

плівки в середину цього об'єму. При безмежному пониженні рівня рідини в об'ємі тиск під полімерною оболонкою прямує до значення, що дорівнює тиску насичених парів води.

### **Висновки**

Пориста полімерна плівка є ефективним носієм електродів електролюмінесцентних пристроїв, що використовують порошкові люмінофори. Селективні властивості пористої полімерної плівки, пори якої заповнені частково полімеризованим епоксидним лаком, призводять до утворення ефективного контакту між електродом, що був попередньо нанесений на неї, та шаром електролюмінофору.

Сушку електролюмінесцентного шару після накладання на нього носія електрода, необхідно проводити при атмосферному тиску. Вакуумна сушка суттєво знижує надійність контакту між шаром порошкового електролюмінофору і пористою полімерною плівкою. Носій електрода – пориста полімерна плівка надійно герметизує електролюмінесцентний шар безпосередньо після його нанесення, ізолюючи його від впливу кисню та парів води, які згубно впливають на термін служби електролюмінесцентних пристроїв.

### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Деркач В. П., Корсунский В. М. Электролюминесцентные устройства.– К.: Наукова думка. – 1968.– 301 с.
2. Флеров Г. Н., Баратенков В. С. Практические применения пучков тяжелых токов // Успехи физических наук.– Т. 114. №2.–1974.– с. 351–373.
3. Энциклопедия полимеров. Разделительные мембраны. – Т. 3.– М.: Советская энциклопедия. – 1977.– с.272–274.
4. Дерягин Б. В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел.– М.: Наука, 1973. – 279 с.
5. Угрозов В. В. Расчет газоразделения в мембранном модуле с микропористой мембранной // Теоретические основы химической технологии. – Т. 27. – № 5.– 1993.– с. 553–556.
6. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. – М.: Химия.– 1980.– 232 с.
7. Шалиманов В.А. Научные основы управления внутренним тепломассопереносом в капиллярно-пористых телах при создании энергоресурсосберегающих технологий.– Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук.– К.: – 1974. – 41 с.

Надійшла 25.11.2008

УДК 547.539.12

## **АЛКІЛУВАННЯ 2-МЕРКАПТОАЗОЛІВ ХЛОРОТРИФТОРЕТИЛЕНОМ**

**В.М. НАГОРНИЙ, А.О. ГРИГОРЕНКО, Г.Г. КУРИШКО, К.І. ПЕТКО**

Київський національний університет технологій та дизайну

*Досліджено взаємодію хлоротрифторетилену з 2-меркаптобензімідазолом та 3,5-дифеніл-2-меркаптобензімідазолом. На відміну від аналогічної реакції тетрафторетилену [1] отримано продукт алкілування 2-меркаптобензімідазолу по двох реакційних центрах. У 5-етокси-2-меркаптобензімідазолу отримано несподівані продукти циклізації, можлива причина утворення яких полягає в легкості окиснення о-діамінопохідних бензолу з донорними замісниками*

Хоча похідні азолів з фторовмісними замісниками біля атома азоту, ще не достатньо вивчені сполуки, але вони вже практично застосовуються як гербіциди [1], пестициди [2] тощо.

Велика кількість азолів має кілька реакційних центрів, тому реакції їх алкілювання і поліфторалкілювання можуть проходити неоднозначно.

Раніше були проведені дослідження дифторометилювання фреоном-22 систем, що мають декілька реакційних центрів – 2-меркаптоазолів [3], 2-амінобензотіазолів [4] та 2-ціанометилазолів [5]. Продовжуючи роботи в цій галузі, ми вирішили вивчити реакційну здатність 2-меркаптоазолів в реакціях з більш активним трифторохлоретиленом.

### Постановка завдання

Ми взяли обрані для вивчення реакційної здатності з трифторохлоретиленом 2-меркаптобензімідазол (1), що легко синтезується при взаємодії о-фенілендіаміну з сірковуглецем, та 2-меркапто-4,5-дифенілімідазол (2), який отримували конденсацією бензоїну з тіосечовиною, а також 2-меркапто-5-етоксibenзімідазол (3), який має у бензольному кільці донорну етоксигрупу, що може призвести до значного підвищення нуклеофільності гетероциклічного атома азоту порівняно з незаміщеним бензімідазолом. Трифторохлоретилен отримували з фреону-113 [6].

### Результати та їх обговорення

Ми вивчали взаємодію сполук (1) та (2) з трифторохлоретиленом у лужному середовищі – розчині безводного диметилформаміду та надлишку свіжопросмаженого поташу. На відміну від реакції з тет-рафторетиленом, 2-меркаптобензімідазол (1) взаємодіє не тільки по атому сірки, а й частково по атому азоту, утворюючи суміш продукту монохлортрифторетилювання (4) і продукту біс-хлортрифторетилювання (5) по атомах азоту та сірки. Це можна пояснити значно більшою реакційною здатністю хлортрифторетилену порівняно з тетрафторетиленом. Сполука (4) являє собою кристали, що погано розчиняються в гексані та інших неполярних розчинниках. Продукт дизаміщення (5) на відміну від продукту (4) являє собою рідину, що добре розчиняється у гексані та має приємний запах. Таким чином, було проведено попереднє розділення сполук. Сполуку (5) було очищено методом колоночної хроматографії. На жаль, нам не вдалося встановити температуру кипіння цієї речовини, оскільки вона розкладається при перегонці в вакуумі. Сполука (4) була очищена кристалізацією з бензолу.

На відміну від 2-меркаптобензімідазолу 2-меркапто-4,5-дифенілімідазол (2) взаємодіє з трифторохлоретиленом тільки по одному реакційному центру – атому сірки, утворюючи сполуку (6) (рис.1), хоча нуклеофільність атома азоту імідазольного кільця вища за нуклеофільність бензімідазольного, та реакція дифторометилювання по атому азоту продукту S-тетрафторетилювання відбувається саме у разі імідазольного ядра, а не бензімідазольного [6].

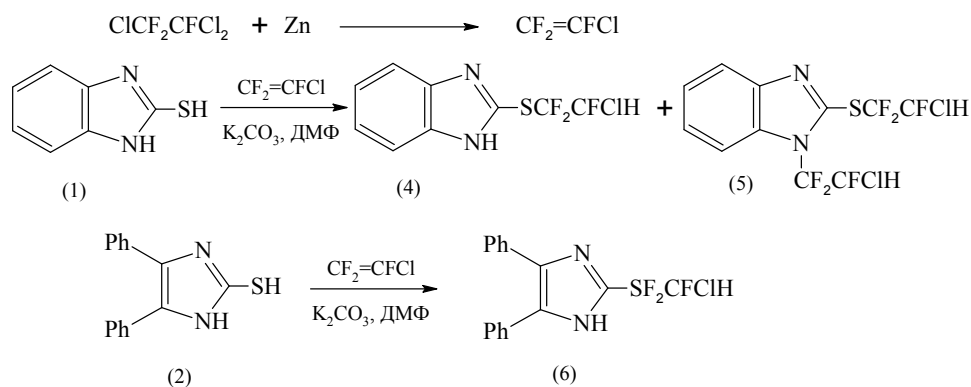


Рис. 1.

Це можна пояснити просторовими факторами. Оскільки трифторохлоретильна група має великий об'єм, наявність бензольного ядра, що вільно обертається поряд з реакційним центром, робить неможливим хлоротрифторетилування 2-меркапто-4,5-дифенілімідазолу по атому азоту.

При вивченні взаємодії 2-меркапто-5-етоксибензімідазолу (3) з хлоротрифторетиленом було отримано несподіваний результат. Після проведення реакції в умовах, аналогічних до умов, що були використані при вивченні взаємодії 2-меркаптобензімідазолу з трифторохлоретиленом, було отримано тверду кристалічну речовину, нерозчинну у концентрованих розчинах лугу, що вказувало на проходження реакції по двох реакційних центрах. За даними ТШХ речовина являла собою суміш двох дуже близьких за фізичними властивостями речовин. За даними спектрів ПМР та ЯМР  $^{19}\text{F}$  отримана суміш не містила у своєму складі хлоротрифторетильної групи (відсутній сигнал протону  $\text{CFClH}$  (дублет дублетів) та відповідний сигнал фтору при  $-150$  м.д.). Отриманий спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  являв собою дві пари рівноінтенсивних дублетів з рівними константами спінової взаємодії та два рівноінтенсивні синглети, що вказувало на те, що алкілування по двох центрах призводило до замкнення нового дигідротіазольного кільця, та ми отримали суміш двох геометричних ізомерів нових гетероциклічних систем – 3-хлоро-2,2,3-трифторо-2,3-дигідробензо [4,5] імідазо[2,1-b]тіазолів (7 та 8, рис.2) у співвідношенні 1:1. Раніше не було відомо прикладів подібних циклізацій при реакціях трифторохлоретилену. Після хроматографічного виділення ізомеру (7) (розташування замісників визначено порівнянням спектрів ПМР) було проведено елементний аналіз на хлор, а також знятий мас-спектр методом м'якого протонування зразка (FAB). Отримано значення молекулярного іону, що відповідає запропонованій структурі.

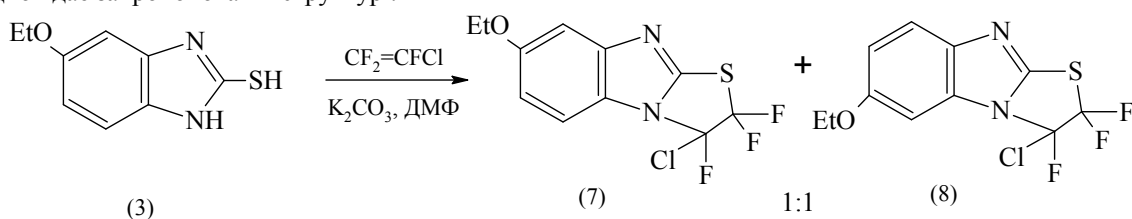


Рис. 2.

Причину такого проходження реакції можна пояснити тільки наявністю окисника в реакційній суміші. Адже наявність етоксигрупи значно підвищує здатність до окиснення як о-фенілендіамінів, так і відповідних меркаптоазолів. У разі незаміщеного 2-меркаптобензімідазолу наявність окисника в системі (тетрафтородиброметану) призводила до утворення дисульфідів, але у дослідженому випадку окиснення первинного продукту приєднання трифторохлоретилену призвело до циклізації з утворенням сполук 7 та 8 (рис. 3).

Як окисник може виступати як наявний у реакційній суміші кисень повітря, так і можливо наявний в парах трифторохлоретилену фреон-113.

Можливим окисником також може бути диметилформамід, який здатний відновлюватися до метилового спирту та диметиламіну

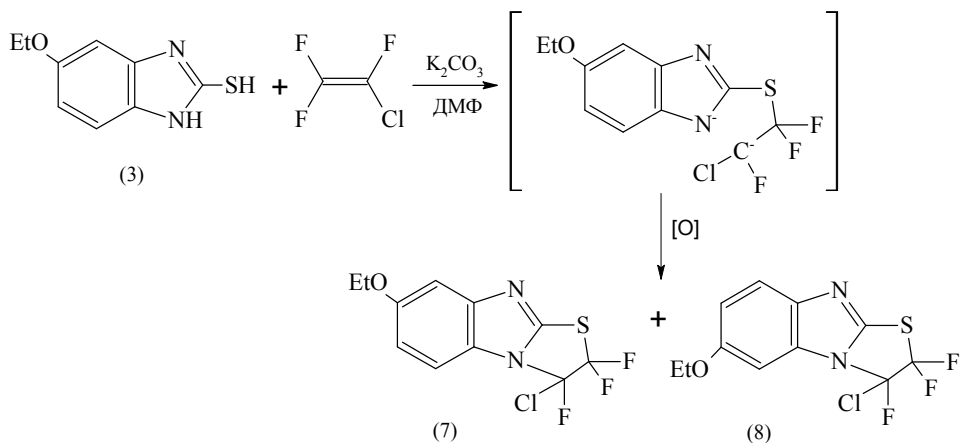


Рис. 3.

### Експериментальна частина

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{19}\text{F}$  реєструвалися на приладі «Varian VXR-300» (робоча частота 300 МГц, внутрішні стандарти – ТМС та трихлорфторометан) у дейтерохлороформі. Масспектри реєструвалися на хроматомасспектрометрі, Agilent 1100/DAD/MSV VL G1965a instrument and «HEWLETT-PACKARD» HP GC/MS 5890/5972 (EI 70 eV) методом м'якого протонування зразка (FAB).

*2-(2-хлоротрифторетилтіо)бензімідазол (4) та 1-(2-хлоротрифторетил)-2-(2-хлоротрифторетилтіо)бензімідазол (5)*

До розчину 1,5 г (0,01 моль) сполуки (1) у 15 мл безводного диметилформаміду додавали 4 г (0,03 моль) свіжопросмаженого поташу. Реакційна суміш набула синього кольору. Через реакційну суміш при 50–60 $^{\circ}\text{C}$  та постійному переміщуванні повільно барботували хлоротрифторетилен [6], упродовж 80 хвилин до закінчення поглинання газу. Колір реакційної суміші поступово змінювався на жовтий. Додавали 100 мл води. При цьому утворювалася олія, яку екстрагували ефіром (3×30 мл). Ефірний розчин промивали водою (3×30 мл) та сушили магнію сульфатом. Після видалення розчинника сполуку (5) очищували методом колоночної хроматографії на сілікагелі ( $R_f = 0,75$  елюент – хлороформ). Водний розчин підкислювали соляною кислотою до рН 1. Осад, що утворився, фільтрували та кристалізували з бензолу. Після кристалізації отримали 2-тетрафторетилтіопохідне (4).

2-(2-хлоротрифторетилтіо)бензімідазол (4): вихід 0,85 г (34%),  $T_{\text{пл}} = 187\text{--}189^{\circ}\text{C}$ . Спектр ПМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5,78 д.д. (1H,  $\text{CF}_2\text{CFCiH}$ ,  $^2J_{\text{H-F}} = 54$  Гц,  $^3J_{\text{F-F}} = 5$  Гц); 7,22 – 7,25 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 7,56 – 7,59 м (2H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: – 91,9 м (2F,  $\text{SCF}_2$ ); – 149,7 м (1F,  $\text{CFCiH}$ ). Знайдено: S, 12,12%;  $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClF}_4\text{N}_2\text{S}$ , вираховано: S, 12,02%.

1-(2-хлоротрифторетил)-2-(2-хлоротрифторетилтіо)бензімідазол (5): вихід 1,91 г (50%). Спектр ПМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 5,78 д.д. (1H,  $\text{CF}_2\text{CFCiH}$ ,  $^2J_{\text{H-F}} = 54$  Гц,  $^3J_{\text{F-F}} = 5$  Гц); 5,98 д.д. (1H,  $\text{CF}_2\text{CFCiH}$ ,  $^2J_{\text{H-F}} = 54$  Гц,  $^3J_{\text{F-F}} = 5$  Гц); 7,22 – 7,45 м (10H,  $\text{H}_{\text{аром}}$ ); 11,92 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: – 93,6 – 95,8 м (4F,  $\text{NCF}_2$ ,  $\text{SCF}_2$ ); – 142,4 – 145,8 м (2F,  $\text{CFCiH}$ ). Знайдено: S, 8,42%;  $\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_2\text{S}$ , вираховано: S, 8,37%.

*2-(2-хлоротрифторетилтіо)-4,5-дифенілімідазол (7)*

До розчину 2,52 г (0,01 моль) сполуки (2) у 15 мл безводного диметилформаміду додавали 4 г (0,03 моль) свіжопросмаженого поташу. Реакційна суміш набувала синього кольору.

Перемішуючи реакційну суміш при 50–60 $^{\circ}\text{C}$  протягом 80 хв. через суспензію повільно барботували хлоротрифторетилен, що отримували з фреону-113 за методом [7], до закінчення

поглинання газу. Колір реакційної суміші поступово змінювався на жовтий. Додавали 100 мл води. При цьому утворювалися кристали, які відфільтровували та кристалізували з бензолу.

2-(2-хлоротрифторетилтіо)-4,5-дифенілімідазол (7): вихід 2,23 г (64%),  $T_{пл} = 145-147^{\circ}C$ . Спектр ПМР (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6,37 д.д. (1H, CF<sub>2</sub>CFCIH,  $^2J_{H-F} = 54$  Гц,  $^3J_{F-F} = 5$  Гц); 7,22 – 7,45 м (10H, H<sub>аром</sub>); 11,92 с (1H, NH). Спектр ЯМР  $^{19}F$  (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: – 93,6 м (2F, SCF<sub>2</sub>); –150,4 м (1F, CFCIH). Знайдено: S, 8,72%; C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, вираховано: S, 8,69%.

7-Етоксиді-3-хлоро-2,2,3-трифторо-2,3-дигідробензо[4,5]імідазо[2,1-*b*]тіазол (7) та 6-етоксиді-3-хлоро-2,2,3-трифторо-2,3-дигідробензо[4,5]імідазо[2,1-*b*]тіазол (8)

До розчину 2,52 г (0.01 моль) сполуки (2) у 15 мл безводного диметилформаміду додавали 4 г (0,03 моль) свіжопросмаженого поташу. Реакційна суміш набувала синього кольору. Перемишуючи реакційну суміш при 50–60 $^{\circ}C$  протягом 80 хвилин через суспензію повільно барботували хлоротрифторетилен, що отримували з фреону-113 за методом [7], до закінчення поглинання газу. Колір реакційної суміші поступово змінювався на жовтий. Додавали 100 мл води. При цьому утворювалися кристали, які відфільтровували, сушили на повітрі та виділяли методом хроматографії на силікагелі марки Kieselgel-MN-60, елюент хлороформ-гексан 1:2.

7-Етоксиді-3-хлоро-2,2,3-трифторо-2,3-дигідробензо[4,5]імідазо[2,1-*b*]тіазол (7): вихід 0,64 г (20%),  $T_{пл} = 88-90^{\circ}C$ . Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1,45 т (3H, CH<sub>3</sub>), 4,07 кв (2H, CH<sub>2</sub>), 6,93 д.д. (1H, H<sub>аром</sub>); 7,03 д. (1H, H<sub>аром</sub>); 7,74 д. (1H, H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{19}F$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: –78,95 д (1F, CF<sub>2</sub>,  $^2J_{F-F} = 170$  Гц); –83,51 с (1F, CFCI), –108,55 д (1F, CF<sub>2</sub>,  $^2J_{F-F} = 170$  Гц). Мас-спектр (FAB)  $m/z$ : 309 ( $M^+$ , 100%), 310 ( $M^+ + 1$ , 30%), 311 ( $M^+ + 2$ , 40%). Знайдено: Cl, 11,68%; C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS, вираховано: Cl, 11,48%.

6-Етоксиді-3-хлоро-2,2,3-трифторо-2,3-дигідробензо[4,5]імідазо[2,1-*b*]тіазол (8): речовину в вільному стані не виділено. Охарактеризовано спектрально. Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 1,44 т (3H, CH<sub>3</sub>), 4,11 кв (2H, CH<sub>2</sub>), 6,93 д.д. (1H, H<sub>аром</sub>); 7,173 д. (1H, H<sub>аром</sub>); 7,44 д. (1H, H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{19}F$  (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: –79,55 д (1F, CF<sub>2</sub>,  $^2J_{F-F} = 170$  Гц); – 84,02 с (1F, CFCI), –107, 55 д (1F, CF<sub>2</sub>,  $^2J_{F-F} = 170$  Гц).

### **Висновки**

Таким чином, ми провели перші дослідження взаємодії гетероциклічних систем, що мають подвійний реакційний центр (меркаптоазолів) з трифторохлоретиленом. Отримано нові фторовмісні трициклічні системи.

### **ЛІТЕРАТУРА**

1. Becker J., Inventory of Industrial Fluoro-biochemicals, Eyrolles. – Paris, 1996.
2. Dayan F.E., Duke S.O., Weete J.D., Hancock G., Pesticides Science, 51. 1999. – p. 65–73.
3. Petko K.I., Yagupolskii L.M., J. Fluorine Chem., vol.106. – №2. 2001. – p. 211–214.
4. Петко К.И., Ягупольский Л.М., Толмачёв А.А., Ж.Ор.Х., 2002. – т. 38 №7. – с.1073–1077.
5. Петко К.И., Соколенко Т.М., Ягупольский Л.М., Ж.Ор.Х., 2005, т. 41. – №3. – с. 437–440.
6. Вацулик А.А. Химия мономеров, М.: – 1961.

Надійшла 16.12.2008