение 2-дибром-1,4-диформилбензола	36
3.9 Получение 2,5 –дибром-1,4-диформилбензола	37
3.10 Получение 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола	37
3.11 Получение 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена	38
3.12 Получение 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2-бромбензола	39
3.13 Получение 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-2-бром-1,4-циклогексадиена	40
3.14 Получение 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2,5-дибромбензола	41
3.15 Получение 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-2,5-дибром-1,4-циклогексадиена	41
3.16 Реакция 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена с	

бромистым водородом в бензоле	42
3.17 Реакция 3,6- <i>бис</i> (4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты	43
3.18 Реакции 3,6- <i>бис</i> (4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена с СН-кислотами	44
3.19 Кинетические исследования реакции дибензоилметана с 3,6- <i>бис</i> (4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиеном	45
ВЫВОДЫ	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	47
ПРИЛОЖЕНИЕ А (обязательное)	51

ВВЕДЕНИЕ

Монорадикалы триарилимидазолильного ряда являются достаточно удобными и широко применяемыми объектами для исследования взаимосвязи между строением и реакционной способностью стабильных радикалов вследствие их высокой устойчивости по отношению к кислороду воздуха. Однако бирадикалы данного класса до настоящего времени являются практически не изученными.

Это связано с тем, что если два имидазольных фрагмента сопряжены в молекуле бисимидазола, то при окислении таких имидазолов образуется хиноидные системы, содержащую бисрадикальную форму в очень малых количествах, что не позволяет синтезировать бисимидазольные радикалы в количестве, достаточным для изучения их свойств.

С целью увеличения бирадикальной формы необходимо вывести оба имидазольных фрагмента бисимидазола из сопряжения. Это может быть достигнуто путем введения различных заместителей в *орто*-положения центрального бисимидазольного кольца имидазола.

Синтез таких бисимидазолов можно осуществить двумя путями. Первый вариант заключается в синтезе бисимидазолов на основе 1,4-диформилбензола (терефталевого альдегида), содержащего заместители в бензольном кольце. Второй вариант – это введение заместителей в центральное бензольное кольцо хинона, которое вполне возможно, если рассматривать хинон, как аналог бензохинона, в котором вместо карбонильной группы присутствует остаток 2*H*-имидазола.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза бисимидазолильных радикалов на основе терефталевого альдегида, с использованием вышеуказанных путей и синтезов является актуальной.

1 Аналитический обзор

1.1 Триарилимидазолы и их димеры

Триарилимидазольные радикалы можно рассматривать как аналоги диариламиниллов. Но при этом они обладают рядом преимуществ. Так, в отличие от диариламиниллов они не склонны к необратимой димеризации и не реагируют с ощутимой скоростью с кислородом воздуха.

1.1.1 История открытия триарилимидазольных радикалов и их синтез

При исследовании механизма хемилюминесценции лофина 2,4,5-трифенилимидазола **1** Хаяси и Маеда [1-3] выделили фотохромное вещество, которое, как было показано позднее, является димером 2,4,5-трифенилимидазолила **2**. Оно кристаллизуется в этаноле в виде желтых игл. При растворении димера **2** в органических растворителях при комнатной температуре, растворы окрашивались в слабо-желтый цвет, либо оставались бесцветными. Но при облучении раствора солнечным светом или ртутной лампой, или при нагревании димер **2** проявляет свои фотохромные свойства, что проявляется в возникновении красно-фиолетовой окраски раствора, которая постепенно исчезает при прекращении облучения или нагревания. Красно-фиолетовая окраска обусловлена диссоциацией димера **2** с образованием 2,4,5-трифенилимидазолила **3** [3], что было подтверждено спектром ЭПР [3-6].

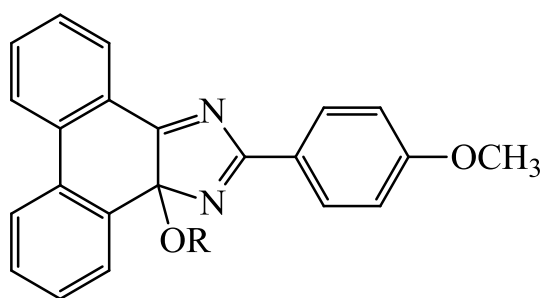
Димер **2** также проявляет и пьезохромные свойства. Так, при растирании димер **2** претерпевает распад на радикалы **3**, и окрашивается при этом в красно-фиолетовый цвет.

Наиболее простым методом синтеза трифенилимидазольных димеров является окисление триарилимидазолов феррицианидом (III) калия в водно-спиртовом растворе щелочи [1,7].

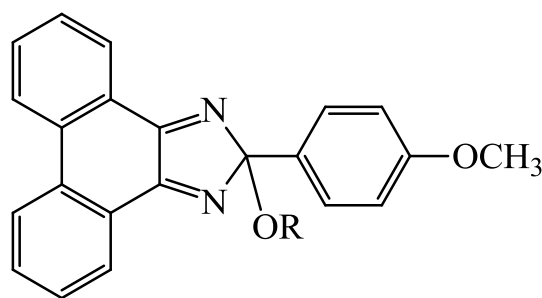
Аналогичными свойствами обладают и другие триарилимидазолы. Так, при их окислении феррицианидом (III) калия в водно-спиртовом растворе щелочи [8,9] образуются димеры триарилимидазолилов, проявляющие фотохромный и пьезохромный эффекты.

Пьезохромная форма димеров является неустойчивой и в растворах мгновенно распадается на радикалы, которые вновь димеризуются с образованием другой, более стойкой формы димеров, так называемой термо- или фотохромной.

Интересно отметить, что в случае окисления 2-*n*-метосифенил-(9,10)-фенантроимидазола **4** феррицианидом калия в водно-спиртовой среде были получены продукты присоединения спирта к радикалу **5**, **6** [10,11]:



5

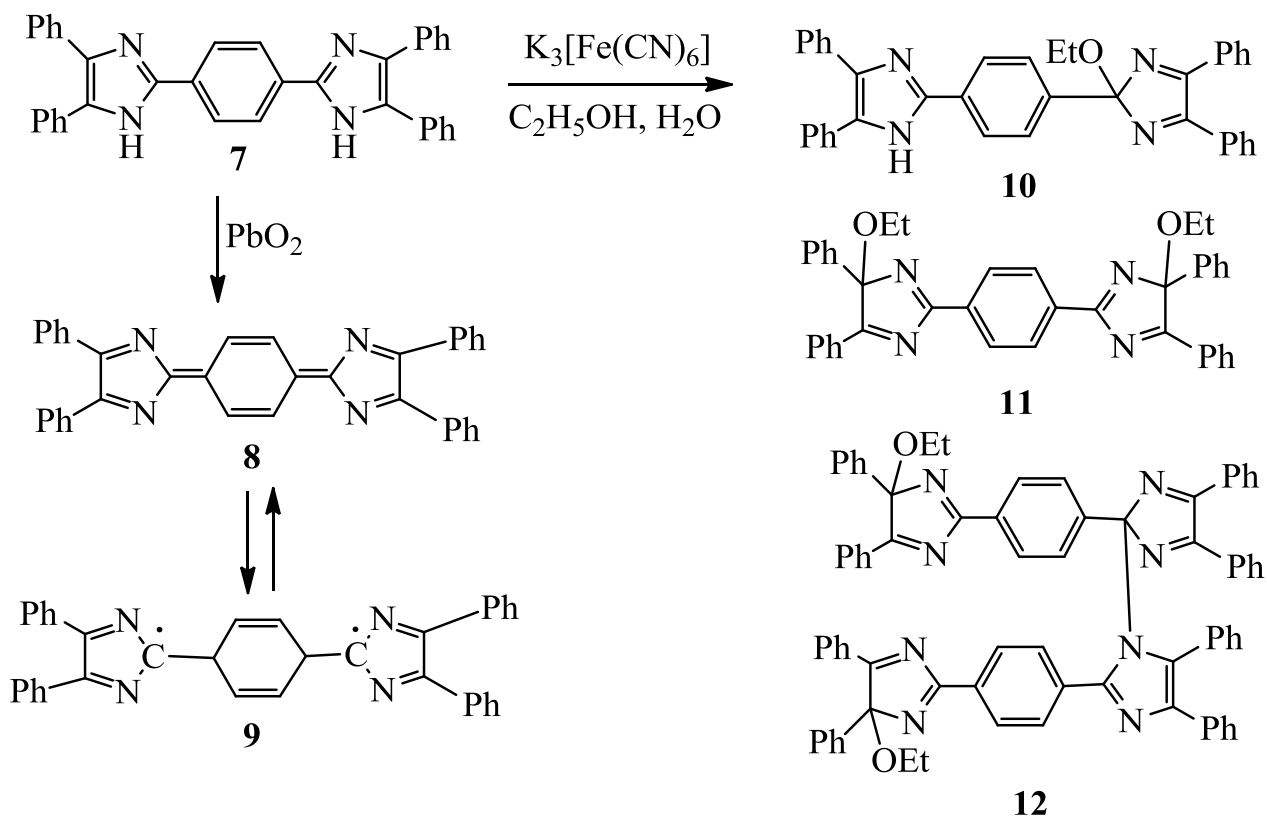


6

При использовании же в качестве растворителя смеси *трет*-бутилового спирта и тетрагидрофурана получается обычный димер (без примеси продукта присоединения).

Аналогичная или близкая картина наблюдается также при окислении в водно-спиртовом растворе 1,4-ди(4,5-дифенилимидазоил-2)бензола **7** [12].

При этом образуется хинон, загрязненный продуктом присоединения этокси группы к 4 (5) положению имидазольного цикла **7,8**.



Более чистый продукт окисления – хинон **8** образуется, если проводить окисление двуокисью свинца в диоксане или других индифферентных растворителях. При этом, хиноидная форма **8** содержит незначительное количество и бирадикальной формы. **9**.

Однако, при окислении триарилимидазолов в бензольных растворах двуокисью свинца выход радикалов обычно не превышает 5-10%. Исключением является окисление 2,4,5-три-(*n*-диметиламинофенил)-имидазола **13**, который в этих условиях превращается в димер **13a** с количественным выходом [1].

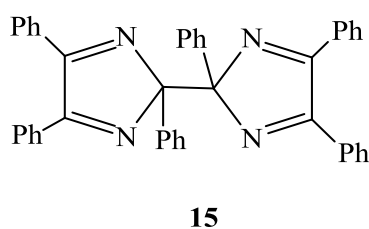
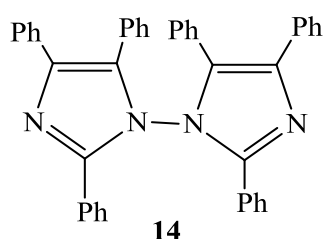
Для получения более высокого выхода «термохромной» формы димера может быть использован способ окисления имидазолов феррицианидом (III) калия в водно-бензольной смеси [13]. Так как эта смесь является двухфазной, весьма эффективным в этом случае является использование катализаторов

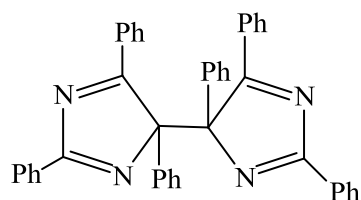
межфазного переноса – четвертичных аммониевых или фосфониевых солей [14].

1.1.2 Спектры триарилимидазолилов и их димеров. Структуры бис(триарилимидазолов)

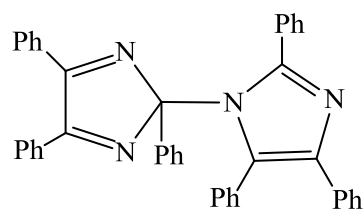
УФ спектры растворов димеров триарилимидазолилов дают обычно один максимум поглощения, лежащий в области 260 – 317 нм, в зависимости от растворителя и заместителей в фенильных кольцах [9,14]. При облучении растворов димеров солнечным светом или ультрафиолетом ослабевает полоса поглощения димера в области 260 – 317 нм, но возникают две полосы поглощения радикала, лежащие в области 347 – 473 нм и 550 – 750 нм [9,14]. Введение любого заместителя в фенильное кольцо, за исключением нитрогруппы, вызывает сдвиг максимума поглощения радикала в длинноволновую область. Наличие же нитрогруппы сдвигает максимум поглощения в коротковолновую область спектра или оставляет его неизменным по сравнению с незамещенным производным.

С целью установления строения димеров трифенилимидазолила **3** Уайтом и Зоннербергом было проведено исследование ИК спектров арилированных имидазолов и изоимидазолов [15]. На основе полученных данных были предложены структуры пьезо- и термохромных форм димеров [16]. Термохромной форме димера трифенилимидазолила **3** Уайт и Зоннерберг приписали структуру **15**, а пьезохромной форме – структуру **16**:





16



17

Спектры ЭПР 2,4,5-трифенилимидазолила 3 исследованы сравнительно мало [17-21], другие радикалы этого ряда не практически не исследовались вообще. Уеда, впервые получивший достаточно расширенный спектр ЭПР трифенилимидазолила, не обнаружил в спектре расщепления на атомах азота, в связи с чем он посчитал спиновую плотность в атомах азота равной нулю [18-19]. Дальнейшие же исследования, проведенные с полностью дейтерированным трифенилимидазолилом [20-21] и использованием метода ENDOR [17], показали наличие на атоме азота незначительной плотности неспаренного электрона (рисунок 1.1.2.1).

Константы СТЗ в трифенилимидазолиле таковы: $a^N = 1.44$, $a^H_{орто} = 1.393$, $a^H_{мета} = 0.53$, $a^H_{пара} = 1.513$, $a^H = 2.40$, $a^H_{орто} = 0.889$, $a^H_{мета} = 2.88$ [21].

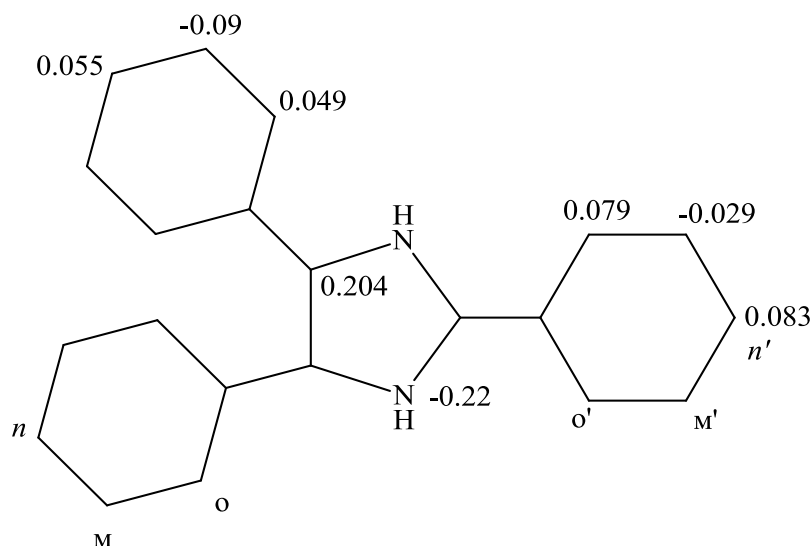
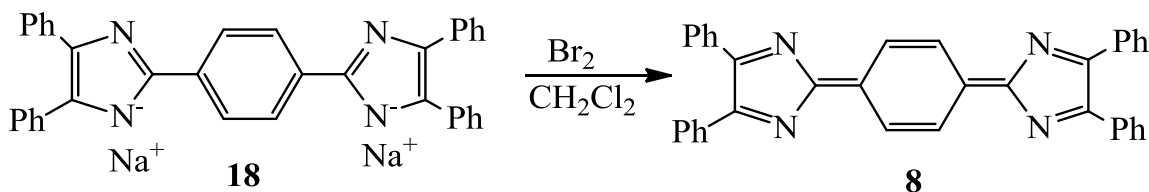


Рисунок 1.1.2.1 – Распределение спиновой плотности в трифенилимидазолиле [17,21]

1.2 Синтез и свойства диимидазолов и радикалов на их основе

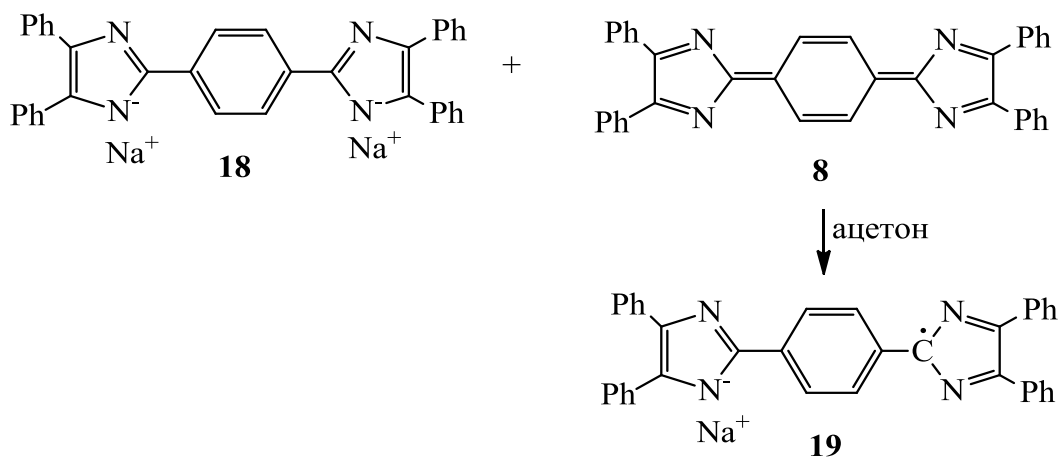
Впервые попытка синтеза бирадикала **9** на основе диимидазола 1,4-бис-(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола **7** был осуществлен группой немецких исследователей – Майером, Баумгартелем и Циммерманом [22,23] реакцией **18** с бромом в хлористом метиле. Однако, в результате реакции **18** с бромом ими были получено непарамагнитное соединение хиноидной структуры **8**.



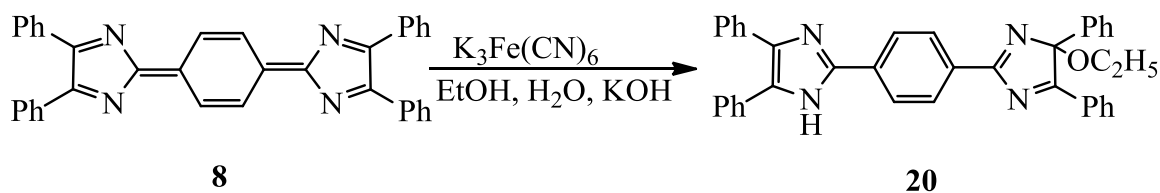
Синтез исходного имидазола **7** был осуществлен Дрефалем [24].

Хинон 1,4-бис-(4,5-дифенилимидазолиден-2)циклогексадиен-2,5 **8** представляет собой кристаллы темно-синего цвета, содержащие частично незамещенную бирадикальную форму. Раствор хинона **8** в хлороформе имеет максимум поглощения в $\lambda=610$ нм ($\log \varepsilon =4,35$).

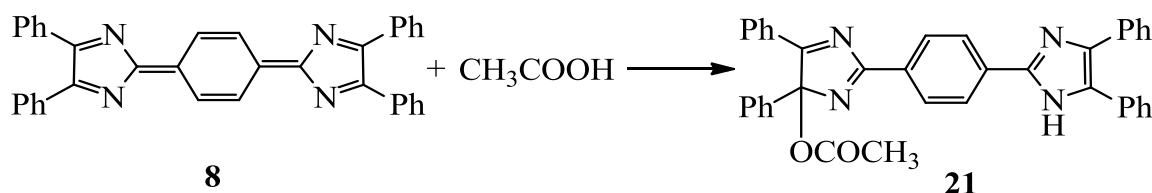
При взаимодействии соли **18** с хиноном **8** в среде ацетона образуется нестойкий красный семихинон **19**:



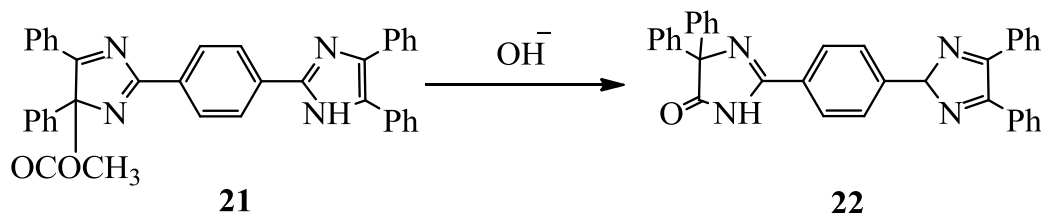
Этот же хинон **8** был получен японскими исследователями Сакайно с соавторами [12] окислением бисимидазола **7** феррицианидом калия в щелочном водно-диоксановом растворе. Хинон **8** может достаточно долго храниться в бензольно-спиртовом растворе. Однако, в присутствии щелочи происходит присоединение этоксигруппы по имидазольному кольцу с образованием продукта **20**.



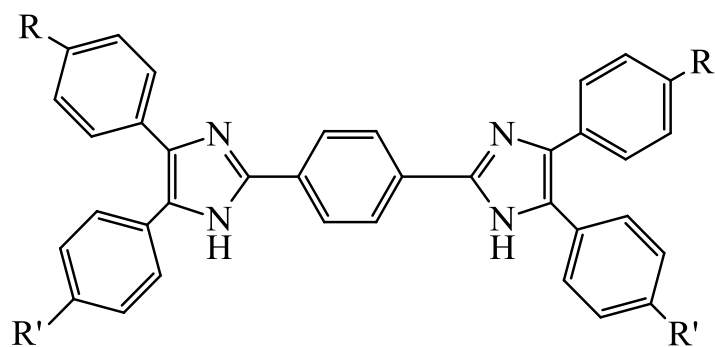
Раствор хинона **8** в бензольном растворе при добавлении уксусной кислоты с течением времени обесцвечивается с образованием продукта присоединения **21** [25].



Судя по всему ацетоксипроизводное **21** достаточно неустойчиво в щелочной среде. При этом происходит его перегруппировка с образованием изоимидазолна **22**.



Исследуя свойства хинонов, Черкашин М.И. с сотрудниками [26] изучили влияние растворителя на сдвиг максимума поглощения в видимой области спектров хинонов **23 а-е**:



23 a-e

R,R'=H **а**

R'=H, R'=OCH₃ **б**

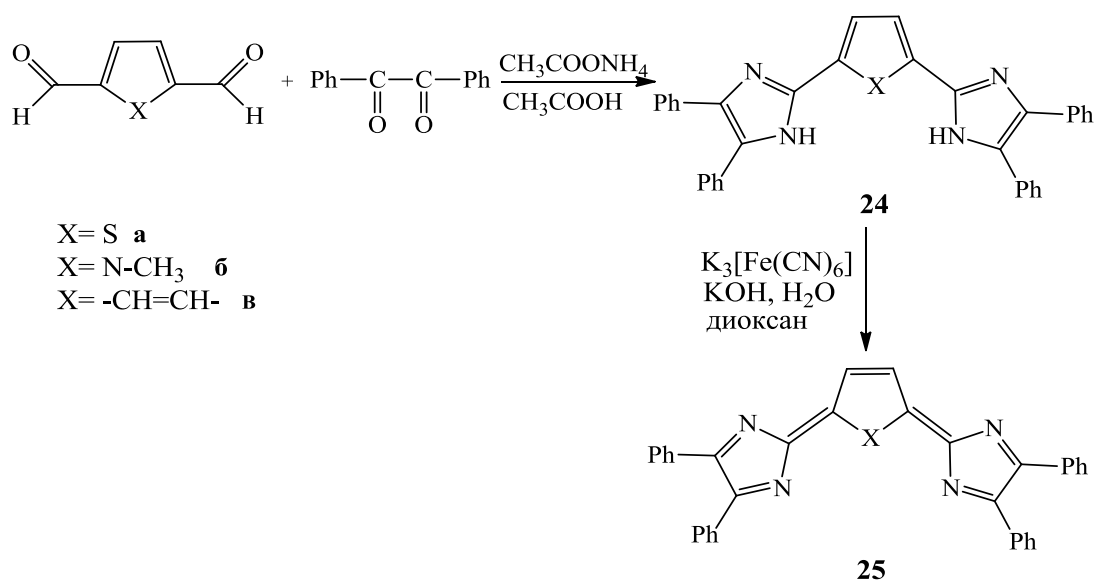
R,R'=Cl **в**

R,R'=F **г**

R,R'=OH **д**

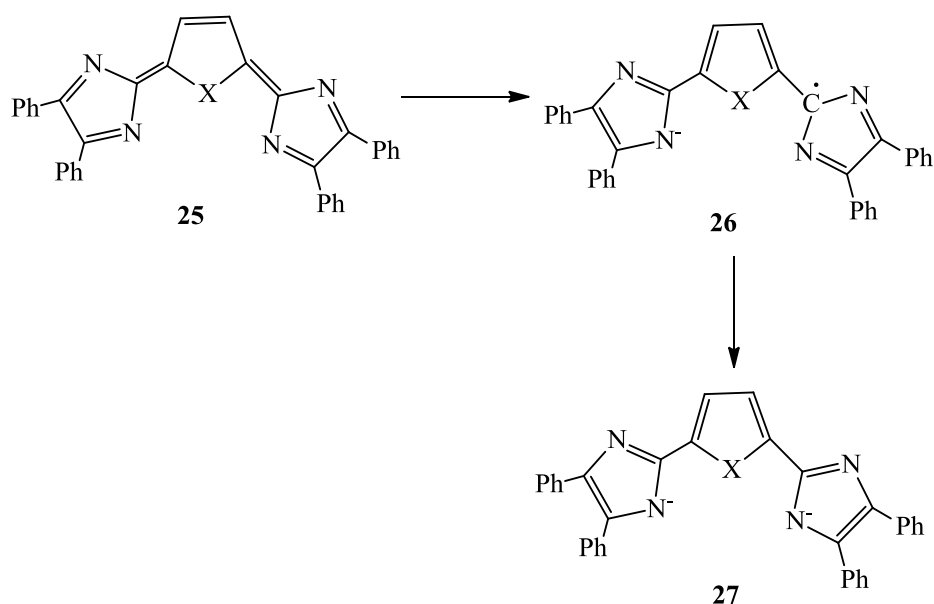
R=H, R'=OH **е**

Расширяя спектр изученных 1,4-дизазапентациенов-2, аналогов соединению **8**, был осуществлен синтез ряда бисимидазолов **24 а,б,в** и продуктов их окисления – хинонов **25 а,б,в** [27]:



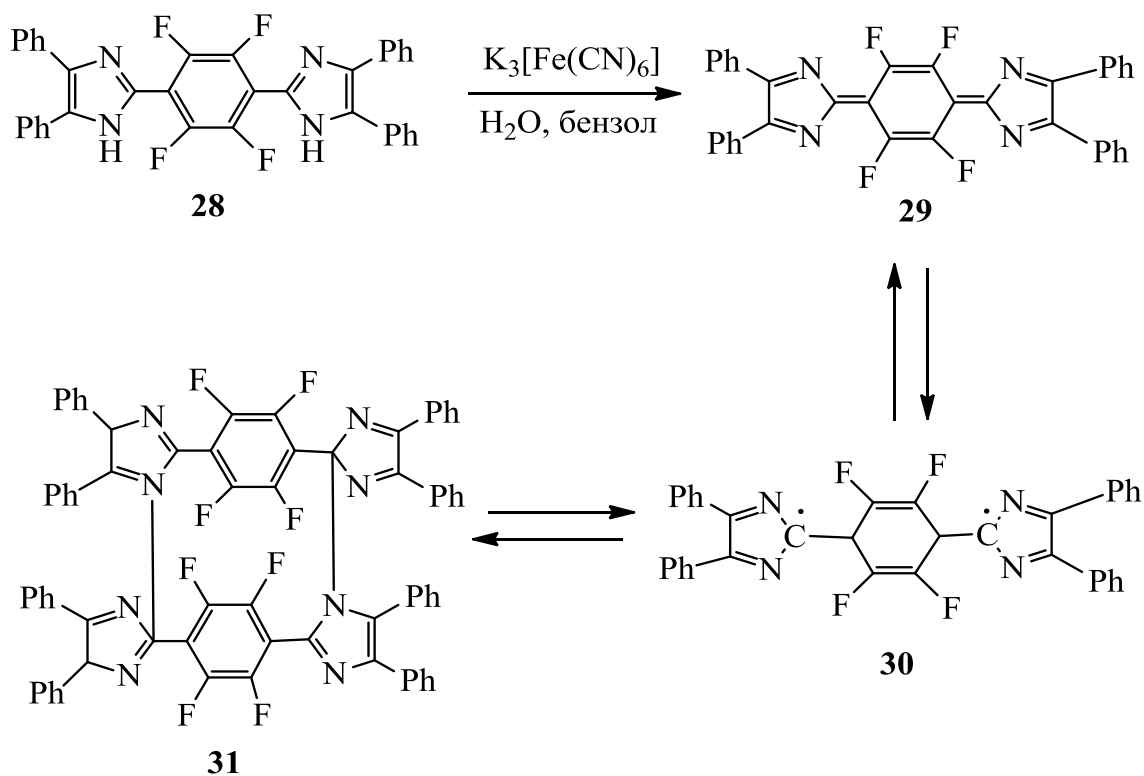
При помощи рентгеноструктурного анализа было показано, что хиноидная система **25 а,б** практически является плоской. Бензольные кольца

в 4 и 5 положениях имидазольных циклов лишь слегка вывернуты из плоскости трех сопряженных колец:



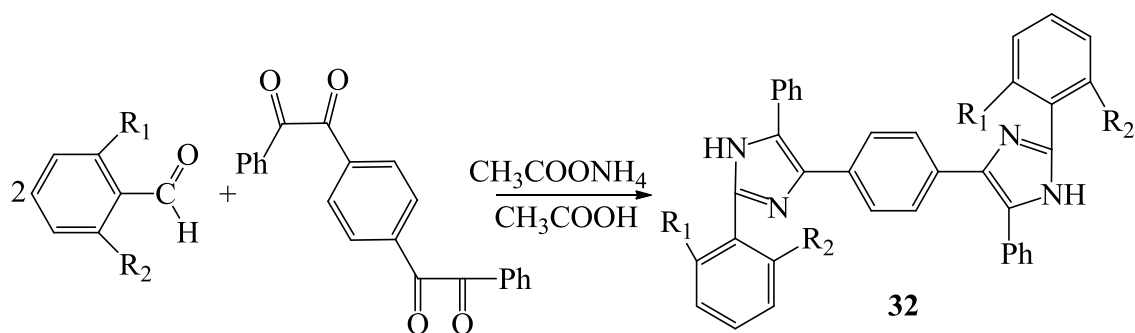
Полученные гетероароматические хиноны **25 а,б,в** обладают сильными электроноакцепторными свойствами, сравнимыми с аналогами. Так, реакция восстановления хинонов **25 а,б,в** амальгамой натрия протекает в две стадии. Вначале происходит образование семихинонов **26 а,б,в**, а затем затем – образование дианионов **27 а,б,в**.

Группа японских авторов под руководством Кикучи, исследуя тетрафторзамещенный 1,4-бисимидазолилбензол **28**, обнаружила, что получающийся в результате окисления пурпурно-синий хинон **29** в растворе находится в равновесии с бирадикалом **30**. При кристаллизации из раствора были выделены бесцветные кристаллы димера **31**, при облучении превращающиеся обратно в хинон **29** [28-30]:

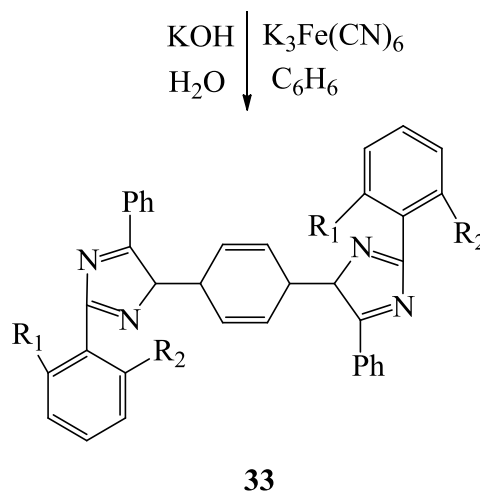


Квантово-механические расчеты, проведенные этой группой исследователей, показали, что разница полных энергий молекулы хинона и бирадикала составляет для незамещенного хинона **8** 7.54 ккал/моль, а для тетрафторзамещенного **29** – 4.35 ккал/моль. Эти данные свидетельствуют о том, что введение в центральное кольцо электроноакцепторных заместителей увеличивает стабильность бирадикала, тем самым облегчая переход хинон→бирадикал.

Исходя из предположения, что нарушение компланарности хиноидной системы должно привести к получению бисимидазольного радикала, был осуществлен синтез трех бисимидазольных производных [29]:



$R_1, R_2 = H$ а
 $R_1 = H, R_2 = Cl$ б
 $R_1, R_2 = Cl$ в

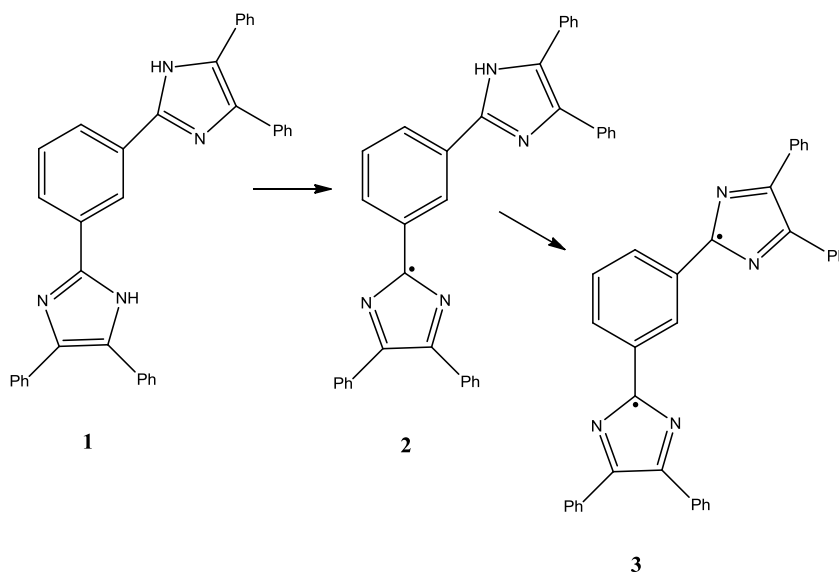


Хиноны **33 а,б,в** стабильны в растворах. Соединения **33 а,б** темно-фиолетовые окраски, которая в бензоле сохраняется, но в других растворителях постепенно падает. Это происходит, вероятно, в результате дегидрирования растворителя. При наличии двух атомов хлора в молекуле **33 в** наблюдается гипсохромный сдвиг максимума, характерного для поглощения хинона, Кристаллы хинона **33 в** при этом становятся темно-красными. Все хиноны **33 а,б,в** способны образовывать димеры, которые при диссоциации образуют соответствующие бирадикалы **34 а,б,в**.

2 Обсуждение результатов

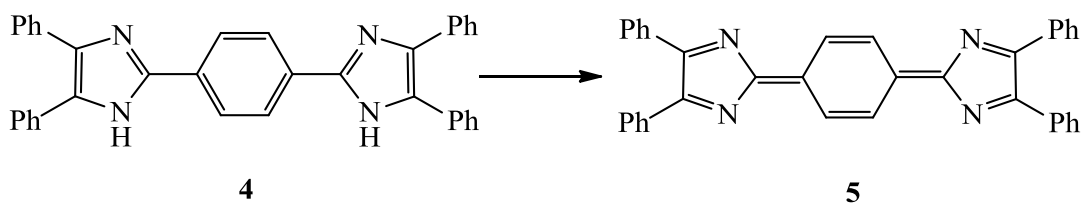
Исследования по синтезу и изучению свойств стабильных свободных радикалов, в том числе и триарилимидазолильных, проводятся достаточно уже давно. Но, если монарадикалы триарилимидазолильного ряда изучены весьма подробно, то бирадикалы этого ряда практически не изучались.

На кафедре органической химии в последние годы проводятся работы по синтезу и изучению химических свойств бисимидазолильных радикалов. Так, был разработан синтез 1,3-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола **1** и на его основе получены как моно- **2**, так и бисимидазолильные **3** радикалы, представленные на схеме:



Изучение химических свойств имидазолилов показало, что в случае, когда имидазолильные фрагменты бисимидазолильного радикала не находятся в сопряжении между собой, их химические свойства не отличаются от таковых моноимидазолилов.

В том случае, когда два имидазолильных радикала находятся в сопряжении, то, как было показано японскими исследователями на примере окисления 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола **4** гексацианоферратом (III) калия в щелочной среде происходит образование хинона **5** [12]:



Но, как показали ЭПР исследования, хинон **5** дает сигнал малой интенсивности [12]. Это свидетельствует о существовании равновесия хинон↔радикал, которое в значительной степени сдвинуто в сторону хинона **5**.

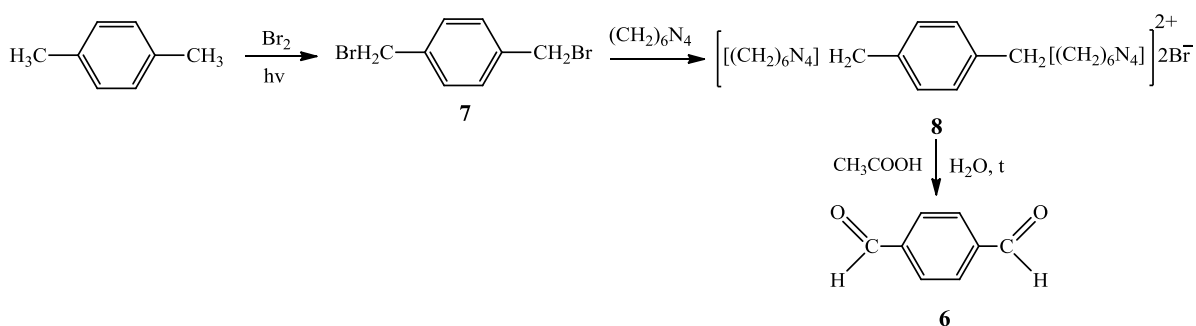
В том случае, когда в центральном бензольном кольце все атомы водорода замещены атомами фтора, равновесие в значительной степени сдвигается в сторону бирадикальной структуры [28-30].

В связи с этим определенный интерес представляет собой синтез бисимидазолов, содержащих в центральном бензольном кольце и другие заместители. Это может быть достигнуто двумя вариантами.

Первый вариант заключается в синтезе бисимидазолов на основе 1,4-диформилбензола (терефталевого альдегида) **6**, содержащего заместители в бензольном кольце.

Второй вариант – это введение заместителей в центральное бензольное кольцо хинона, которое вполне возможно, если рассматривать хинон **5**, как аналог бензохинона, в котором вместо карбонильной группы присутствует остаток 2*H*-имидазола.

Синтез незамещенного альдегида **6** был осуществлен по схеме [31]:



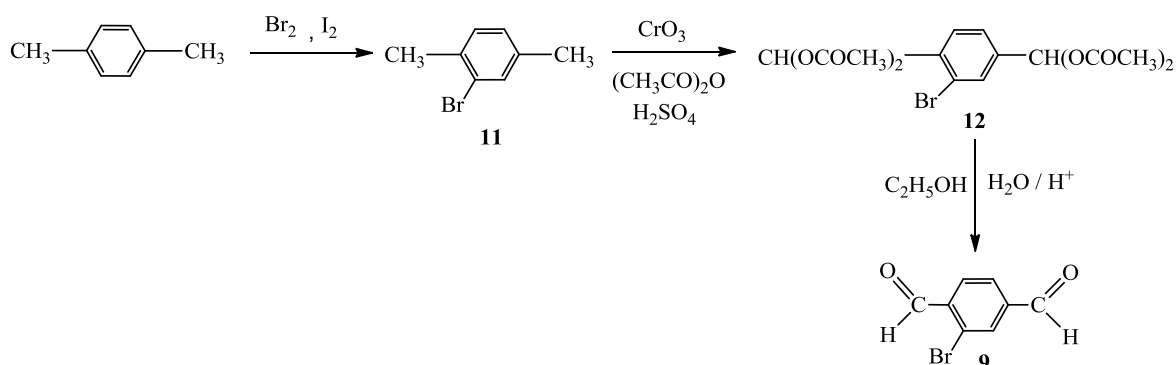
Бромирование *n*-ксилола с целью получения 1,4-бис(бромметил)бензола **7** проводили при облучении в среде четыреххлористого углерода.

Нагревание бромметильного производного **7** с уротропином в хлороформе приводит к образованию уротропиновой соли **8**, которая была выделена в индивидуальном виде и подвергнута гидролизу нагреванием в водной уксусной кислоте, в результате которого был получен альдегид **6**.

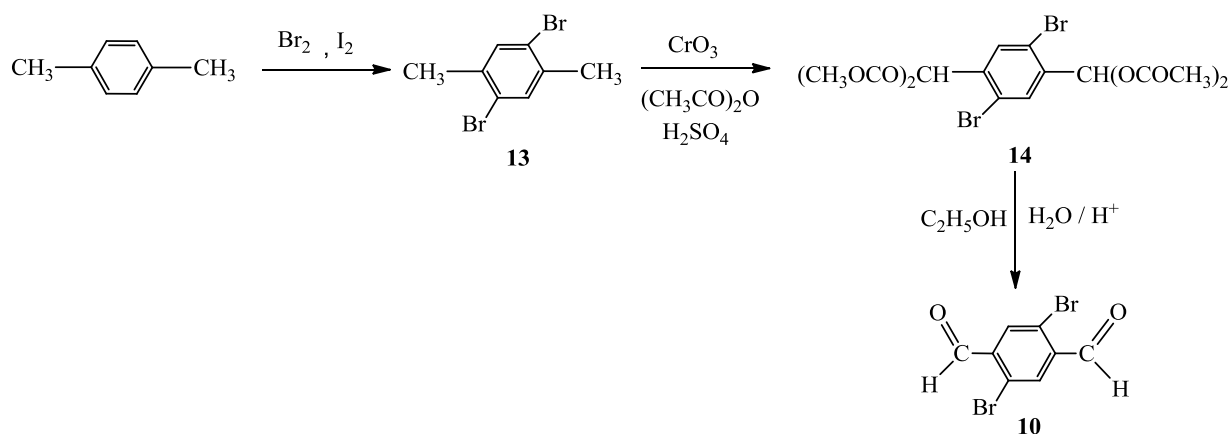
В качестве замещенных терефталевых альдегидов нами были использованы 2-бром-1,4-диформилбензол **9** и 2,5-дибром-1,4-диформилбензол **10**.

Для получения моно- **9** и дибромтерефталевого альдегида **10** была использована реакция превращения бромметильной группы в альдегидную по методу Соммле. Однако попытка не увенчалась успехом, искомые продукты не были получены. Это можно объяснить тем, что данные реакции плохо идут для соединений, содержащих электроноакцепторные заместители в *o*-положении бензольного кольца [31].

Поэтому, нами был использован способ синтеза **9** через стадию образования в качестве промежуточного продукта ди(диацетоксиметил) производного **12** [32]:

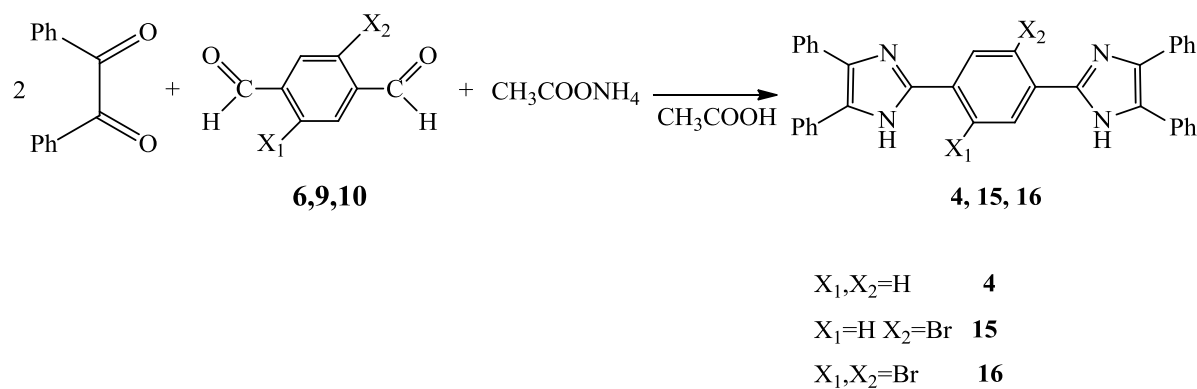


По аналогичной схеме был осуществлен синтез и 2,5-дибром-1,4-диформилбензола **10** [32].



Однако, выход диальдегида **10** по отношению к исходному 2,5-дибром-*p*-ксилолу **13** был несколько ниже, по сравнению с получением **7**, исходя из **11**.

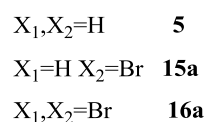
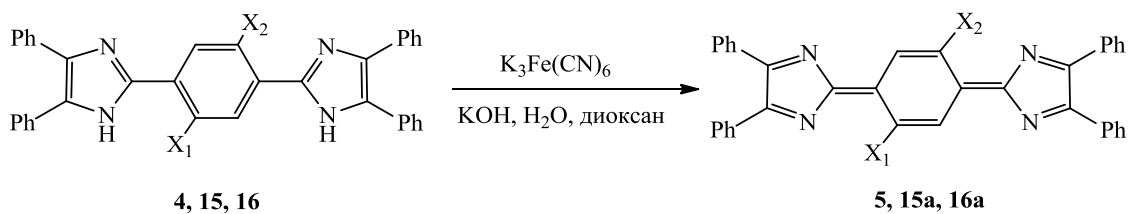
Исходя из диальдегидов **6**, **9** и **10** реакцией их конденсации с бензилом, были получены соответствующие бис-имидазолы: 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-бензол **4**; 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2-бромбензол **15**; 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2,5-дибромбензол **16** [12]:



Бис-имидазолы **15** и **16** ранее не были описаны в литературе. Оба имидазола представляют собой светло-желтые тугоплавкие кристаллы (Т.пл. >300 °C), плохо растворимые в большинстве органических растворителей. Структура соединений **15** и **16** подтверждена данными ИК спектроскопии (см. рисунок – А2 – А3, Приложение А).

Окисление бис-имидазолов **4**, **15** и **16** проводили феррацианидом (III) калия в щелочной водно-диоксановой среде при температуре реакционной

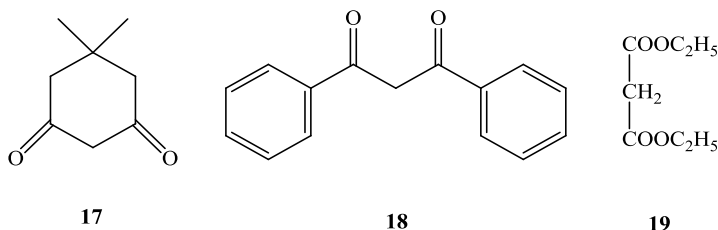
смеси 5–7 °С. В результате окисления **4**, **15** и **16** были получены соответствующие хиноны – 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиен **5**; 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2-бром-1,4-циклогексадиен **15a** и 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2,5-дибром-1,4-циклогексадиен **16a** [12]:



Все три хинона, в том числе и не описанные в литературе **15a** и **16a**, представляют собой кристаллические вещества темно-синего цвета, бензольные растворы которых имеют поглощение в области 602 – 610 нм.

Так как синтез замещенных терефталевых альдегидов **6** – **8** многостадийный, с одной стороны, а введение других заместителей, кроме галогенов, весьма проблематично, нам представилось интересным провести введение заместителя в центральное бензольное кольцо хинона **5**, рассматривая, при этом, хинон **5**, как аналог бензохинона, в котором вместо карбонильной группы присутствует остаток 2*H*-имидазола.

С целью оценки таких возможностей хинона **5**, была проведена реакция **5** с рядом СН-кислот: димедоном **17**, дибензоилметаном **18** и малоновым эфиром **19**.



Как было показано предыдущими исследованиями, скорость реакции некоторых СН-кислот с радикалами, в том числе и с имидазолильными [33], зависит от pK_a СН-кислот, и чем сильнее СН-кислота, тем выше скорость данной реакции [33].

Проведенные нами исследования изучения скоростей реакции **5** с СН-кислотами **17** – **19** подтвердили, что и в данном случае скорость реакции хинона **5** зависит от pK_a СН-кислоты. Полученные результаты, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Продолжительность реакций СН-кислот с хиноном **5**, бензол, 20 °С**

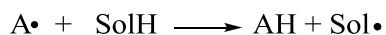
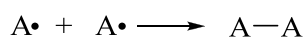
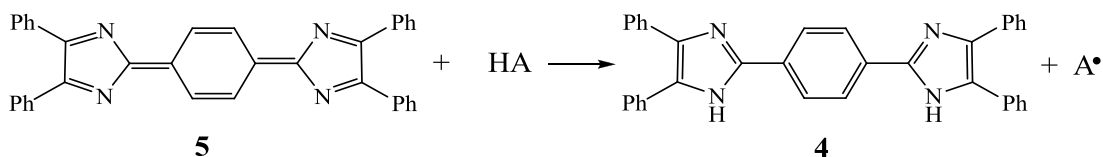
СН-кислоты	pK_a	Время реакции (мин)
Димедон 17	5.23*	<1
Дибензоилметан 18	8.95*	157
Малоновый эфир 19	13.3*	~5760

Примечание:

* pK_a енольной формы .

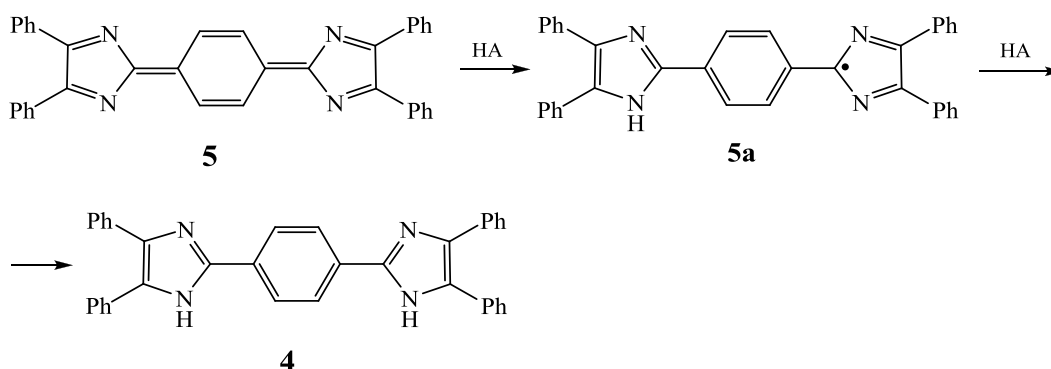
** Мольное соотношение хинон – СН-кислота 1:5

Контроль за ходом реакции хинона **5** с СН-кислотами **17** – **19** вели визуально, до полного обесцвечивания реакционной смеси. Об окончании реакции судили методом ТСХ (Silufol; элюент хлороформ-ацетон 5:1) по отсутствию в реакционной смеси пятна хинона **5** (R_f 0.61). Анализ реакционной смеси методом ТСХ показал, что независимо от используемой СН-кислоты **17**, **18** или **19** происходит восстановление хинона **5** до исходного имидазола **4**. Это свидетельствует о том, что восстановление **5** до исходного имидазола **4** идет при этом по имидазольным фрагментам, а не по центральному хиноидному циклу:



Предложенная нами выше схема реакции **5** с СН-кислотами основывается на результатах предыдущих исследований. Как было показано ранее на примере 2,4,5 трифенилимидазолила, реакция имидазолильного радикала с СН-кислотами протекает с образованием продукта восстановления триарилиимидазолила и продукта димеризации короткоживущего радикала, образующегося при дегидрировании СН-кислоты [33].

В связи с тем, что хинон **15a** содержит два имидазольных фрагмента, можно предположить, что реакция идет в две стадии. При этом возникает вопрос, скорость которой реакции является при этом определяющей: скорость отрыва хиноном **5** водорода от СН-кислоты с образованием монарадикала **5a** или скорость отрыва водорода от СН-кислоты монарадикалом **5a**.



Исследование кинетики реакции взаимодействия хинона **5** с дибензоилметаном **18** показало, что скорость данной реакции описывается

уравнением первого порядка по хинону **5**, т.е. дегидрирующая способность монарадикала **5a** выше дегидрирующей способности **5**. Кинетическая кривая реакции **5** с СН-кислотой **18** представлена на рисунке 2.1.

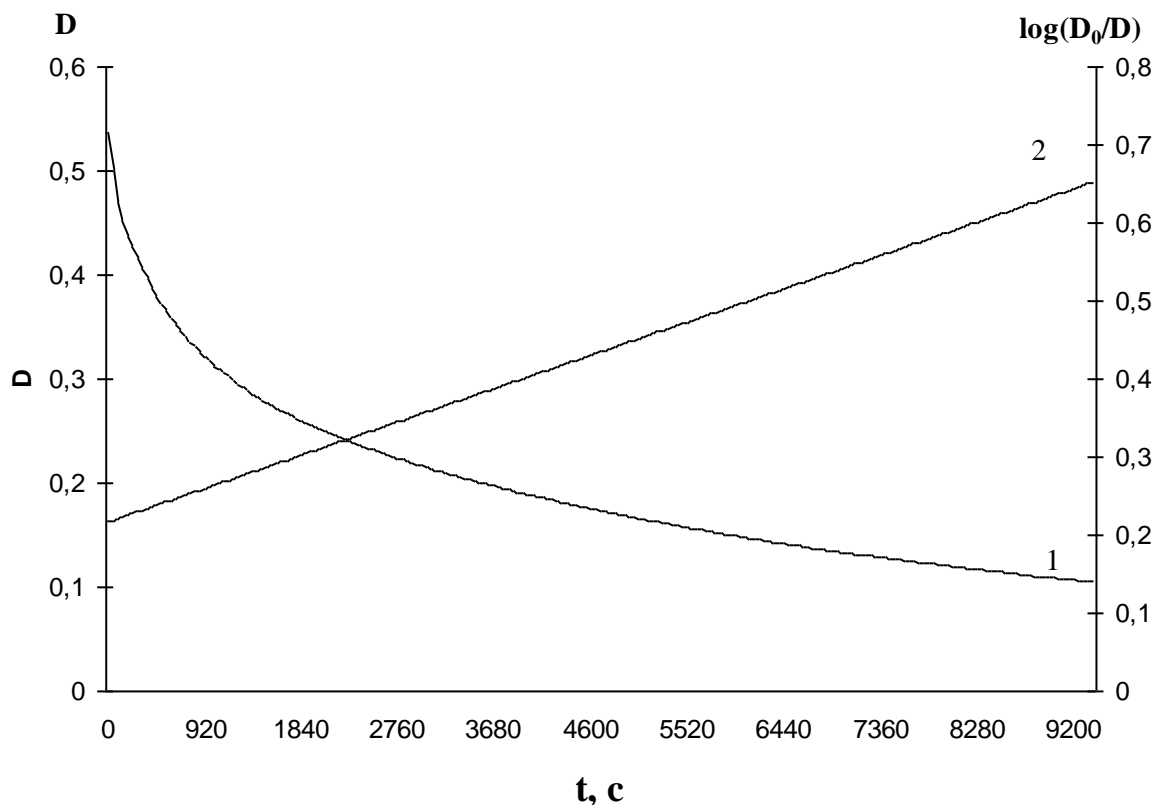
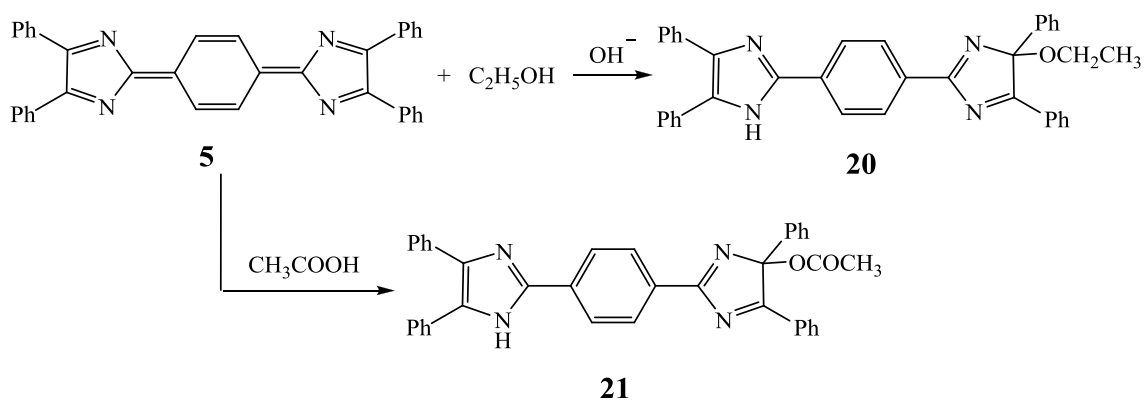


Рисунок 2.1 – Кинетическая кривая (1) обесцвечивания бензольного раствора смеси хинона **5** и дибензоилметана **18** и ее полулогарифмическая анаморфоза (2) в координатах реакции первого порядка, 20°C, Концентрация хинона **5** $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что в «нейтральной» среде реакция присоединения идет по имидазольному циклу, что затрудняет введение различных заместителей в центральное бензольное кольцо.

И японскими исследователями было найдено, что хинон **5** способен присоединить этиловый спирт в щелочной среде только к имидазольному циклу с образованием соединения **20** [12]. Аналогично происходит и реакция присоединения уксусной кислоты с образованием **21** [25]:

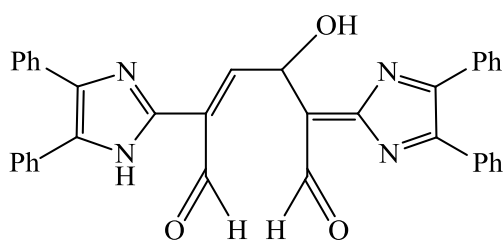


Но можно предположить, что в сильноокислой среде, где дегидрирующая способность *2H*-изоимидазольного цикла будет подавлена в связи с образованием имидазольного цикла, реакция присоединения нуклеофилов будет протекать по центральному хиноидному кольцу **5**.

Для проверки данного предположения была проведена реакция хинона **5** с этиловым спиртом в хлороформе в присутствии самой сильной из кислот – хлорной (HClO_4). В процессе реакции происходит последовательное изменение окраски реакционной смеси: темно-синяя \rightarrow пурпурная \rightarrow желтая. Реакционная смесь по окончании реакции была обработана водным раствором гидрокарбоната натрия, а органический слой был отделен. После упаривания органического слоя, была получена смесь продуктов с *Rf* 0.05 (основной продукт), 0.45, 0.73 и 0.95 (адсорбент – Silufol, элюент: хлороформ-ацетон 5:1). Выделение продуктов проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле. Выход продукта с *Rf* 0.05 составил 0.0002 моль (0.12 г). Полученный продукт **22** (взаимодействия хинона **5** и хлорной кислоты) представляет собой тугоплавкое, кристаллическое вещество, плохо растворимое в большинстве органических растворителей.

В ИК спектре продукта **22** присутствуют две полосы, характерные для валентных колебаний карбонильной группы (1685 и 1678 cm^{-1}), и интенсивные полосы в области 1118 и 1099 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний C–O связи (см. рисунок – А4, Приложение А). .

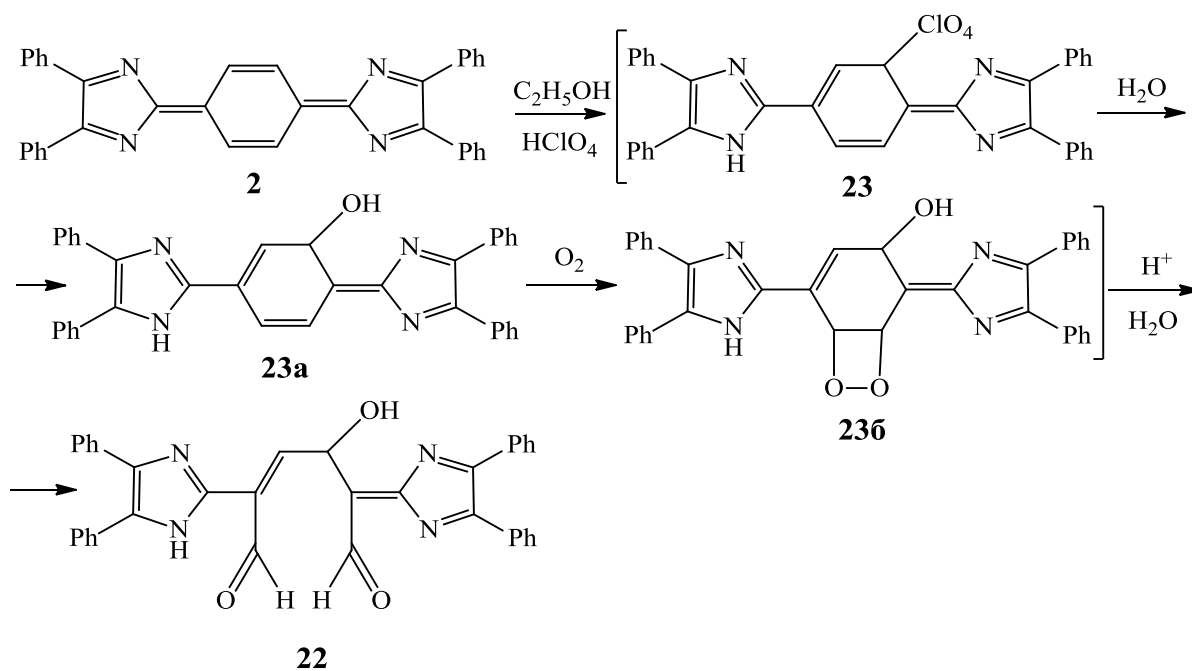
В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют сигналы в области 193 и 186 м.д., а спектре ЯМР ^1H – сигналы, характерные для водорода альдегидной группы в области 8.86 и 9.13 м.д. (см. рисунок – А5 - А6, Приложение А). На основании этих данных можно представить структуру конечного продукта окисления, в котором окисляется только центральное бензольное кольцо следующим образом



22

В данной структуре присутствуют две карбонильные (альдегидные) группы, что оказалось достаточно странным, так не произошло их дальнейшее окисление до кислотных.

Это может произойти только в том случае, когда в качестве промежуточного соединения образуется продукт присоединения кислорода по двойной связи **23б**.



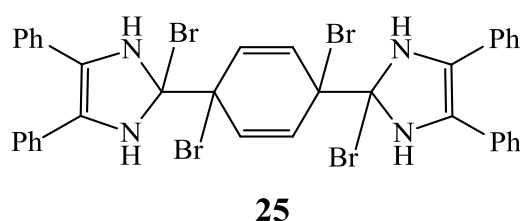
Исходя из данных ИК и ЯМР спектров, наиболее точно им соответствует предполагаемая нами структура **22**.

Таким образом, результат данной реакции оказался совершенно неожиданным. Вместо ожидаемого продукта присоединения этилового спирта к хинону **5** был получен продукт, не содержащий этоксигруппу по данным ЯМР ^1H и ^{13}C и ИК спектров. Так как в соединении **22** присутствуют две карбонильные группы (альдегидные) и гидроксильная, то можно сказать, что в данных условиях происходит окисление хинона **5** по центральному (хиноидному) кольцу. Но при этом возникает вопрос: что является окислителем в данной реакции? В нашем случае окислителями могут быть кислород воздуха, хлорная кислота, или оба окислителя одновременно. Растворитель в данном случае роли не играет, так как проведение реакции в бензоле, дает идентичные результаты, что и в хлороформе.

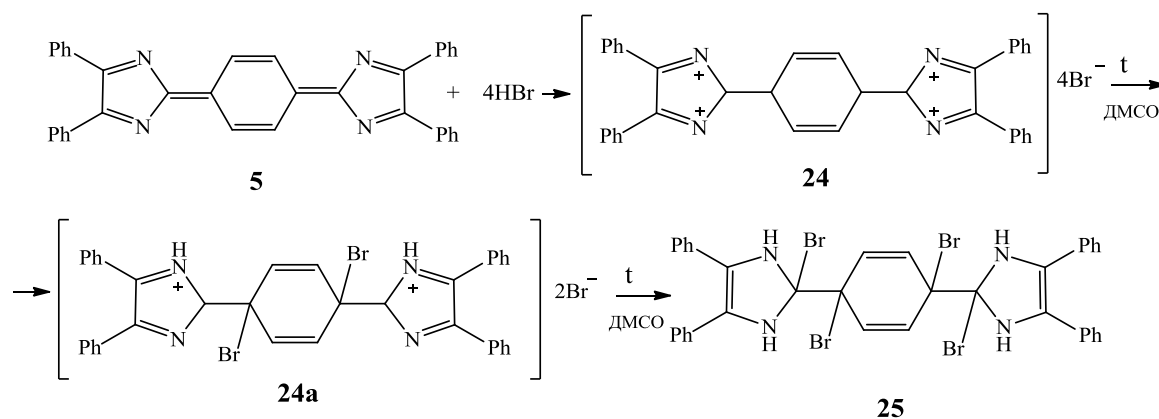
На этот вопрос позволяет ответить реакция хинона **5** с бромоводородом в бензоле. При пропускании бромистого водорода через раствор хинона **5** в бензоле происходит образование осадка оранжевого цвета, который не растворяется как в большинстве органических растворителей, так и в воде и имеет температуру плавления выше $300\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, если взять двухфазную систему бензол-вода (1:1) и поместить в нее продукт реакции **24**, то происходит его растворение. При этом водный слой приобретает сильноокислую среду, а бензольный окрашивается в интенсивный синий цвет исходного хинона **5** (λ_{max} 610 нм). Исходя из этого, можно предположить, что в данном случае в процессе пропускания бромистого водорода через бензольный раствор хинона **5** образуется его бромистоводородная соль **24**, которая легко гидролизуется с образованием бромистого водорода и хинона **5**. При попытке перекристаллизации соли **24** из диметилсульфоксида происходит ее медленное растворение и окрашивание раствора в оранжевый цвет. При охлаждении раствора выпадает осадок желтого цвета **25**, отличный от исходного **24**. Продукт **25** также плохо растворим в органических растворителях, кроме 1,4-диоксана.

В ИК спектре продукта **25** присутствуют широкая полоса в области 3421 см^{-1} , ряд полос в области $3054 - 2642\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных колебаний связи C–H ароматических колец, и полосы принадлежащие алкенам ($3054 - 2642\text{ см}^{-1}$). Обычно полоса 3421 см^{-1} является характерной для валентных колебаний связи C=N имидазолов. В ИК спектрах бисимидазола **4** и хинона **5** эта полоса находится у **4** в области 3417 см^{-1} , а у **5** – в области 3444 и 3421 см^{-1} . Вместо полос, характерных для имидазольного кольца, в ИК спектре **25** в области $1610, 1604, 1504$ и 1458 см^{-1} присутствуют весьма интенсивные полосы в области $1643, 1600, 1488$ и 1442 см^{-1} , характерные для 2*H*-изоимидазолов (см. рисунок – А7, Приложение А).

Как это не удивительно, но продукт реакции бромоводорода с хиноном **25**, в спектре ЯМР ^1H не содержит сигнала в области 13 м.д., характерного для NH имидазольного цикла (см. рисунок – А8 - А9, Приложение А). Но так как имидазольный цикл в этих условиях не мог «развалиться», то можно предположить, что он, каким-то образом, реагирует с бромистым водородом, разрушая при этом хиноидную структуру центрального кольца. Подтверждением этого является обесцвечивание синей хиноидной окраски. Следует отметить, что в ЯМР спектре ^1H и ^{13}C присутствуют сигналы, характерные, в основном, для ароматического кольца. Исходя из вышесказанного, можно предположить, что продукт реакции **25** имеет следующее строение:



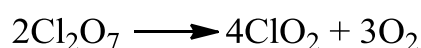
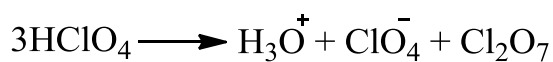
Схему образования продукта **25** можно представить следующим образом:



Первая стадия – реакция образования соли, когда к каждому имидазольному циклу присоединяется по 2 молекулы бромистого водорода. При нагревании в диметилсульфоксиде (вторая стадия) происходит разрыв двойных связей хиноидной структуры, и идет образования связи С–Вг.

На основании этого можно сделать вывод, что в данном случае (при отсутствии воды) окислительные процессы не происходят. Но, не исключено, что здесь играют определенную роль и какие-то другие, не известные нам, факторы.

Таким образом, мы с определенной долей уверенности можем предположить, что в первом случае (реакция **5** со спиртом в присутствии хлорной кислоты) окислителем, скорее всего, является кислород воздуха, но при обязательном присутствии хлорной кислоты, которая, скорее всего, выступает инициатором данной реакции, разлагаясь по уравнению[34]:



В случае же реакции **5** с бромистым водородом процесс окисления не происходит, хотя реакция проводилась в присутствии кислорода воздуха. Это подтверждает, предполагаемую нами выше, иницирующую роль хлорной кислоты в процессе окисления хинона **5**.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены в таблетках KBr на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений в ДМСО были сняты на спектрометре JNM-ESX400 фирмы JEOL (400 и 100 МГц соответственно) для растворов веществ в ДМСО- d_6 . Электронные спектры в видимой области (бензол) регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2600. Условия аналитической ТСХ: адсорбент – Silufol UV-245, элюенты – хлороформ и смесь хлороформ-ацетон (5:1), проявление с помощью хроматографического облучателя УФС-254/365. Для колоночной хроматографии использовали силикагель L40/100 μ ; элюент – смесь хлороформ-ацетон (5:1). Температуры плавления соединений определяли в запаянных стеклянных капиллярах с использованием анализатора точки плавления MP-50 (Mettler Toledo, Швейцария).

3.1 Получение 1,4-бис(бромметил)бензола 7

В двугорлую круглодонную колбу, емкостью 250 cm^3 , снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, поместили 0.1 моль (10.6 г; 12.5 cm^3) *n*-ксилола и 50 cm^3 четыреххлористого углерода. По каплям при облучении реакционной смеси галогенной лампой добавили раствор 0.24 моль (38.4 г; 11 cm^3 ; 3.3 г/см^3 , d_4^{20} ;) брома в 15 cm^3 четыреххлористого углерода. Раствор брома прикапывали с такой скоростью, чтобы в холодильнике отсутствовали пары брома. После прибавления всего раствора брома реакционную смесь выдерживали при постоянном облучении и перемешивании в течение 1.5 ч. При этом смесь приобрела светло-оранжевый цвет и выпал мелкокристаллический осадок. Затем реакционную

смесь охладили до комнатной температуры, и выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера. Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из этанола. Получили бесцветные кристаллы 1,4-бис(бромметил)бензола **7**.

Выход 0.056 моль (14.8 г; 56 % от теоретического). Т. пл. 144 – 145 °С (лит.т. пл. 142 °С [33]).

3.2 Получение уротропиновой соли 1,4-бис(бромметил)бензола **8**

В одnogорлую круглодонную колбу, емкостью 250 см³, снабженную обратным холодильником, поместили 0.03 моль (8 г) 1,4-бис(бромметил)бензола **7**, 0.075 моль (10.5 г) уротропина и 85 см³ бензола. Реакционную смесь кипятили в течение 30 мин и по истечении времени охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера. Сушили на воздухе. Получили кристаллы светло-желтого цвета уротропиновой соли 1,4-бис(бромметил)бензола **8***.

Т. пл. >300 °С. Выход 0.027 моль (16.8 г; 90 % от теоретического)

Примечание:

*Соль **8** без дополнительной очистки использовали для синтеза терефталевого альдегида **6**.

3.3 Получение 1,4-диформилбензола **6**

В одnogорлую круглодонную колбу, емкостью 250 см³, снабженную обратным холодильником поместили 0.03 моль (16.8 г) уротропиновой соли 1,4-бис(бромметил)бензола **8**, и 40 см³ 50 % уксусной кислоты. Реакционную

смесь кипятили в течение 1.5 ч, а затем охладили до комнатной температуры и вылили в стакан со 100 см³ воды. Выпавшие кристаллы отфильтровали на воронке Бюхнера. Сушили на воздухе. Получили игольчатые кристаллы белого цвета 1,4-диформилбензола **6**.

Выход 0.01 моль (1.48 г; 33 % от теоретического). Т. пл. 115 – 117 °С (лит.т. пл. 115 °С [33]).

3.4 Получение 2-бром-1,4-диметилбензола **11**

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 см³, снабженную обратным холодильником, и капельной воронкой, поместили 0.0008 моль (0.2 г) иода, растворенного в 0.114 моль (12 г; 14 см³) *n*-ксилола, и постепенно, при охлаждении и энергичном перемешивании добавили по каплям 0.116 моль (18.6 г; 6 см³) брома, в результате чего раствор приобрел коричневый цвет. По окончании прикапывания перемешивание продолжали ~30 минут при комнатной температуре. Затем реакционную смесь последовательно промыли 2Н раствором гидроксида калия (10 см³ × 3) и водой до нейтральной реакции, затем перегоняли с водяным паром. Органический слой отделили, сушили хлоридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении, собирая фракцию в интервале 191–192 °С. Получили бесцветную жидкость 2-бром-1,4-диметилбензола **11**.

Выход 0.07 моль (12.95 г; 9,66 см³, 80 % от теоретического).

3.5 Получение 1,4-ди(диацетоксиметил)-2-бромбензола 12

В трёхгорлую круглодонную колбу емкостью 250 см³, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой поместили 0.018 моль (5 г) 2-бром-1,4-диметилбензола **9** и 0.6 моль (61.2 г; 60 см³) уксусного ангидрида. Смесь охладили до ~11 °С и постепенно при постоянном перемешивании прикапывали 0.129 моль (12.88 г, 7 см³; 1.84 г/см³, d₄²⁰) концентрированной серной кислоты. По окончании прибавления серной кислоты при постоянном перемешивании реакционной смеси постепенно при температуре ~5 °С прибавили 0.06 моль (6 г) оксида хрома (VI). При этом окраска реакционной смеси изменилась от светло-зелёной до тёмно-зелёной. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. По истечении времени реакционную смесь вылили в стакан со льдом, выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный светло-желтый осадок сушили на воздухе. Получили кристаллический порошок 1,4-ди(диацетоксиметил)-2-бромбензола **12** светло-желтого цвета.

Выход 0.012 моль (6.1 г; 64 % от теоретического). Т. пл. 223 – 224 °С (лит.т. пл. 225 °С [32]).

3.6 Получение 2,5-дибром-1,4-диметилбензола 13

В трёхгорлую круглодонную колбу емкостью 250 см³, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой и капельной воронкой поместили 0.0008 моль (0.2 г) иода в 0.114 моль (12 г; 14 см³) *n*-ксилола. Смесь перемешивали до полного растворения иода, при этом раствор

окрасился в светло-бурый цвет. Затем при комнатной температуре и постоянном перемешивании к реакционной смеси по каплям добавляли 0.24 моль (46.5 г; 15 см³) брома. В процессе прибавления брома происходило его обесцвечивание. После добавления брома реакционную смесь перемешивали ~30 минут. В результате реакции образовался творожистый осадок. Затем к реакционной смеси при интенсивном перемешивании добавили ~50 см³ 2N раствора гидроксида калия. При этом произошло полное обесцвечивание реакционной смеси. Осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Получили пластинчатые кристаллы 2,5-дибром-1,4-диметилбензола **13** белого цвета.

Выход 0.10 моль (27.56 г; 62 % от теоретического). Т. пл. 69 – 70 °С (лит.т. пл. 70 °С [35]).

3.7 Получение 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-дибромбензола **14**

В трёхгорлую круглодонную колбу емкостью 250 см³, снабженную обратным холодильником, магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой поместили 0.02 моль (5 г) 2,5-дибром-1,4-диметилбензола **13** и 0.6 моль (61.2 г; 60 см³) уксусного ангидрида. Смесь охладили до ~11 °С, и постепенно при постоянном перемешивании прикапывали 0.129 моль (12.88 г, 7 см³; 1.84 г/см³, d₄²⁰) концентрированной серной кислоты. По окончании прибавления серной кислоты при постоянном перемешивании реакционной смеси постепенно при температуре ~5 °С прибавили 0.06 моль (6 г) оксида хрома (VI). При этом окраска реакционной смеси изменилась от светло-зелёной до тёмно-зелёной. Затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч. По истечении времени реакционную смесь вылили в стакан со льдом, выпавший осадок отфильтровали на воронке

Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный светло-желтый осадок сушили на воздухе. Получили кристаллический порошок 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-дибромбензола **14** светло-желтого цвета.

Выход 0.010 моль (5.1 г; 51 % от теоретического). Т. пл. 222 – 223 °С (лит.т. пл. 225 °С [32]).

3.8 Получение 2-дибром-1,4-диформилбензола **9**

В одnogорлую круглодонную колбу емкостью 50 см³, снабженную обратным холодильником, поместили 0.0023 моль (1 г) 1,4-ди(диацетоксиметил)-2-бромбензола **12**, 10 см³ этилового спирта, воды, 10 см³ воды и 0.026 моль (2,57 г, 1,4 см³; 1,84 г/см³, d₄²⁰) концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы кипятили в течение ~1 ч (раствор приобретает зеленовато-желтый цвет). Затем реакционную смесь охладили до комнатной температуры и разбавили водой (50 см³). Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 2-дибром-1,4-диформилбензола **9** жёлтого цвета.

Выход 0.0015 моль (0.33 г; 64.1 % от теоретического). Т. пл. 75 – 76 °С (лит.т. пл. 77 °С [32]).

3.9 Получение 2,5-дибром-1,4-диформилбензола 10

В одnogорлую круглодонную колбу емкостью 100 см³, снабженную обратным холодильником поместили 0.004 моль (2 г) 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-диформилбензола **14**, 20 см³ воды, 20 см³ этанола и 0.052 моль (5 г, 2,8 см³; 1,84 г/см³, d⁴₂₀) концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы кипятили ~1 ч. В результате реакции на дне колбы образовался маслообразный продукт светло-желтого цвета (предположительно 2,5-дибром-1,4-диметилбензол **13** – примесь в исходном 1,4-ди(диацетоксиметил)-2,5-диформилбензоле **14**), который отделили с помощью делительной воронки. Верхний слой оставили при комнатной температуре, в котором через некоторое время (~1 ч) выпал хлопьевидный осадок белого цвета. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 2,5-дибром-1,4-диформилбензола **10** белого цвета.

Выход 0.0027 моль (0.78 г; 66 % от теоретического). Т. пл. 188 – 189 °С (лит.т. пл. 190 °С [35]).

3.10 Получение 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)бензола 4

В одnogорлую круглодонную колбу, емкостью 50 см³, снабженную обратным холодильником поместили 0.001 моль (0.13 г) 1,4-диформилбензола **6**, 0.002 моль (0.42 г) бензила, 0.013 моль (1 г) ацетата аммония и 20 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 2.5 ч. В процессе кипячения осадок растворился и раствор приобрёл золотистый цвет. По истечению времени реакционную смесь охладили до

комнатной температуры, а затем добавили 50 см³ воды и 10 см³ 25 % раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровали. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола **4** жёлтого цвета.

Выход 0.0008 моль (0.43 г; 80 % от теоретического). Т. пл. > 300 °С.

Спектр ИК ν , см⁻¹: 509.14 оч. сл, 536.14 оч. сл, 605.57 сл, 644.15 оч. сл, 671.15 сл, 694.29 оч. с, 717.43 сл, 763.72 с, 775.29 ср, 840.86 сл, 914.15 оч. сл, 968.15 сл, 1026.00 оч. сл, 1072.29 сл, 1157.15 оч. сл, 1172.58 сл, 1211.15 сл, 1253.58 оч. сл, 1288.29 оч. сл, 1323.15 оч. сл, 1442.58 ср, 1450.29 ср, 1488.86 ср, 1504.29 ср, 1604.58 ср, 1670.15 сл, 1685.58 сл, 1697.15 ср, 1747.29 с, 2858.15 сл, 2962.30 сл., 3031.72 сл, 3054.87 сл, 3409.73 сл.

3.11 Получение 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексанина **5**

В четырёхгорлую круглодонную колбу, емкостью 250 см³, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и системой для подвода газа, поместили 20 см³ 20 % раствора гидроксида калия и суспензию 0.001 моль (0.5 г) 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)бензола **4** в 25 см³ диоксана. В течение 2 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона прикапывали 100 см³ 3 % водного раствора гексацианоферрата (III) калия, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 5–7 °С. При добавлении первых капель раствора гексацианоферрата (III) калия, реакционная смесь приобрела пурпурный цвет, который в дальнейшем перешёл в темно-синий. По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали при постоянном пропускании аргона и температуре 5–7 °С в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре 400 см³ воды (до нейтральной реакции промывных вод).

Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексанина **5** фиолетового цвета.

Выход 0.0008 моль (0.43 г; 80 % от теоретического). Т. пл. > 300 °С.

Спектр ИК ν , cm^{-1} : 482,14 оч. сл, 543,86 оч. сл, 609.43 оч. сл, 671.15 сл, 694.29 ср, 717.43 сл, 736.72 оч. сл, 763.72 с, 790.29 сл, 860.15 сл, 910.15 ср, 956.57 оч. сл, 999.00 оч. сл, 1022.15 сл, 1053.00 сл, 1072.29 оч. сл, 1107.15 сл, 1157.15 сл, 1176.43 сл, 1272.86 ср, 1299.29 ср, 1326.86 ср, 1346.15 сл, 1384.72 оч. сл, 1431.58 сл, 1446.58 оч. сл, 1458.29 оч. сл, 1488.86 оч. сл, 1508.29 оч. сл, 1542.86 оч. сл, 1558.29 сл, 1566.01 сл, 1596.86 сл, 1647.01 оч. сл, 1670.15 оч. сл, 1685.58 оч. сл, 1697.15 оч. сл, 1716.43 оч. сл, 2923.72 оч. сл, 3024.72 оч. сл, 3058.87 оч. сл, 3421.73 сл, 3444,44 сл.

3.12 Получение 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2-бромбензола **15**

В одnogорлую круглодонную колбу, емкостью 50 cm^3 , снабженную обратным холодильником поместили 0.0007 моль (0.15 г) 2-бром-1,4-диформилбензола **9**, 0.0014 моль (0.3 г) бензила, 0.019 моль (0.7 г) ацетата аммония и 20 cm^3 ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 2.5 ч. В процессе кипячения осадок растворился и раствор приобрёл золотистый цвет. По истечению времени реакционную смесь охладили до комнатной температуры, а затем добавили 50 cm^3 воды и 10 cm^3 25% раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровали. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2-бромбензола **15** жёлтого цвета.

Выход 0.00057 моль (0.35 г; 81 % от теоретического). Т. пл. > 300 °С.

Спектр ИК ν , cm^{-1} : 644.30 ср, 698.32 оч. с, 725.32 ср, 763.90 с, 837.21 сл, 879.79 оч. сл, 918.37 оч. сл, 968.38 сл, 1037.25 сл, 1072.55 сл, 1176.72 сл, 1207.44 сл, 1242.31 сл, 1365.77 сл, 1466.79 ср, 1481.51 ср, 1562.53 сл, 1585.68

ср, 1601.11 ср, 1693.27 ср, 2858,85 оч. сл, 2920,58 оч. сл, 3055.72 сл, 3468.87 сл, 3541.74 сл, 3638.76 сл.

3.13 Получение 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2-бром-1,4-циклогексана **15a**

В четырехгорлую круглодонную колбу, емкостью 250 см³, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и системой для подвода газа, поместили 20 см³ 20 % раствора гидроксида калия и суспензию 0.001 моль (0.7 г) 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2-бромбензола **15** в 25 см³ диоксана. В течение 2 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона прикапывали 100 см³ 3 % водного раствора гексацианоферрата (III) калия, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 5–7 °С. При добавлении первых капель раствора гексацианоферрата (III) калия, реакционная смесь приобрела пурпурный цвет, который в дальнейшем перешёл в темно-синий. По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали при постоянном пропускании аргона и температуре 5–7 °С в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре 400 см³ воды до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2-бром-1,4-циклогексана **15a** сине-зеленого цвета.

Выход 0.00019 моль (0.14 г; 22 % от теоретического). Т. пл. > 300 °С.

Спектр ИК ν , см⁻¹: 644.30 ср, 698.32 оч. с, 725.32 ср, 763.90 с, 837.21 сл, 879.79 оч. сл, 918.37 оч. сл, 968.38 сл, 1037.25 сл, 1072.55 сл, 1176.72 сл, 1207.44 сл, 1242.31 сл, 1365.77 сл, 1466.79 ср, 1481.51 ср, 1562.53 сл, 1585.68 ср, 1601.11 ср, 1693.27 ср, 2858,85 оч. сл, 2920,58 оч. сл, 3055.72 сл, 3468.87 сл, 3541.74 сл, 3638.76 сл.

3.14 Получение 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2,5-дибромбензола 16а

В одnogорлую круглодонную колбу, емкостью 50 см³, снабженную обратным холодильником поместили 0.0007 моль (0.20 г) 2,5-дибром-1,4-диформилбензола **10**, 0.0014 моль (0.3 г) бензила, 0.019 моль (0,7 г) ацетата аммония и 20 см³ ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 2.5 ч. В процессе кипячения осадок растворился и раствор приобрёл золотистый цвет. По истечению времени реакционную смесь охладили до комнатной температуры, а затем добавили 50 см³ воды и 10 см³ 25% раствора аммиака. Выпавший осадок отфильтровали, промыли на фильтре водой до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2,5-дибромбензола **16а** желтого цвета.

Т. пл. > 300 °С. Выход 0.00052 моль (0.33 г; 72 % от теоретического).

Спектр ИК ν , см⁻¹: 675.00 сл, 698.15 ср, 729.32 сл, 763.72 с, 894.86 сл, 914.15 сл, 937.29 оч. сл, 956.57 сл, 1037.58 оч. с, 1056.86 с, 1137.86 сл, 1249.72 сл, 1315.29 сл, 1342.29 сл, 1400.15 ср, 1450.29 ср, 1477.29 ср, 1504.53 сл, 1585.29 сл, 1604.58 сл, 2850,44 сл, 2904,58 сл, 3027.87 сл, 3058.72 с, 3105.87 сл, 3417.74 сл.

3.15 Получение 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-2,5-дибром-1,4-циклогексидиена 16а

В четырехгорлую круглодонную колбу, емкостью 250 см³, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и системой для подвода газа, поместили 20 см³ 20 % раствора гидроксида калия и суспензию 0.001 моль

(0.7 г) 1,4-бис(4,5-дивенилимидазол-2)-2,5-дибромбензола **15** в 25 см³ диоксана. В течение 2 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона прикапывали 100 см³ 3 % раствора гексацианоферрата (III) калия, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 5–7 °С. При добавлении первых капель гексацианоферрата (III) калия, реакционная смесь приобрела пурпурный цвет, который в дальнейшем перешёл в темно-синий. По окончании прикапывания реакционную смесь перемешивали при постоянном пропуске аргона и температуре 5–7 °С в течение 30 мин. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре 400 см³ воды до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Получили мелкокристаллический порошок 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2,5-дибром-1,4-циклогексадиена **15** сине-зелёного цвета.

Т. пл. > 300 °С. Выход 0.00012 моль (0.27 г; 30 % от теоретического).

3.16 Реакция 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена **5 с бромистым водородом в бензоле**

В плоскодонную колбу, ёмкостью 50 см³, снабжённую магнитной мешалкой, поместили 0.001 моль (0.5 г) 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена **5** и 30 мл бензола. Через реакционную смесь пропускали газообразный бромоводород при постоянном перемешивании в течение 5 мин. Реакционная смесь приобрела желтый цвет. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровали на воронке Бюхнера и промыли на фильтре 100 см³ воды до нейтральной реакции промывных вод. Сушили на воздухе. Очищали перекристаллизацией из диметилсульфоксида. Получили мелкокристаллический порошок продукта **25** желтого цвета.

Т. пл. > 300 °С. Выход 0.0007 моль (0.59 г; 67 % от теоретического).

ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 144.16 (2C), 134.72 (2C), 129.28 – 128.96 (18C), 127.52 (2C), 116.35 (2C), 96.731 (1C), 61.92 (1C).

ЯМР ^1H , м.д. (ДМСО- d_6): д. 7.94 – 7.93 (8H, J~4.24 Гц), т. 7.55 – 7.47 (12H, J~12.8 Гц), т. 7.31 – 7.27 (4H, J~10.43 Гц), с. 5.81 (4H).

Спектр ИК ν , см^{-1} : 416,57 оч. сл, 501,43 сл, 532,29 сл, 605.57 оч. сл, 671.15 сл, 698.29 оч. с, 763.72 с, 840.86 сл, 852.43 сл, 914.15 оч. сл, 998.15 оч. с, 1010.15 ср, 1022.15 ср, 1072.29 сл, 1161.00 сл, 1257.43 сл, 1292.15 оч. сл, 1315.29 оч. сл, 1404.00 сл, 1442.58 ср, 1454.29 сл, 1485.86 ср, 1504.29 сл, 1600.86 сл, 1643.15 ср, 2649.87 сл, 2761.72 сл, 2865.87 сл, 2896,72 сл, 2993.15 сл, 3058.72 оч. сл, 3386.73 сл, 3452,44 сл.

3.17 Реакция 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена 5 с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты

В плоскодонную колбу, емкостью 50 см^3 , снабженную магнитной мешалкой, поместили 0.0006 моль (0.3 г) 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена **5**, 25 см^3 бензола, 10 см^3 этилового спирта. К реакционной смеси прибавили несколько капель 70 % хлорной кислоты. После прибавления кислоты, реакционная смесь приобрела светло-красный цвет, который затем перешел в жёлтый. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем промыли водой (~50 см^3) до нейтральной реакции промывных вод, органический слой отделили на делительной воронке и сушили безводным сульфатом натрФия. Затем бензол отогнали при атмосферном давлении, а кубовый остаток, представляющий собой по данным ТСХ (элюент хлороформ-ацетон 5:1) смесь четырех продуктов с R_f 0.05 (основной продукт), 0.45, 0.73 и 0.95, хроматографировали на силикагеле (элюент хлороформ:ацетон 5:1). Получили мелкокристаллический порошок продукта (R_f 0.05) желтого цвета.

T. пл. > 300 °C. Выход 0.0002 моль (0.12 г; 36 % от теоретического).

ЯМР ^{13}C , δ , м.д. (ДМСО- d_6): 192.92 (1C), 185.11 (1C), 160.81 (2C), 159.02 (1C), 147.30 (1C), 144.83 (1C), 138.27 (2C), 135.45 (2C), 133.21 (1C), 131.02 (2C), 128.73 – 126.91 (18C), 125.05 (4C), 54.43 (1C).

ЯМР ^1H , м.д. (ДМСО- d_6): с. 12.94 (1H), с. 9.28 (1H), с. 8.83 (1H), д. 7.92 (4H, J~12.24 Гц), м. 7.55 – 7.47 (16H, J~8.72 Гц), с. 4.60 (1H), с. 3.65(1H).

Спектр ИК ν , cm^{-1} : 621.15 ср, 659.74 ср, 698.29 ср, 766.76 сл, 775.48 сл, 852.43 сл, 972.15 сл, 1099.56 оч. с, 1118.00 оч. с, 1261.60 ср, 1392,77 сл, 1450.29 ср, 1485.86 ср, 1500.80 ср, 1616.54 ср, 1678.27 ср, 1685.99 ср, 2854.99 сл, 2924,72 сл, 2963.02 сл, 3263.95 ср, 3364.26 ср.

3.18 Реакции 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена 5 с СН-кислотами 17 – 19

Для приготовления реакционной смеси в мерную колбу на 10 cm^3 наливали 1 cm^3 $1.5 \cdot 10^{-4}$ М раствора 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена в бензоле, добавляли 1 cm^3 бензольного раствора **17 – 19**, соответственно, концентрации $7.5 \cdot 10^{-4}$ М, и объем доводили до метки бензолом. Реакционную смесь энергично встряхивали и оставляли при комнатной температуре до полного обесцвечивания синей окраски реакционной смеси. Контроль за ходом реакции вели методом ТСХ (элюент смесь хлороформ-ацетон 5:1), фиксируя время окончания реакции. Об окончании реакции судили по отсутствию на хроматограмме реакционной смеси пятна 3,6-бис(4,5-дифенилимидазолен-2)-1,4-циклогексадиена **5** (R_f 0.61).

3.19 Кинетические исследования реакции дибензоилметана с 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиеном **5**

Для приготовления реакционной смеси в мерную колбу на 10 см^3 наливали 1 см^3 $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ раствора 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена **5** в бензоле, добавляли необходимое количество бензольного раствора дибензоилметана **18** концентрации $0.9 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ и доводили объем до метки бензолом. Реакционную смесь энергично встряхивали, наливали в кювету ($\ell_{\text{кюветы}} 1 \text{ см}$) и затем определяли изменение оптической плотности раствора на спектрофотометре Shimadzu UV-2600 при длине волны $\lambda_{\text{max}} 610 \text{ нм}$. Из полученных кинетических кривых определяли константы скорости и порядок реакции.

ВЫВОДЫ

1 Получены, не описанные ранее в литературе, 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2-бромбензол и 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-2,5-дибромбензол и продукты их окисления (хиноны).

2 Изучена реакция 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена с рядом СН-кислот. Скорость данной реакции описывается уравнением первого порядка по хинону с образованием в качестве конечного продукта исходного бисимидазола.

3 Изучена реакция хинона 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты. В результате данной реакции происходит окисление хинона по центральному кольцу.

4 Изучена реакция 3,6-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-1,4-циклогексадиена с бромистым водородом. Найдено, что при проведении реакции в бензоле образуется соль, которая легко гидролизуется, а при нагревании в диметилсульфоксиде перегруппировывается с образованием продукта присоединения бромистого водорода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Hayashi T. Preparation of a new phototropic substance / T. Hayashi, K. Maeda // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1960. – Vol. 33, №2. – P. 565 – 566.
- 2 Hayashi T. A new phototropic substance and its ESR / [T. Hayashi, K. Maeda, S. Shida et. al] // Chem. Phys. – 1960. – Vol. 32, №8. – P. 1568.
- 3 Maeda K. The chemiluminescence, fluorescence and absorption spectra of 2,4,5- triphenylimidazole / K. Maeda, H. Ojima, T. Hayashi // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1965. – Vol. 38, №1. – P. 76 – 80.
- 4 Hayashi T. Mechanism of chemiluminescence of 2,4,5-triphenylimidazole / T. Hayashi, K. Maeda // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1962. – Vol. 35, №12. – P. 2057 – 2058.
- 5 Baumgartel H. 1,1'-Bis-imidazole und ihre Dissoziation in Radikale / H. Baumgartel, H. Zimmerman // Z. Naturforsch. – 1963. – Bd. 18, №5. – S. 406 – 412.
- 6 Korth H. G. Rotational barrier in 1-cyano-1-methoxyallyl radikal stabilization / H.G. Korth, P. Lommes, R. Sustmann // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106, №3. – P. 663 – 668.
- 7 Maeda K. The mechanism of photochromism, thermochromism and piezochromism of dimers of triarylimidazolil / K. Maeda, T. Hayashi // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1970. – Vol. 43, №2. – P. 429 – 438.
8. White D.M. Oxidation of triarylimidazoles. Structures of the photo- chromic and piezochromic dimmers of triarylimidazolyl radicals / D. M. White, J. Sonnenberg // J. Am. Chem. Soc. – 1966. – Vol. 88, №16. – P. 3825 – 3829.
- 9 Kori S. A study of phototropic substances. Part I. Synthesis of the oxidation products of Lophine and its derivatives, and their physico-chemical properties / S. Kori, S. Narisawa // Asahi Garasu Kenkyu Hokoku – 1962. – Vol. 12, №1. – P. 55 – 70.

- 10 Sakaino Y. Oxidation products of 2-arylphenatro-[9,10-d]-imidazoles. II. Structure and photochromism of oxidation products of 2-(4-methoxyphenyl)-phenatro-[9,10-d]-imidazole. / Y. Sakaino, H. Kakisava, K. Azita // *Tetrahedron*. – 1973. – Vol. 29, №9. – P. 1185 – 1191.
- 11 Sakaino Y. Structure of the chromotropic dimers produced from 2-arylphenatro-[9,10-d]-imidazoles / Y. Sakaino, H. Kakisava, T. Kuzumi // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*. – 1975 – Vol. 17, №22. – P. 2361 – 2364.
- 12 Sakaino Y. Structures of the chromotropic properties of 1,4-bis(4,5-diphenylimidazol-2-yl)benzene derivatives / Y. Sakaino, H. Kakisava, T. Kuzumi // *J. Org. Chem.* – 1979. – Vol. 44, №8. – P. 1241 – 1244.
- 13 Cescon L.A. Some properties of triarylimidazolyl radicals and their dimers / L.A Cescon, G.R Caraor, R. Dessauer // *J. Org. Chem.* – 1971. – Vol. 36, №16. – P. 2262 – 2267.
- 14 Авторск. свидет. 1019808/СССР / Способ получения димеров 2,4,5-трифенилимидазолильного ряда. Мордовский государственный университет. Белозеров А.И., Танасейчук Б.С., Шишкин В.Н., Харитонов В.В. Заявлено 10.06.81.
- 15 White D.M. Infrared spectra of arylimidazoles and aryliso-imidazoles / D.M. White, J. Sonnenberg // *J. Org. Chem.* – 1964. – Vol. 29, №7. – P. 1926 – 1930.
- 16 Hayashi T. The mechanism of the photochromism and thermo-chromism of 2,2;4,4',5,5'-hexaphenyl-1,1'-bisimidazolyl / T. Hayashi, K. Maeda, M. Morinaga // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1964. – Vol. 37, №10. – P. 1563 – 1564.
- 17 Allenforfer R. D. The spin density distribution in some phenyl substituted imidazolyl and pyrrole radicals / R. D. Allenforfer, A. S. Pollock // *Mol. Phys.* – 1971. – Vol. 22, №4. – P. 661 – 672.
- 18 Ueda H. Electron spin resonance of some free radicals and related negative ions / H. Ueda // *J. Phys. Chem.* – 1964. – Vol. 68, №6. – P. 1304 – 1310.
- 19 Ueda H. Spin densities in biphenylaminyl network and triphenylimidazolyl network / H. Ueda // *J. Phys. Chem.* – 1966. – Vol. 70, №10. – P. 3349 – 3351.

- 20 Wilks M.A. Interpretation of the high-resolution electron spin- resonance spectrum of the 2,4,5-triphenylimidazolyl radical / M. A. Wilks, M. R. Willis // J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72, № 13. – P. 4717 – 4718.
- 21 Cyr N. Electron spin resonance spectrum of the 2,4,5-triphenylimidazolyl radical / N. Cyr, M. A. Wilks, M. R. Willis // J. Chem. Soc, B. – 1971, №2. – P. 404 – 406.
- 22 Mayer U. Biradikale chinone und semichinone der imidazolil-reihe / U. Mayer, H. Baumgartel, H. Zimmerman // Angew.Chem. – 1966. – Bd. 78, №5. – S. 303.
- 23 Mayer U. Uber 2,3,6,7-Tetraphenyl 1,4,5,8,-Tetraazafulvalen / U. Mayer, H. Baumgartel, H. Zimmerman // Tetrahedron Lett. – 1966, №42. – P. 5221 – 5223.
- 24 Drefahl G. Synthesen konjugierter Imidazole / G. Drefahl, W. Schmermer // J. Pract. Chem. – 1964. – Vol. 2, №5. – P.225 – 233.
- 25 Sakaino Y. Structures and Chromotropic Properties of Imidazole Derivatives Produced from 3,6-Bis(4,5-diphenyl-2H-imidarol-2-ylidene)cyclohexa-1,4-diene / Y. Sakaino // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I – 1983. – Vol. 34, №40. – P. 6379 – 6382.
- 26 Черкашин М.И. Исследования в области 2,4,5-триарилимидазолов. Сообщение 1. Синтез замещенных производных 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2-ил)бензола и «хиноидных» продуктов окисления / М. И. Черкашин, М. Г. Чаусер, А. И. Шиенок // Изв. АН СССР. сер. хим. – 1982, №2. – С. 376 – 377.
- 27 Kazaki M. Preparation, properties and reduction of heteroaromatic quinoids with 1,4-diazacyclopentadien-2-ylidenteminals / M. Kazaki, A. Izoyama, K. Akita// Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, №1. – P. 115 – 118.
- 28 Kikuchi A. Definitive evidence for the contribution of biradical character in a closed-shell molecule, derivative of 1,4-bis-(4,5-diphenylimidazol-2-ylidene)-cyclohexa-2,5-diene / A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 126, №21. – P. 6526 – 6527.

- 29 Kikuchi A. A new family of π -conjugated delocalized biradicals: Electronic structures of 1,4-bis(2,5-diphenylimidazol-4-ylidene)-cyclohexa-2,5-diene / A. Kikuchi, H. Ito, J. Abe // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – Vol. 109, №41. – P. 19448 – 19453.
- 30 Kikuchi A. Crystal structure of light-induced colored species from photochromic dimer of 1,4-bisimidazolyl-tetrafluorobenzene / A. Kikuchi, J. Abe // *Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 34, №45. – P. 10183 – 10187.
- 31 Вацуро К. В. Именные реакции в органической химии / К.В. Вацуро, Г. Л. Мищенко // М: Химия, 1976. – 528 с.
- 32 Naylor J. R. Dihalogeno-substituted Terephthalaldehydes and *p*-Tolualdehydes / J. R. Naylor // *J. Org. Chem.* – 1952. – P. 4085 – 4088.
- 33 Танасейчук, Б.С. Реакции трифенилимидазолила с СН-кислотами / Б.С. Танасейчук, А.И. Белозеров, Э.П. Санаева, К.П. Бутин // *ЖОрХ.* – 1985. – Т. 21. – С. 1616 – 1621.
- 34 Росоловский, В.Я. Химия безводной хлорной кислоты / В.Я. Росоловский // М.: Химия, 1966. – 83 с.
- 35 Кривун С.В. К вопросу о синтезе биспирилиевых солей / С.В. Кривун, Г.Н. Дорофеев // *ХГС.* – 1966. – Т. 12, №5. – С.656 – 662.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

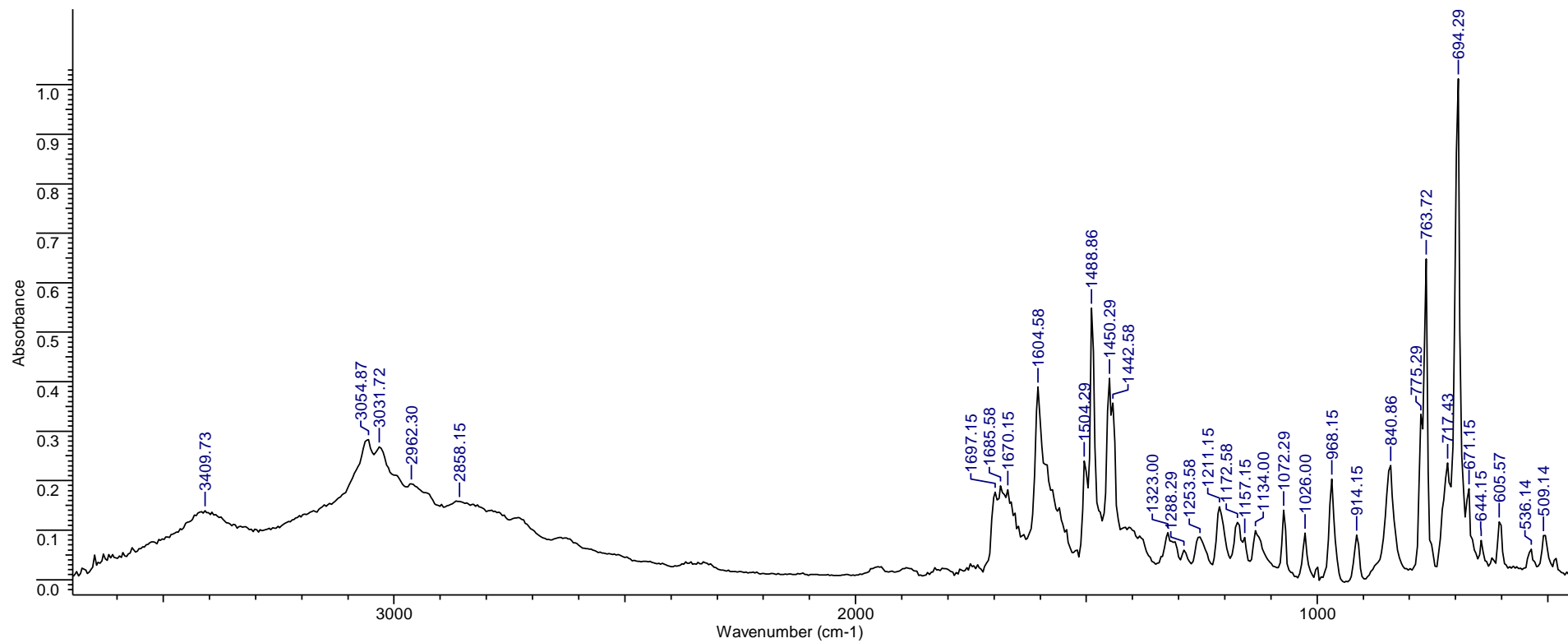


Рисунок А.1 – ИК спектр 1,4-бис(4,5-дифенилимидазол-2)-бензола **4**

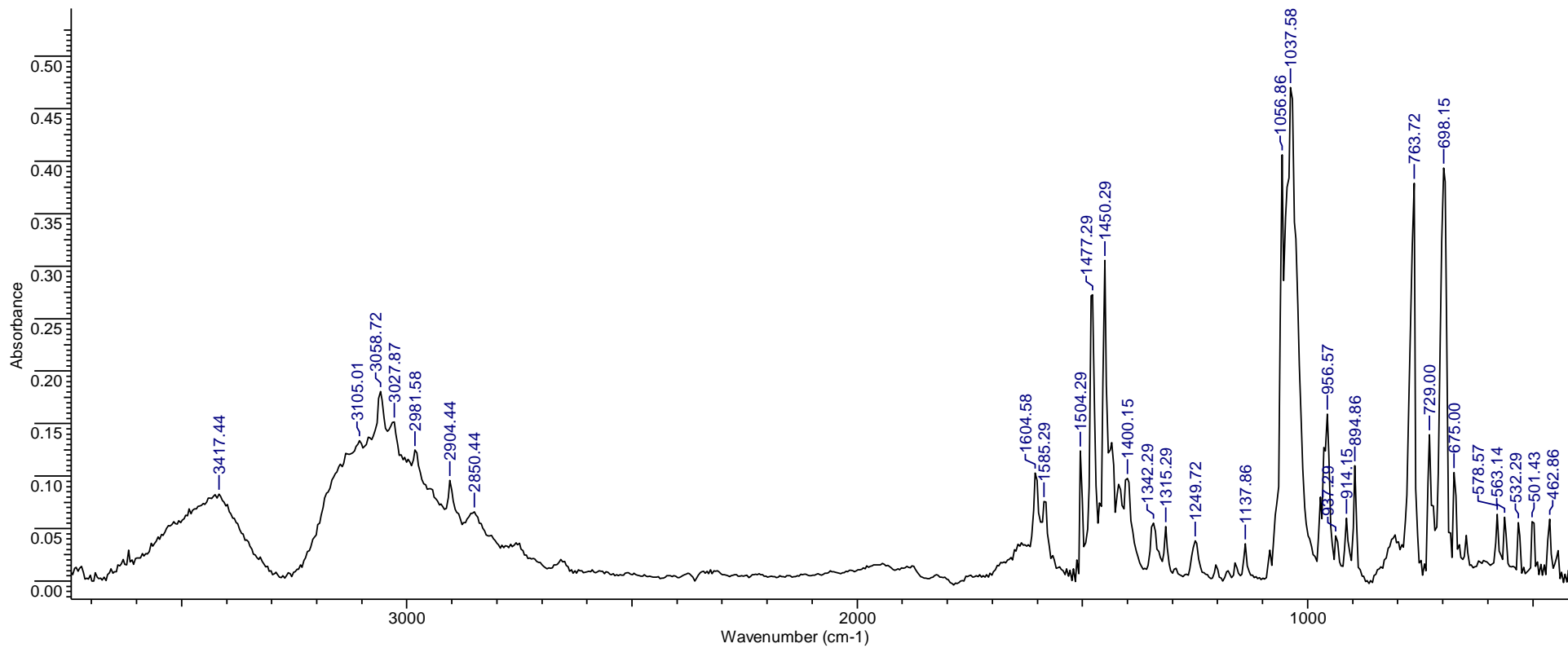


Рисунок А.2 – ИК спектр 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2-бромбензола **14**

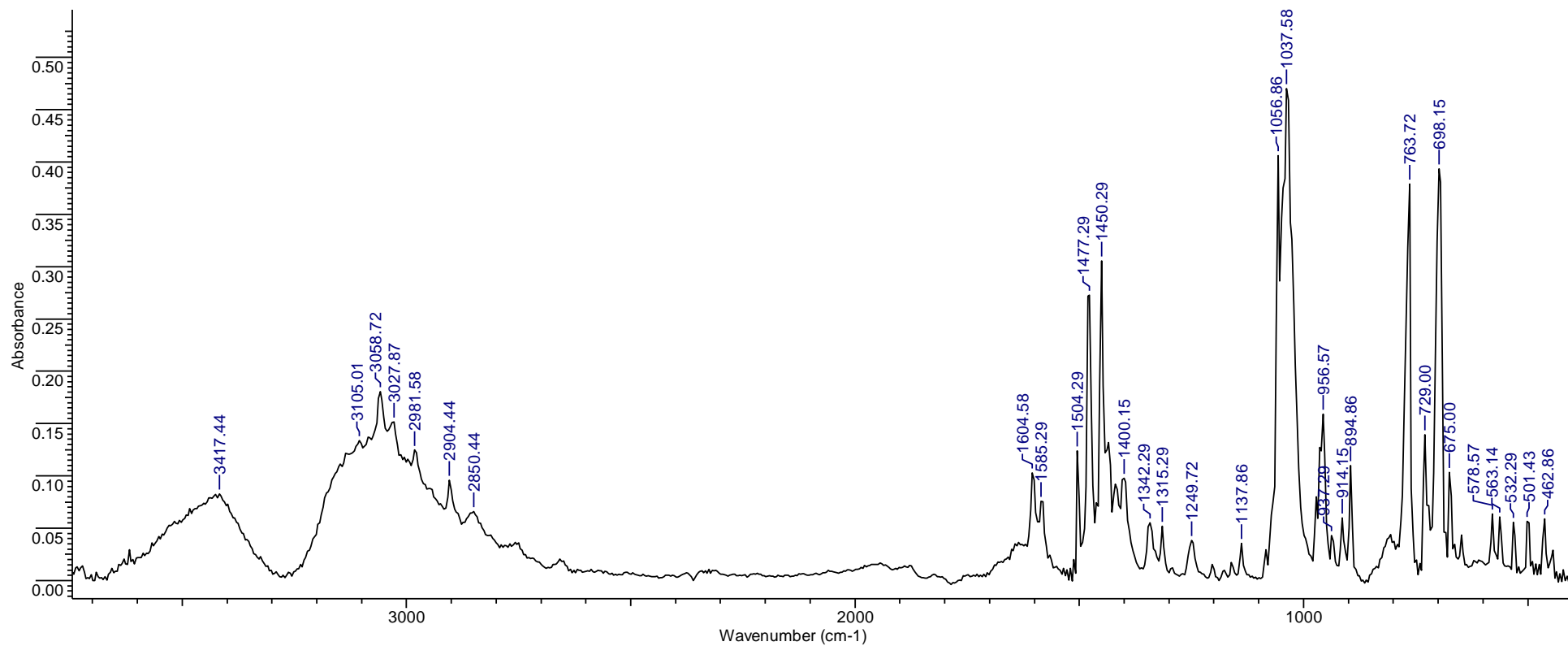


Рисунок А.3 – ИК спектр 1,4-бис(4,5-дифенилимидазолил-2)-2,5-дибромбензола **15**

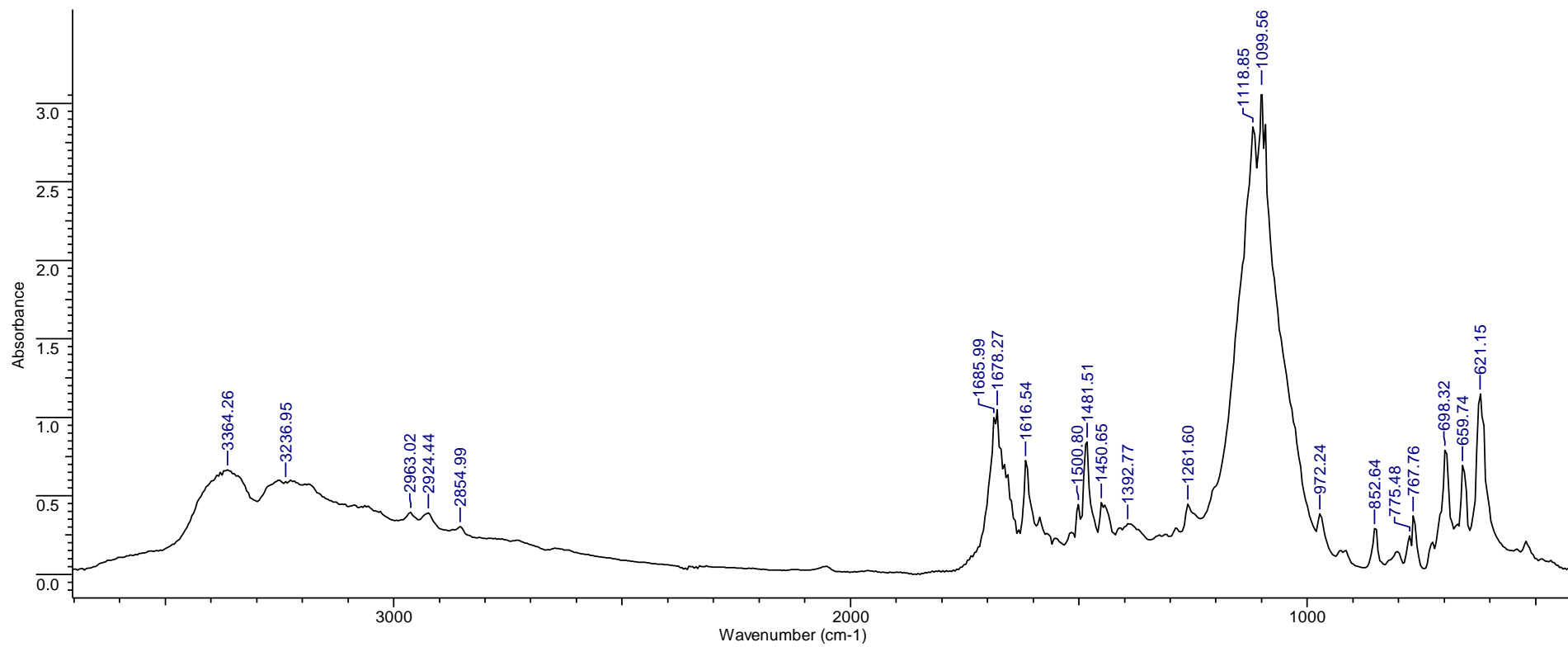


Рисунок А.4 – ИК спектр продукта реакции хинона **5** с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты

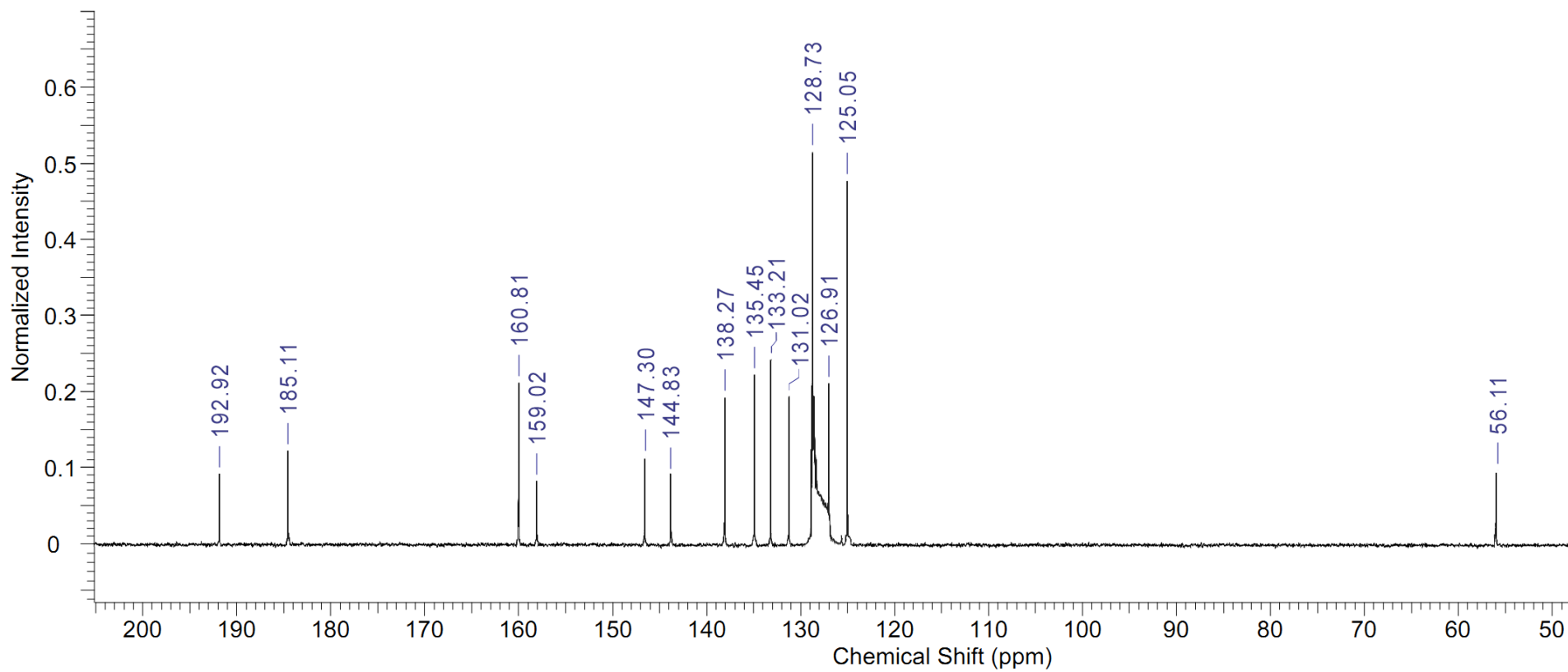


Рисунок А5 – ЯМР ^{13}C спектр продукта реакции хинона **5** с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты

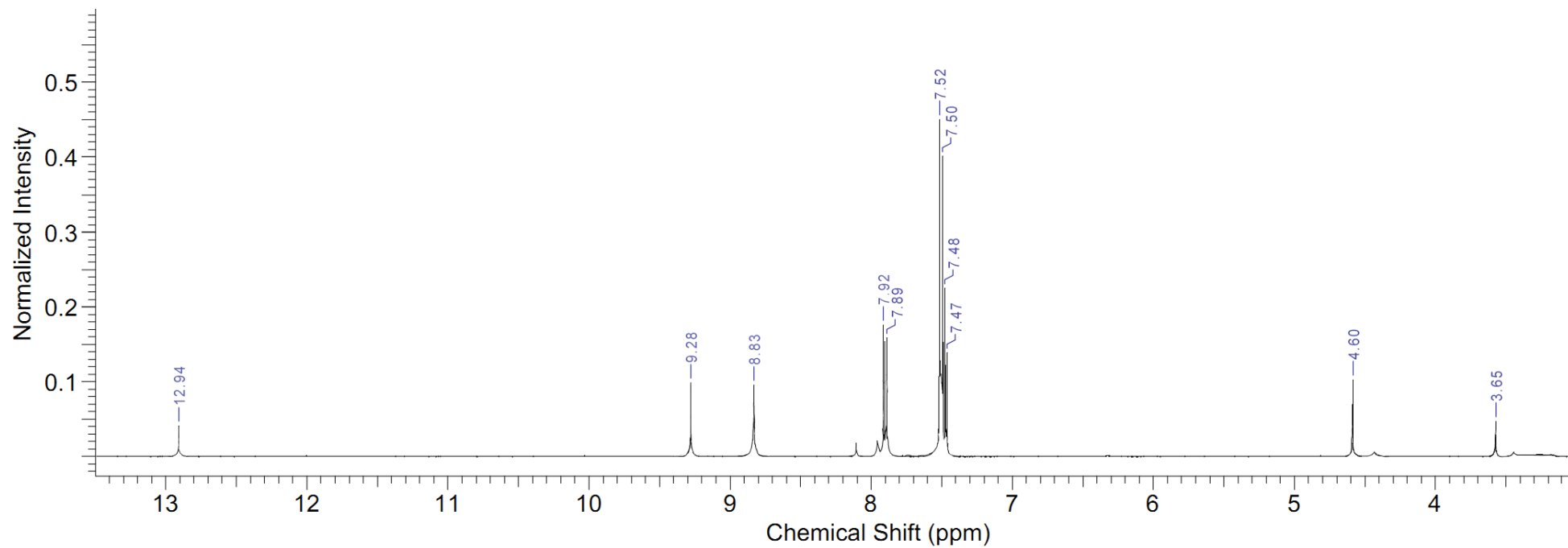


Рисунок А6 – ЯМР ^1H спектр продукта реакции хинона **5** с этиловым спиртом в присутствии хлорной кислоты

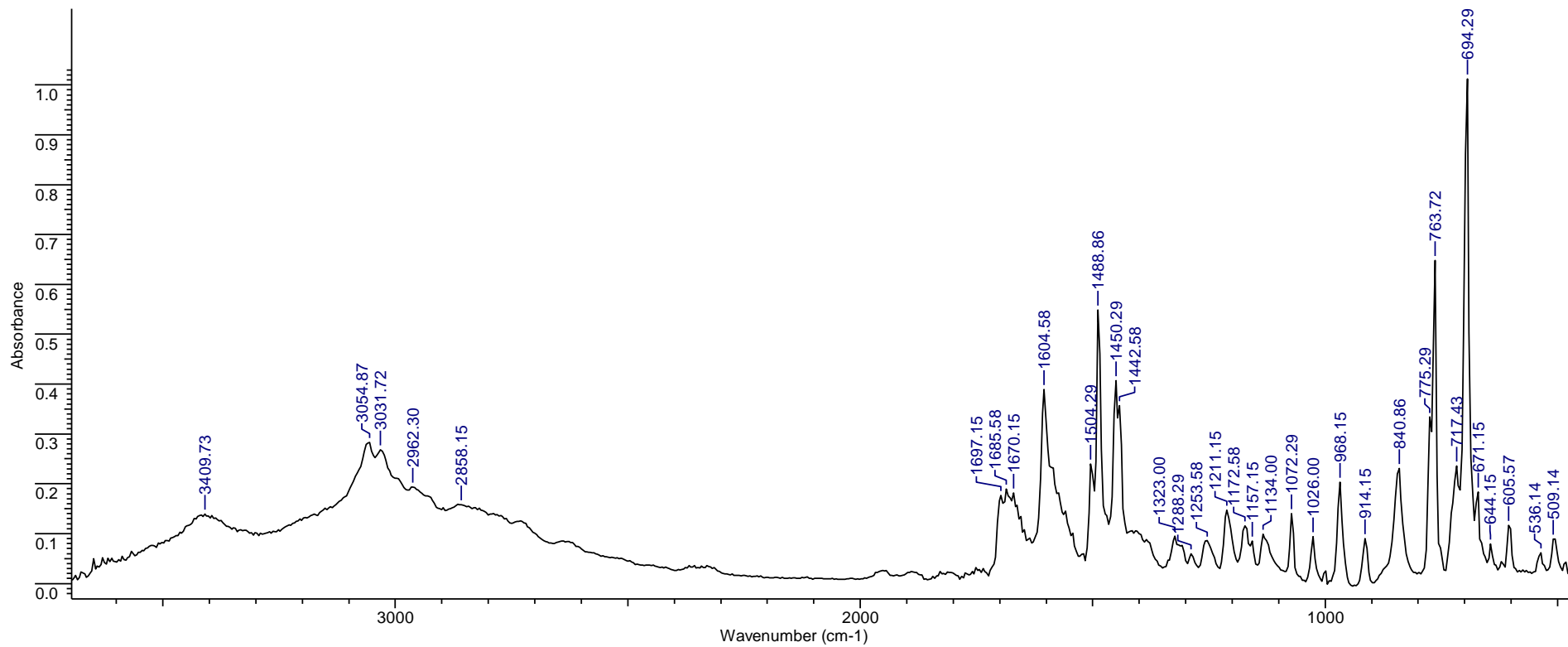


Рисунок А.7 – ИК спектр продукта реакции хинона **5** с бромистым водородом в бензоле

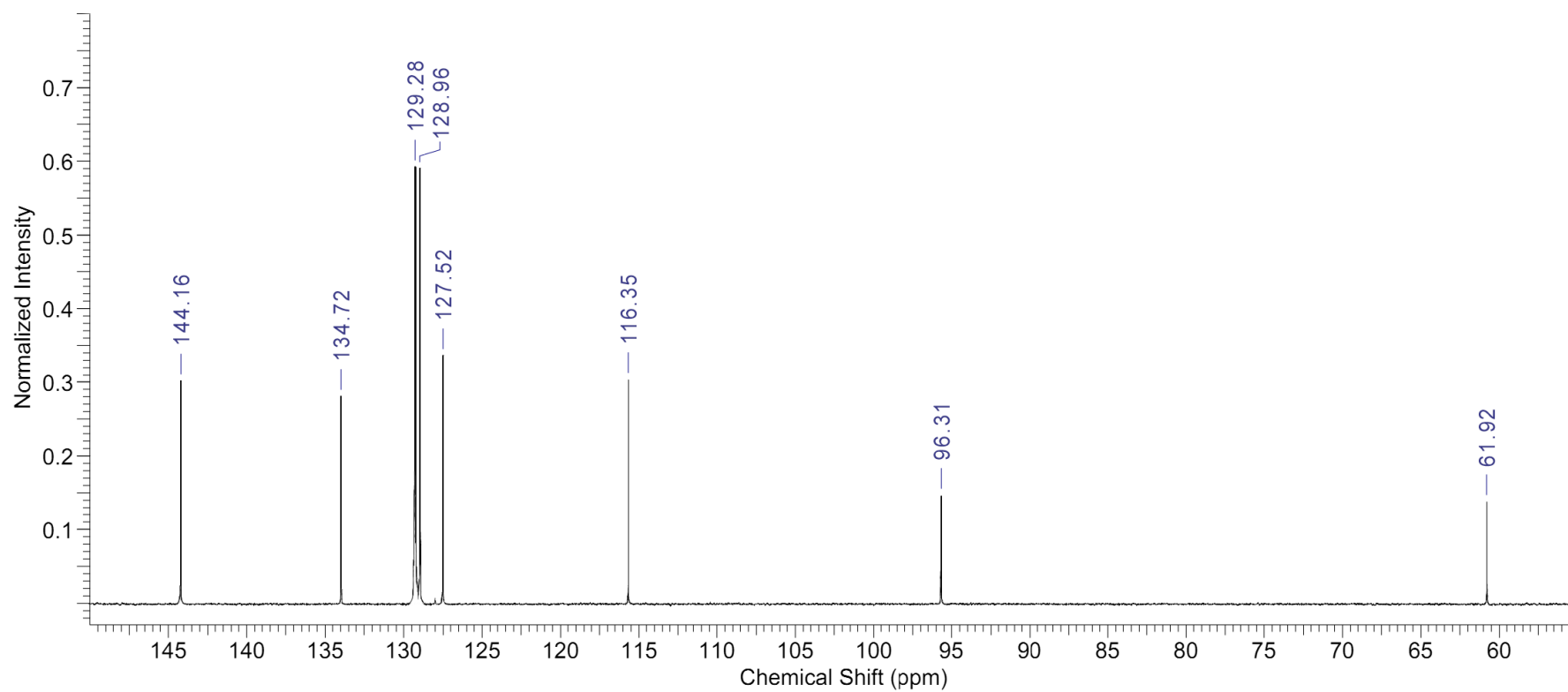


Рисунок А8 – ЯМР ^{13}C спектр продукта реакции хинона **5** с бромистым водородом в бензоле

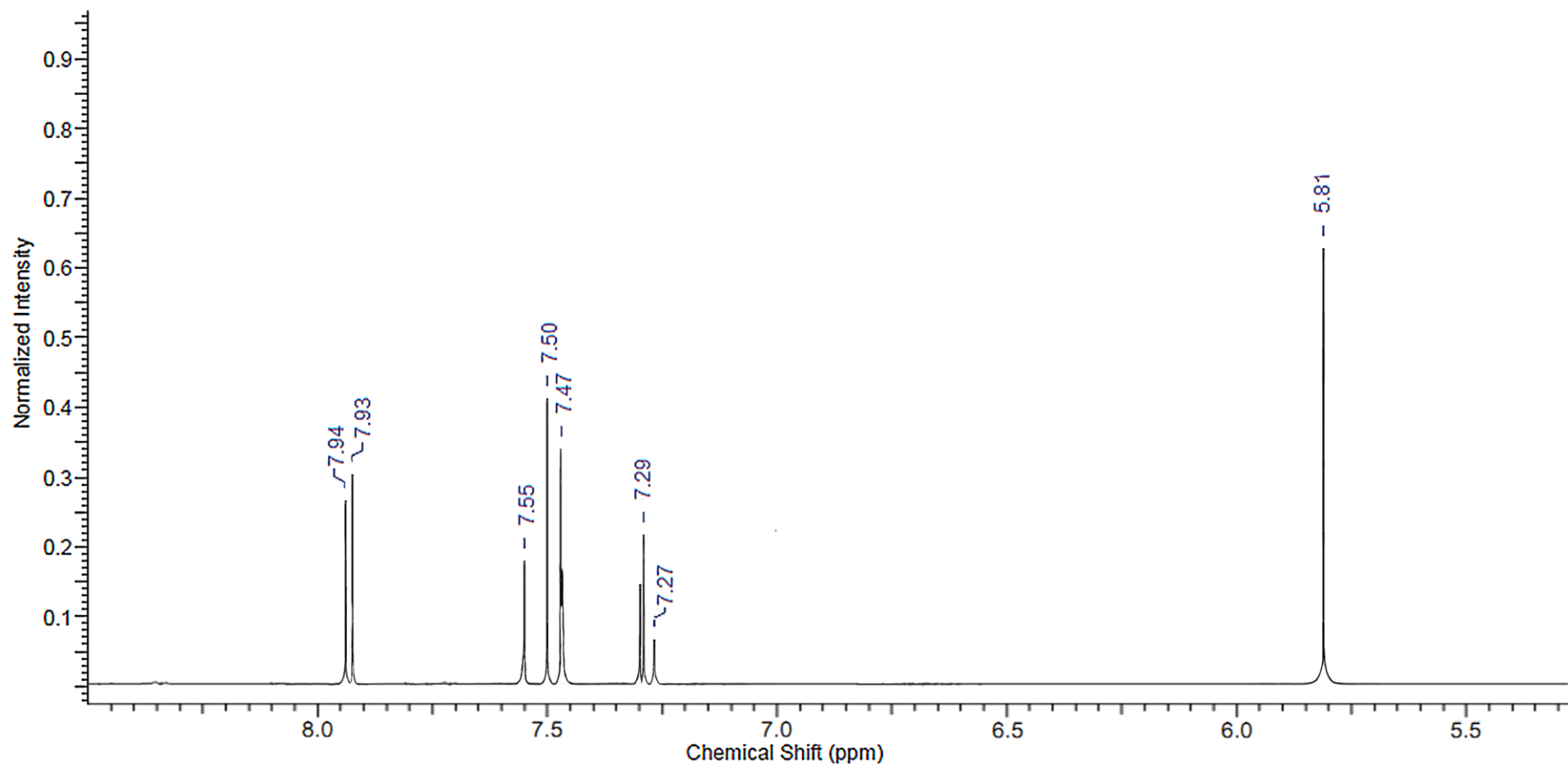


Рисунок А9 – ЯМР ^1H спектр продукта реакции хинона **5** с бромистым водородом в бензоле