

На правах рукописи

Бухтоярова  
Александра Дмитриевна



**СИНТЕЗ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ТАУТОМЕРНЫЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-ГИДРОКСИ-1,4-НАФТОХИНОН-4-ИМИНОВ**

(02.00.03 — органическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск-2005

Работа выполнена в Новосибирском институте органической химии  
им. Н.Н.Ворожцова СО РАН

Научные руководители: доктор химических наук,  
профессор Герасимова Т.Н. \_  
кандидат химических наук,  
с. н. с. Эктова Л. В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор Горностаев Л.М.  
  
кандидат химических наук,  
Савельев В.А.

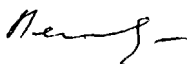
Ведущая организация: Кемеровский  
государственный университет,  
г. Кемерово

Защита состоится "10" июня 2005 года в 9 ч 15 мин. на заседании  
диссертационного совета Д 003.049.01 при Новосибирском институте  
органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН по адресу:  
630090, г. Новосибирск, 90, пр. академика Лаврентьева, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского института  
органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН

Автореферат разослан "5" мая 2005 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук



Петрова Т.Д.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Хинонимины являются производными хинонов, в которых одна из карбонильных групп замещена на группу  $C=N-R$ .

Интенсивное изучение хинониминов обусловлено как их высокой реакционной способностью, позволяющей использовать их в качестве синтонов для получения различных классов органических соединений, так и широким практическим применением их в качестве красителей для записи оптической информации, для полимеров, в цветной фотографии, а также в качестве противотуберкулезных и противораковых средств, антиоксидантов и ингибиторов полимеризации.

Химическое поведение хинонмоноиминов определяется, прежде всего, наличием сопряженной системы связей  $O=C-C=C-C=NR$ , что обуславливает высокую реакционную способность этих соединений по отношению к нуклеофильным агентам, а также склонностью к ароматизации хиноидного цикла.

N-Алkil- и N-арилхинонимины отличаются малой устойчивостью и труднодоступностью и вследствие этого являются малоизученным классом соединений. Было обнаружено, что введенная в *перу*-положение к хинониминной группировке нафтохинонмоноимина гидроксильная группа увеличивает устойчивость молекулы за счет образования внутримолекулярной водородной связи. Кроме того, в структуре 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-имина, вследствие прототропной таутомерии, заложена потенциальная возможность существования молекулы в форме 1,5-нафтохинона - практически неизученного класса соединений. Разработка методов синтеза производных 1,5-нафтохинона и изучение реакционной способности таутомерной системы 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-имин  $\rightleftharpoons$  4-амино-1,5-нафтохинон являются актуальными как с точки зрения расширения знаний о каждом из этих классов соединений, так и с точки зрения выявления новых подходов к синтезу соединений для оптической записи информации и красителей для жидкокристаллических композитов.

**Цель работы.** В задачу исследования входит разработка методов синтеза N-алkil- и N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-имин, имеющих различные заместители в нафтохиноновом фрагменте и у атома азота и изучение их реакционной способности по отношению к нуклеофильным реагентам; исследование влияния заместителей на положение таутомерного равновесия 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-имин методами электронной, ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$ -спектроскопии.

**Научная новизна.** Получены производные N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-имин, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители в N-арильном фрагменте. Показана общность подхода к синтезу нафтохинонимин окислительным

ариламинированием 1,5-дигидроксинафталина, и его 2,6-дибром- и 2,4,6,8-тетрабромпроизводных.

В синтезе N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов впервые использовано окислительное алкиламинирование 1,5-дигидроксинафталина и его бромпроизводных.

Впервые проведено систематическое исследование взаимодействия полученных 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов с нуклеофильными реагентами. Показано, что реакция идет как по хинониминному, так и по ароматическому кольцу нафтохинонимина и образуются в зависимости от условий реакции и природы нуклеофила моно-, ди-, и три-замещенные производные N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов.

Методами электронной, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии изучено влияние заместителей и природы растворителя на положение таутомерного равновесия 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. Для N-алкилпроизводных впервые определено количественное соотношение таутомерных форм из значений вицинальных констант  $^3J_{\text{NHCH}}$ . В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ . Выявлены факторы, стабилизирующие ана-хиноидную форму. Найдены значения химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР  $\text{C}^{13}$  для *para*- и *ана*-хиноидных форм.

**Практическая ценность.** Был предложен метод синтеза аналогов красителей для ближней ИК-области - 2-арилсульфонил-5-гидрокси-N-(4-диалкиламинофенил)-1,4-нафтохинонимин, исследование световой устойчивости которых показало возможность использования их в качестве красителей для оптической записи информации. Разработан новый подход к синтезу 2,6-дизамещенных производных 4,8-бисариламино-1,5-нафтохинонов, которые предложены в качестве дихроичных красителей в жидкокристаллических композициях.

**Апробация работы.** Результаты работы представлялись на Всесоюзной конференции по химии хинонов и хиноидных соединений (Красноярск, 1991 г.), Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы электронного приборостроения" (Новосибирск, 1996 г.), Научной конференции "Современные проблемы органической химии" (Новосибирск, 2001 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 статей и тезисы 3 докладов.

**Объем работы.** Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав и выводов, содержит 18 схем, 16 таблиц и 14 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 120 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### 1. СИНТЕЗ N-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ГИДРОКСИ-1,4-НАФТОХИНОН-4-ИМИНОВ

#### 1.1 Синтез и спектральные свойства N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов

Классические методы получения N-арилхинониминов - взаимодействие а-нафтолов с нитрозоаренами, окисление аминафтолов и диариламинов - предполагают предварительный синтез исходных соединений. Более удобной является реакция окислительного ариламинования оксиаренов, которая позволяет использовать доступные исходные реагенты, но была изучена лишь на примере фенолов и а-нафтолов. В настоящей работе данная реакция распространена на 1,5-дигидрокси-нафталин и его бромпроизводные.

Найдено, что взаимодействие 1,5-дигидрокси-нафталина (1а), 2,6-дибром-(1б) и 2,4,6,8-тетрабром-(1в) 1,5-дигидрокси-нафталинов с рядом ариламинов в водно-спиртовой среде при комнатной температуре в присутствии 4 молей  $K_3Fe(CN)_6$  приводит к образованию соответствующих N-арилнафтохинониминов (2). Недостатком этого окислителя является низкий выход хинониминов с электрооакцепторными заместителями в N-арильном фрагменте (3-40%). При использовании таких окислителей как  $HIO_3$  или  $NaIO_4$  при эквимольном соотношении реагентов выходы целевых продуктов повышаются и достигают 40-92%.



**R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=H, Br Ar=4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BuOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Ph, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, 4-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BuO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2-MeO<sub>2</sub>C-4-IC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>**

Исследовано влияние заместителей в N-арильном фрагменте синтезированных 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов на электронные спектры поглощения и спектры ЯМР <sup>1</sup>H. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H хиноидные протоны в положениях 2 и 3 проявляются в виде двух дублетов, причем более чувствителен к месту расположения и характеру заместителя в N-арильном фрагменте протон H<sup>3</sup>. Для соединений, имеющих в положении 4 N-арильного фрагмента диалкиламиногруппы (NMe<sub>2</sub> и NEt<sub>2</sub>), сигналы протона H<sup>3</sup> находятся в наиболее слабом поле (7.48, 7.49 м.д. соответственно). С уменьшением электронодонорности заместителей и далее с ростом электрооакцепторности заместителя в N-арильном фрагменте, наблюдается смещение сигнала протона

$H^3$  в более сильное поле (до 7.01 м.д.) Для N-пентафторфенил- и стерически затрудненного 5-гидрокси-N-(2,4,6-триметилфенил)-1,4-нафтохинон-4-иминов сигналы протонов  $H^3$  находятся в наиболее сильном поле (6.97, 6.88 м.д. соответственно).

В электронных спектрах поглощения полученных соединений также наблюдаются существенные различия в положении длинноволнового максимума поглощения в зависимости от характера заместителя в N-арильном фрагменте. Наиболее длинноволновая полоса поглощения с максимумом 615 и 621 нм наблюдается для соединений с диалкиламиногруппой в положении 4 N-арильного фрагмента. Введение электроноакцепторных заместителей приводит к уменьшению интенсивности поглощения и гипсохромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения. Наименьшие величины  $\lambda_{\text{макс}}$  и  $\epsilon$  отмечены для стерически затрудненного 5-гидрокси-N-(2,4,6-триметилфенил)-1,4-нафтохинон-4-имина - 423 нм ( $0.4210^4$ ).

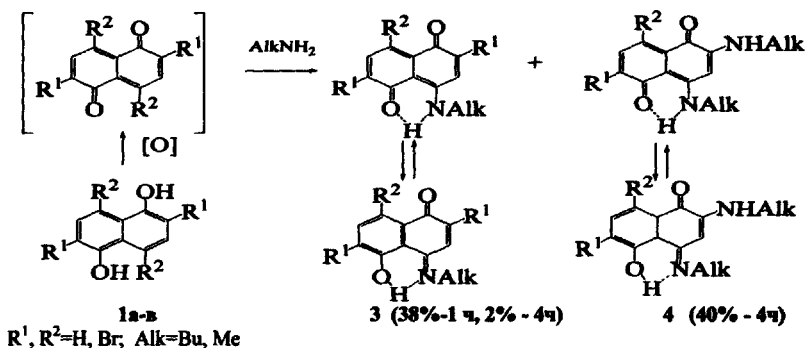
Для бромсодержащих N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов наблюдается аналогичное влияние заместителей в N-арильном фрагменте на величину  $\lambda_{\text{макс}}$  и на положение сигнала протона  $H^3$ . Введение атомов брома в положения 2, 6 и 8 нафтохинонового фрагмента приводит к смещению сигнала  $H^3$  на 0.45-0.5 м.д. в слабое поле, bathochromному смещению длинноволнового максимума поглощения на 17-39 нм и росту величины  $\epsilon$  по сравнению с не содержащим атомов брома соединением.

## 1.2. Синтез N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов

N-Алкилнафтохинонимины - чрезвычайно неустойчивые соединения, для синтеза которых большинство способов получения N-арилнафтохинониминов не пригодно. Для получения N-алкилнафтохинониминов впервые проведено окислительное аминирование 1,5-дигидрокси-нафталинов (1a-в) алкиламинами в диэтиловом эфире в присутствии окиси серебра или двуокиси свинца.

Были получены соответствующие N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинонимины (3), находящиеся в таутомерном равновесии с 4-алкиламино-1,5-нафтохинонами.

Увеличение продолжительности реакции приводит к вступлению второй алкиламиногруппы в положение 2 с образованием соответствующих 2-алкиламинопроизводных (4).

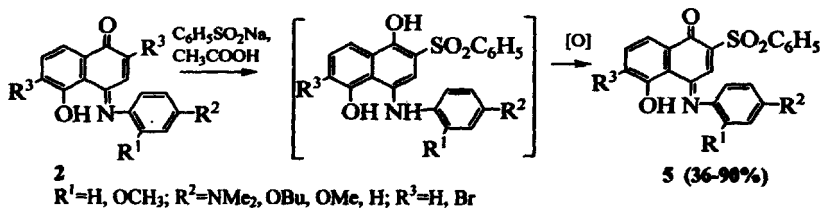


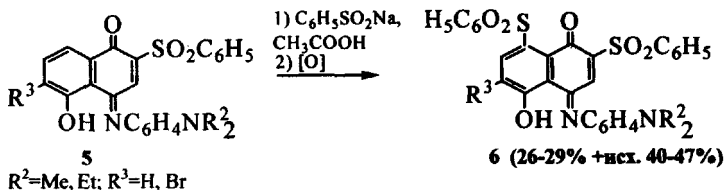
## 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-АРИЛ-5-ГИДРОКСИ-1,4-НАФТОХИНОН-4-ИМИНОВ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ.

Ранее было показано, что в отличие от 5-гидрокси-1,4-нафтохинона и нафтохинониминов, не содержащих гидроксигруппы в положении 5, которые реагируют с нуклеофилами только по хиноидному кольцу, 5-гидрокси-N-арил-1,4-нафтохинон-4-имины при взаимодействии с аминами дают продукты реакции не только по хиноидному, но и по ароматическому кольцу нафтохинонимина.

С целью изучения реакционной способности N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинониминов было изучено их взаимодействие с арилсульфиновыми кислотами. Найдено, что арилхинонимины (2) присоединяют фенилсульфинат-анион только в уксусной кислоте с образованием продуктов вступления арилсульфонильной группы в положение 2. Реакция идет, вероятно, по механизму 1,4-присоединения с образованием продуктов гидрохиноновой структуры, в пользу чего свидетельствует обесцвечивание реакционной массы. Продукты присоединения, не выделяя, окисляли водным раствором  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  до соответствующих хинопроизводных (5).

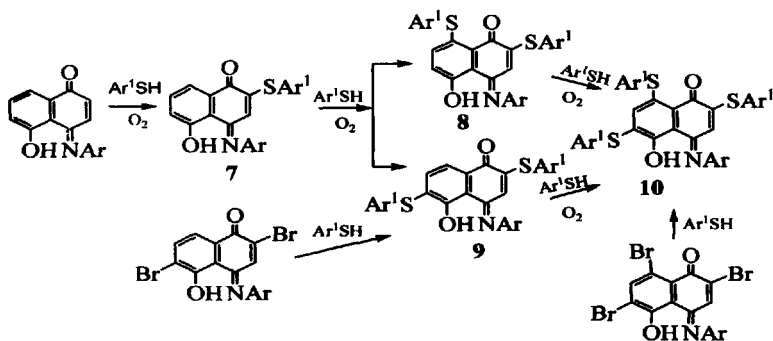
Взаимодействие полученных 2-арилсульфонилнафтохинониминов (5д,е) с фенилсульфиновой кислотой приводит к вступлению второй арилсульфонильной группы в положение 8.





Также изучено взаимодействие N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов с таким реакционноспособным нуклеофилом, как *n*-трет-бутилтиофенол, которое приводит к образованию 2-моно-, 2,6-ди-, 2,8-ди- и 2,6,8-триарилтиопроизводных.

Для установления места вступления арилтио групп проведен встречный синтез 2,6-диарилтиохинониминов (9) замещением атомов брома при взаимодействии N-арил-5-гидрокси-2,6-дибром-1,4-нафтохинон-4-иминов с *n*-трет-бутилтиофенолом. Кроме того установлено, что 2,6,8-триарилтиохинонимины (10) получаются как из 2,6-ди-(9), так и из 2,8-диарилтио- (8), а также из 2,6-дибром- и 2,6,8-трибром-N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов.

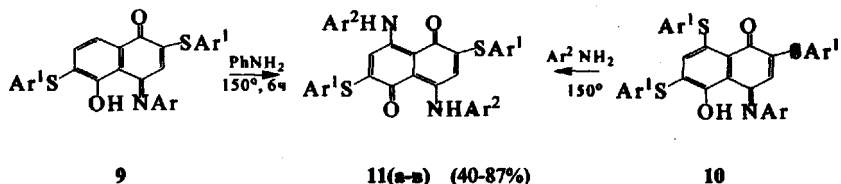


Ar<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4  
 Ar = Ph, 4-Bu(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,

	7	8	9	10
Этанол, 20 <sup>0</sup> С, 4 ч	43	15	следы	33
Этанол, кип. 2 ч	-	-	31	33
АсОН, 20 <sup>0</sup> С, 3 суток		10	12	15

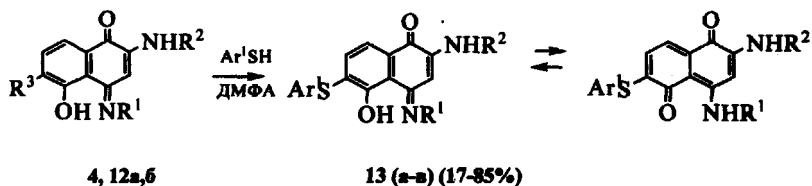
Дополнительным доказательством строения 2,6-диарилтиопроизводных является образование 2,6-диарилтио-4,8-дифениламино-1,5-нафтохинона (Па) при взаимодействии соединения (9) с анилином. 2,6-Диарилтио-4,8-диариламино-1,5-нафтохинонов (Па-в) получаются и при взаимодействии триарилтиопроизводных (10) с соответствующими ариламинами.





$Ar^1 = C_6H_4C(CH_3)_3-4$ ;  $Ar = Ph, 4-(C_2H_5)_2NC_6H_4, 4-BuOC_6H_4$ ;  
 $Ar^2 = Ph, 4-CH_3(CH_2)_5C_6H_4, 4-BuOC_6H_4$

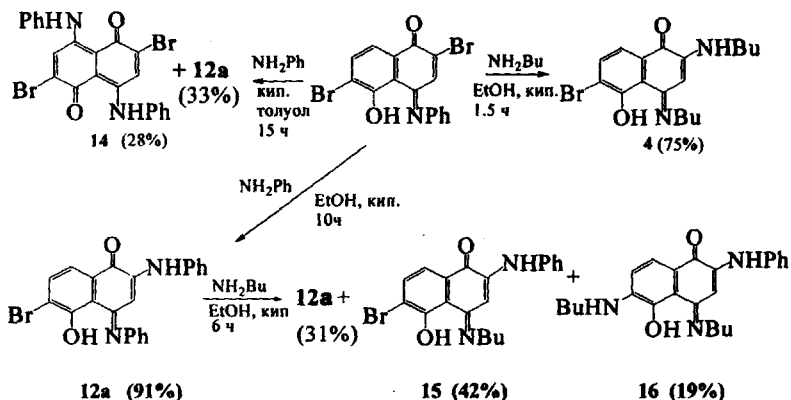
Было показано, что для 2-аминопроизводных наблюдается вступление арилиогруппы во второе кольцо нафтохинонимина.



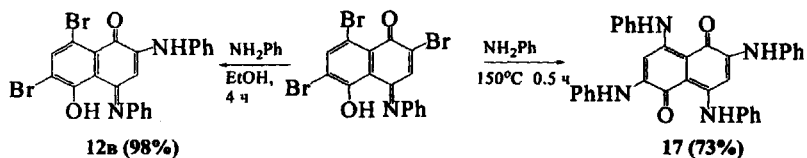
$Ar^1 = C_6H_4C(CH_3)_3-4$   
 $R^1, R^2 = Bu, Ph, R^3 = Br, H$

Известно, что взаимодействие N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов с различными аминами приводит к вступлению аминогруппы в положение 2, 6 и 8 и, в случае первичных алифатических аминов, замене N-фенильной группы на алкиламиногруппу.

Изучено взаимодействие 2,6-дибром-N-фениламино-1,4-нафтохинон-4-имина с анилином в различных условиях, которое приводит при кипячении в этаноле к образованию 5-гидрокси-6-бром-2-фениламино-N-фенил-1,4-нафтохинон-4-имина (12а), а в толуоле - к смеси 2,6-дибром-4,8-дифениламино-1,5-нафтохинона (14) и соединения (12а). Взаимодействие 2,6-дибром-N-фениламино-1,4-нафтохинон-4-имина с *n*-бутиламином помимо вступления бутиламиногруппы в положение 2, сопровождается замещением N-фениламиногруппы на остаток бутиламина с образованием соединения (4). При взаимодействии соединения (12а) с *n*-бутиламином также наблюдается переаминирование N-фениламиногруппы с образованием соединения (15), а также продукта замещения как N-фениламиногруппы, так и атома брома в положении 6 - соединения (16).



Взаимодействие 2,6,8-трибром-5-гидрокси-N-фенил-1,4-нафтохинон-4-имина с анилином протекает легче, чем 2,6-дибром-5-гидрокси-N-фениламино-1,4-нафтохинон-4-имина и уже при комнатной температуре в этаноле приводит к образованию продукта замещения атома брома в положении 2 остатком фениламина (соединение **12в**). Проведение этой реакции при кипячении в избытке анилина приводит к замещению трех атомов брома на остаток фениламина с образованием 2,4,6,8-тетрафениламино-1,5-нафтохинона (**17**).



Таким образом, в отличие от не содержащих атомов брома N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов, аминирование 2,6,8-трибромпроизводных позволяет ввести дополнительно три ариламиногруппы с образованием тетрааминозамещенных 1,5-нафтохинонов.

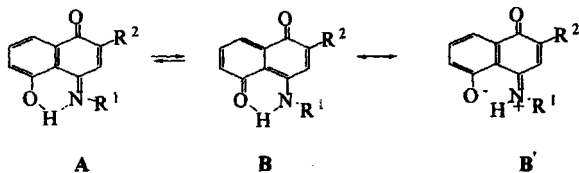
### 3. ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-АРИЛ(АЛКИЛ)-5-ГИДРОКСИ-1,4-НАФТОХИНОН-4-ИМИНОВ.

Ранее было высказано предположение, что необычная реакционная способность 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов связана с возможностью таутомерного равновесия между гидрокси-*пара*- и амина-*ана*-хиноидными формами, обусловленного миграцией протона между пери-расположенными атомами N и O.

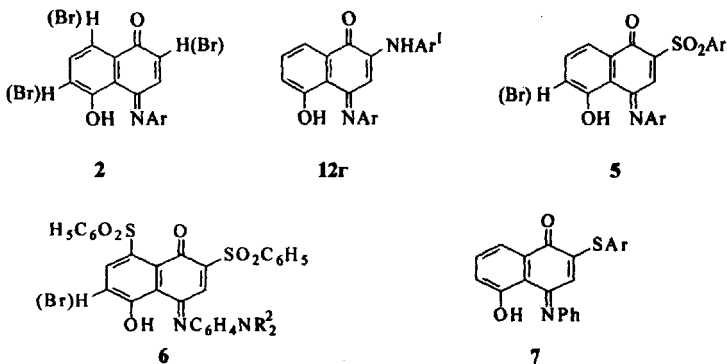
Методами электронной, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии изучена зависимость положения таутомерного равновесия в растворах от типа

заместителей в положениях 2, 6, 8 и у атома азота 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов.

Все синтезированные производные по характеру электронных спектров поглощения можно разделить на три группы: 1. Соединения, находящиеся полностью в *para*-хинониминной форме (А) во всех используемых растворителях; 2. соединения, находящиеся в *ana*-хиноидной форме (В); 3. соединения существующие в виде таутомерной смеси *para*- и *ana*-хиноидных форм.

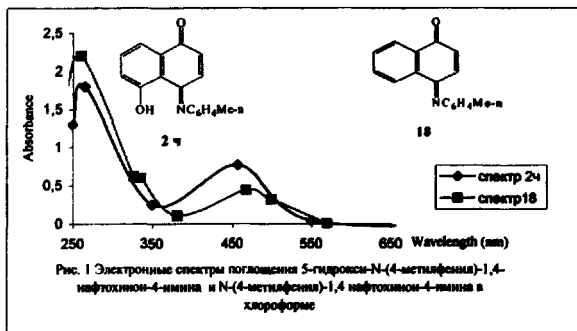


1. Соединения, которые в видимой части спектра имеют одну полосу и практически полностью находятся в *para*-хинониминной форме. К ним относятся N-арильные производные, не имеющие заместителей в нафтохиноновом фрагменте молекулы, 2,6-дибром- и 2,6,8-трибром производные (2), а также 2-ариламино-(12г), 2-арилсульфонил-(5), 2,8-ди(арилсульфонил)-(6) и 2-арилтио-(7) производные N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов.

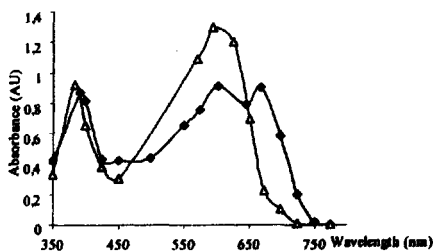


В основном все эти соединения характеризуются наличием полосы поглощения до 500 нм. Исключением являются соединения, имеющие электронодонорные заместители  $\text{NAlk}_2$  в положении 4 N-арильного фрагмента, для которых полоса поглощения сдвигается до 600-650 нм. Введение арилсульфонильного остатка в положение 2 нафтохинонового фрагмента приводит к дальнейшему смещению длинноволнового максимума до ~700 нм.

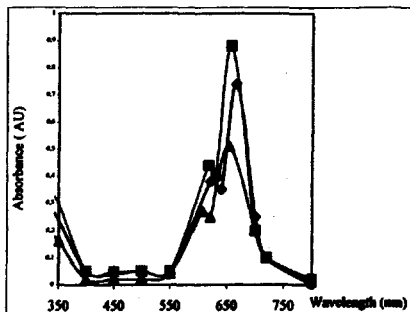
Подобие электронных спектров поглощения исследуемых 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов и нафтохинониминов, не содержащих гидроксильную группу у С-5, указывает на существование их исключительно в *para*-хинониминной форме.



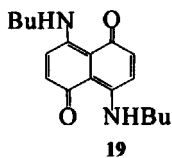
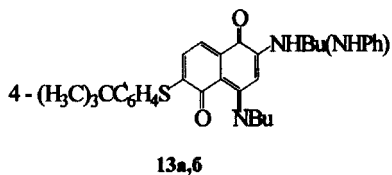
2. Соединения, в ЭСП которых полоса *para*-хиноидной формы при 440-490 нм отсутствует, но наблюдается характерная полоса при 570-670 нм. К ним относятся 2,4-ди(*n*-утиламино)-6-(*n*-*tert*-бутилфенилтио)-1,5-нафтохинон (13а) и 2-анилино-4-(*n*-утиламино)-6-(*n*-*tert*-бутилфенилтио)-1,5-нафтохинон (13б). ЭСП этих соединений в растворителях различной полярности по форме и положению полос приближаются к спектру модельного *ана*-хинона 4,8-ди(*n*-бутиламино)-1,5-нафтохинона (19). Это указывает на то, что соединения (13а,б) в органических растворителях находятся преимущественно в *ана*-хиноидной форме.



—●— в четыреххлористом углеводе  
—▲— в этаноле

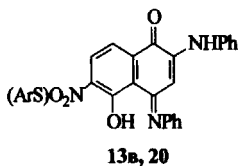
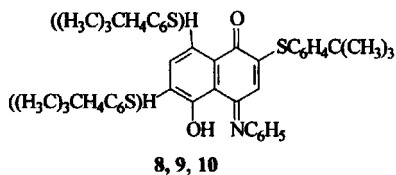
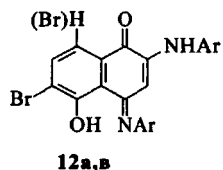
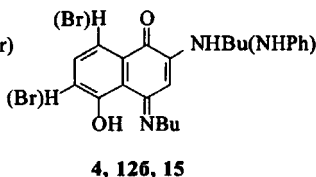
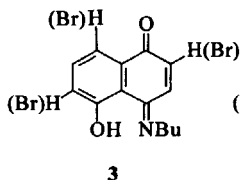


—●— в четыреххлористом углеводе  
—■— в хлороформе  
—▲— в этаноле

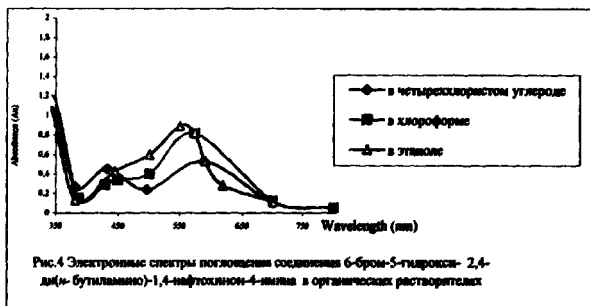


3. Соединения, имеющие в видимой области несколько полос поглощения, положение и интенсивность которых меняются при изменении полярности растворителей, что свидетельствует о наличии таутомерного равновесия.

К таким соединениям относятся N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-имины, имеющие две или три ариллигруппы в положениях 2, 6, 8 (8, 9, 10). Наличие двух таутомерных форм также характерно для N-арил-2-ариламино-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов (12а,в), имеющих в положениях 6 и 8 один или два атома Br, N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов, содержащих в положении 2 атомы H, Br, NHAlk, NHPh, а в положениях 6 и 8 атомы H и Br (соединения 3, 4, 12б, 15), а также 6-(*и-тrem*-бутилфенилтио)-(13в) и 6-нитро-N-фенил-2-фениламино-1,4-нафтохинон-4-иминов (20).



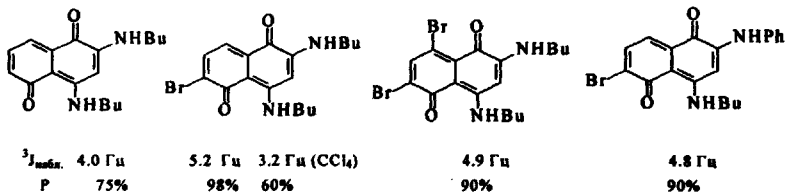
Характерной чертой ЭСП этих соединений является наличие полос поглощения в области 440-460 нм (*para*-хиноидная форма) и ~600 нм (*ана*-хиноидная форма) во всех использованных растворителях. При переходе от неполярных растворителей к хлороформу и этанолу интенсивность поглощения *ана*-хиноидной NH-формы В увеличивается с одновременным уменьшением интенсивности полосы *para*-хиноидной OH-формы А.



Содержание *ана*-хиноидной формы для N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов в  $\text{CDCl}_3$  было определено из величины вицинальной константы  $^3J_{\text{NHCH}}$ . Для модельных соединений эта константа равна 5.3 Гц (для *п*-хиноидной формы она равна 0). Определение состава таутомерных смесей 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов показало, что N-алкилпроизводные преимущественно находятся в *ана*-хиноидной форме.

$$P = \frac{{}^3J_{\text{набл.}}}{{}^3J_A} \cdot 100\%$$

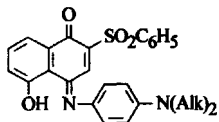
$${}^3J_A = 5.3 \text{ Гц}$$



Путем сравнения со спектрами модельных 1,4-нафтохинониминов и 4,8-диамино-1,5-нафтохинонов проведено исследование зависимости химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в  $\text{CDCl}_3$  производных 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов от положения таутомерного равновесия. Показано, что *пара*-хиноиниминная форма характеризуется наличием сигналов атомов углерода  $\text{C}^5$  в области 160-162 м.д. и  $\text{C}^{10}$  при 115.08-115.69 м.д., *ана*-хиноидная форма - наличием сигналов атомов углерода  $\text{C}^5$  при 169-170 м.д. и  $\text{C}^{10}$  - при 110-111 м.д.

#### 4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были получены записывающие слои на основе N-арил-2-арилсульфонил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов (5) в полимерных матрицах и исследована их световая устойчивость. Было показано, что световая устойчивость сопоставима со светостойкостью красителей, используемых для оптических дисков.



5 Alk=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>

Тетразамещенные производные 1,5-нафтохинона (На-в, 14, 17) были исследованы в качестве дихроичных красителей в жидкокристаллических композитах\*. Показано, что введение *n*-*tert*-бутилфенилтио групп в

Таблица 1. Степень упорядоченности, максимум длинноволновой полосы поглощения и контраст ЖК-композитов с красителями (11а-а, 14 и 17).

Структура и № соединения	S	$\lambda_{\max}$ , нм	контраст
<p>11а</p>	0.91	710	1:150
<p>11б</p>	0.82	710	1:150
<p>11в</p>	0.76	715	1:70
<p>14</p>	0.4	700	1:23
<p>17</p>	0.55	640	1:80

Исследования проведены сотрудниками ИТПМ СО РАН Жарковой Г.М., Стрельцовым С.А., Хачатурян В.Н.

положения 2 и 6 4,8-ди(ариламино)-1,5-нафтохинонов (соединения 11а-в) приводят к увеличению значения параметра порядка S и увеличению контраста ЖК-композигов (см. табл.1).

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов окислительным ариламинованием производных 1,5-дигидроксинафталина. Впервые использована реакция окислительного алкиламинирования 1,5-дигидроксинафталина и его бромпроизводных для синтеза N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов.
2. Впервые проведено систематическое исследование взаимодействия N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов с S-нуклеофилами. Показано, что реакция идет по обоим кольцам нафтохинонимина. Арилсульфинат-анионы вступают в положения 2 и 8. Взаимодействие с *пара-трет*-бутилтиофенолом приводит к 2-моно, 2,6- и 2,8-ди- и 2,6,8-тризамещенным производным.
3. Найден новый подход к синтезу стабильных тетразамещенных производных труднодоступного и малоизученного класса 1,5-нафтохинона путем аминирования 2,6,8-триарилтио- и 2,6,8-трибром-N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов.
4. Исследование влияния заместителей в N-арильном фрагменте на электронные спектры поглощения и спектры ЯМР  $^1\text{H}$  показало, что
  - а) введение электронодонорных заместителей приводит к увеличению интенсивности поглощения и батохромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения, а также к смещению сигнала протона  $\text{H}^3$  в слабое поле относительно его положения в N-фенилпроизводном.
  - б) введение электроноакцепторных заместителей приводит к обратному эффекту.
  - в) для стерически затрудненных N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов отмечаются наименьшие величины длинноволнового максимума, экстинкции и химического сдвига сигнала протона  $\text{H}^3$ .
5. Методами электронной, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии изучено влияние заместителей и природы растворителей на положение таутомерного равновесия 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. Найденны значения химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  для *пара*- и *ана*-хиноидных форм. Впервые определен количественный состав таутомерных смесей N-анкия-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. Установлено, что *ана*-хиноидная форма стабилизируется использованием провионных растворителей, а также введением



электронодонорных заместителей в положения 2, 8 и к атому азота и введением электроноакцепторных заместителей в положение 6.

6. Показана возможность использования 2-арилсульфонил-N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов в качестве красителей для ближней ИК-области спектра, а 2,6-дизамещенных производных 4,8-бисариламино-1,5-нафтохинона - как дихроичных красителей в жидкокристаллических композитах.

Основные результаты диссертации изложены в следующих сообщениях:

1. Эктова Л.В., Бухтоярова А.Д. Синтез и свойства N-арил-2-арилсульфонил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. // Сиб. хим. журн. (Изв. СО АН СССР). - 1991. - Вып. 3. - С. 84-89.
2. Эктова Л.В., Бухтоярова А.Д. Синтез и свойства N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. // Тезисы докладов всесоюзной конференции по химии хинонов и хиноидных соединений 3-5 июля 1991. Красноярск. С. 128.
3. Эктова Л.В., Бухтоярова А.Д. Синтез и таутомерия *n-трет*-бутилфенилтиопроизводных 5-гидрокси-N-арил-1,4-нафтохинон-4-имина. // Сиб. хим. журн. (Изв. СО АН СССР). -1993. - Вып. 2. - С. 105-111.
4. Эктова Л.В., Бухтоярова А.Д., Петренко О.П. Влияние заместителей на таутомерное равновесие 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. // Изв. АН. Сер. хим. - 1997. - № 2 - С. 358-362.
5. Жаркова Г.М., Стрельцов С.А., Хачатурян В.М., Эктова Л.В., Бухтоярова А.Д., Герасимова Т.Н. Особенности электрооптических свойств жидкокристаллических композитов с добавками красителя. // Труды третьей международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы электронного приборостроения" АПЭП-96 1996. Новосибирск. С. 4-10.
6. Жаркова Г.М., Стрельцов С.А., Хачатурян В.М., Эктова Л.В., Бухтоярова А.Д., Герасимова Т.Н. Исследование влияния красителей нафтохинонового ряда на электрооптические характеристики жидкокристаллических композитов. // ЖСХ. -1997. - Т. 38. Вып. 4. - С. 808-811.
7. Бухтоярова А.Д., Эктова Л.В. Окислительное алкхламинирование 1,5-дигидрокси-нафталинов. Синтез и таутомерные превращения N-алкил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. //ЖОрХ. -2000. - Т. 36. Вып. 9. -1352-1355.
8. Бухтоярова А.Д., Эктова Л.В., Шакиров М.М., Бережная В.Н. Исследование таутомерии 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов

методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . // Тезисы докладов научной конференции "Современные проблемы органической химии" 17-21 сентября 2001. Новосибирск. С. 115.

9. Бухтоярова А.Д., Эктова Л.В., Шакиров М.М., Бережная В.Н. Зависимость химических сдвигов атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  от положения таутомерного равновесия 5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. // ЖОрХ. - 2002. - Т. 38. Вып. 6. С. 894-897.
10. Бухтоярова А.Д., Эктова Л.В., Алексеев С.Н., Береговая И.В. Синтез и спектральные свойства N-арил-5-гидрокси-1,4-нафтохинон-4-иминов. // ЖОрХ. - 2003. - Т. 39. - Вып. 9. - С. 1382-1388.

Формат бумаги 60x84 1/16  
Заказ №

Объем 1 печ. л.  
Тираж 80 экз.

---

Отпечатано на ротапринтере Новосибирского института  
органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН.  
630090, г. Новосибирск, 90, пр. Лаврентьева, 9.

02.00



19 МАЙ 2005