

А. Ф. Асланов, Н. И. Коротких, О. П. Швайка

СИНТЕЗ 1,3-ДИГЛИЦИДИЛИМИДАЗОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

Впервые получены 1,3-диглицидилимидаэзолевые соли, синтез которых осуществлен двумя путями: взаимодействием имидазола с эпихлоргидрином в присутствии перхлората натрия с последующим дегидрохлорированием продуктов реакции щелочами и кватернизацией 1-глицидилимидаэзолов эпихлоргидрином в присутствии солей сильных кислот.

В работах [1, 2] нами впервые получены стабильные глицидилазолевые и глицидилазиневые соли путем рециклизации оксиранового цикла эпихлоргидрина под действием азолов и азинов в присутствии перхлората натрия. Однако получение дифункциональных оксиранов содержащих солей оставалось проблематичным в связи с большей по сравнению с монофункциональными системами вероятностью олигомеризации, а также высокой чувствительностью получаемого N,N'-дизамещенного имидазолиевого кations к щелочным агентам.

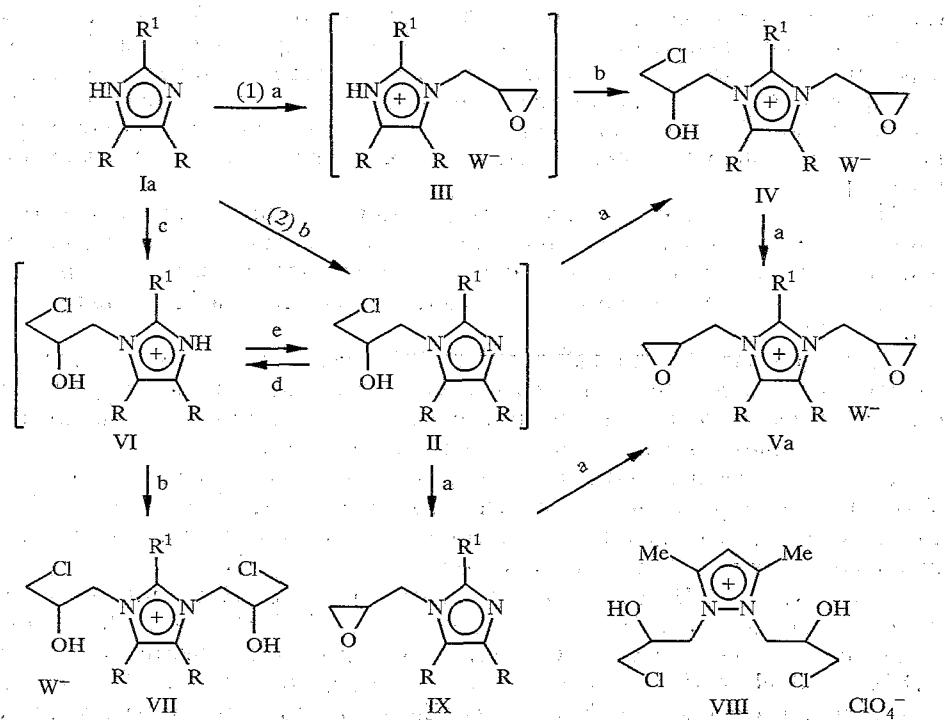
Ранее нами установлено, что при взаимодействии имидазола Ia с эпихлоргидрином в спиртовой среде образуется хлоргидриновое производное имидазола II, при дальнейшей выдержке превращающееся в ионные олигомеры [3]. Однако в присутствии перхлората натрия характер взаимодействия изменяется: вначале образуются гидроперхлораты 1-глицидилимидаэзолия III, которые далее присоединяют вторую молекулу эпихлоргидрина и дают смешанную глицидилхлоргидриновую соль IV (см. схему, путь 1). Последняя не выделяется в кристаллическом виде, но ее образование подтверждается анализом смелообразного продукта реакции на содержание эпоксидных групп (СЭГ) и содержание легкогидролизуемого хлора.

Образование промежуточной имидазолиевой соли IV может протекать и другим путем — через хлоргидриновое производное II с последующей его кватернизацией эпихлоргидрином в присутствии перхлората натрия. Роль последнего состоит в выведении из сферы реакции (в виде осаждающегося из эпихлоргидрина хлорида натрия) нуклеофильного хлорид-иона, способного в растворе зарождать цепь полимеризации оксирановых циклов, а также в стабилизации конечной глицидилимидаэзолиевой соли Va.

Присоединение эпихлоргидрина к солям типа III аналогично описанной в работе [4] реакции гидроперхлоратов пиридинов, а также приведенному здесь превращению под действием эпихлоргидрина гидроперхлоратов 2-метилбензимидазола Iг · HClO₄ и 3,5-диметилпиразола в бисхлоргидриновые соли VII, VIII и, видимо, является характерным для гидросолей азаароматических циклов. Синтез соединения VII протекает, очевидно, также через промежуточный гидроперхлорат VI.

Действие на интермедиат IV эквимолярных количеств щелочей позволяет получить диглицидилимидаэзолиевую соль Va в виде бесцветного кристаллического вещества, весьма стабильного при хранении (срок хранения без существенного изменения СЭГ (Δ СЭГ/СЭГ $\leq 10\%$) — не менее 1 года), кристаллизующегося из полярных растворителей (спиртов без заметного раскрытия эпоксидных групп).

Для получения ароматических замещенных имидазолиевых солей Vb, в оказался эффективным путь 2 (см. схему), основанный на кватернизации эпихлоргидрином 1-глицидилимидаэзолов IXa,b, описанных ранее [5], в присутствии перхлората натрия. Реакция протекает исключительно легко,



Реагенты: а — эпихлоргидрин, NaClO_4 ; б — эпихлоргидрин;

с — 1. HClO_4 , 2. эпихлоргидрин; д — HClO_4 ; е — NaOH .

I, Va $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$; I, VIb, IXa $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$; I, Vb, IXb $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$;
I_a, VII R, R' = $(\text{CH} = \text{CH})_2$, $\text{R}' = \text{Me}$; Va, б, VII W = ClO_4 ; Vb W = ClO_4 , BF_4

даже при комнатной температуре (IXб) или при умеренном нагревании (50...60 °C, Xa). Соль Vб выделяется в кристаллическом виде, Vb — в виде бесцветного люминесцирующего маслообразного продукта с СЭГ, близким к расчетному.

Обмен анионов в полученных солях можно проводить по методу [2], описанному для глицидилазиневых солей, с помощью калиевых солей неорганических и органических кислот в метаноле или в воде. Недостатком указанного подхода, однако, является то, что в этом случае требуется хорошая растворимость обеих солей в указанных растворителях и выпадение в осадок одного из продуктов обмена, что не всегда достижимо. Кроме того, выделение оксирансодержащих солей из воды не всегда целесообразно из-за гидролиза трёхчленных циклов.

Учитывая простоту и легкость протекания кватернизации глицидилимидазола IXб, мы попытались получить соли со слабонуклеофильными противоионами (BF_4 , ClO_4) с помощью реакции в двухфазной системе эпихлоргидрин — водный раствор неорганической соли. Так, при взаимодействии 1-глицидилимидазола IXб с эпихлоргидрином в присутствии насыщенного раствора тетрафторбората натрия из органической фазы выделяется соль Vb (W = BF_4) в виде бесцветного люминесцирующего маслообразного продукта с высоким, близким к расчетному, значением СЭГ. Аналогично получается и перхлорат Vb (W = ClO_4). Очевидно, что двухфазный вариант метода может быть распространен на синтез глицидилимидазолиевых солей с другими противоионами; однако более сильные нуклеофильные, а также протоносодержащие анионы (Cl^- , CH_3COO^- , H_2PO_4^- и др.) неиндифферентны к эпоксидным группам и в этом случае получить чистые соли нам не удалось.

Интересно, что соли V_b ($W = BF_4, ClO_4$), особенно тетрафторборат, легко самоотверждаются при нагревании (100...130 °C) в течение 0,5...1 ч, образуя люминофорные полимеры. Это свойство не характерно для соли V_b , что, вероятно, связано с отсутствием в ее структуре достаточно кислого мезопротона C^2H , способного при нагревании отщепляться с образованием соответственно борофтористоводородной или хлорной кислот и соответствующего гетероароматического карбена, катализически отверждающих мономер V_b .

Попытка проведения аналогичной реакции эпихлоргидрина с азинами (пиридинами, акридином) в двухфазной системе приводит к гидролизу эпоксидных групп и образованию N -(2,3-дигидроксипропил)азиниевых солей, в отличие от гладко протекающего превращения в безводной среде согласно [2].

Таким образом, нами разработаны два новых подхода к синтезу не известных ранее диглицидилимидаэзолиевых солей, основанных на реакции соответствующих N -незамещенных имидазолов и N -глицидилимидаэзолов с эпихлоргидрином в присутствии анионов сильных кислот.

Состав и строение полученных диоксиранов V_a —в и хлоргидринов VII , $VIII$ подтверждены данными элементного анализа (табл. 1), ИК и ПМР спектроскопии, измерения содержания эпоксидных групп (табл. 2), индивидуальность — методом тонкослойной хроматографии.

В спектрах ПМР солей V_a —в наблюдаются сигналы циклических протонов CH_2O в виде двух мультиплетов (δ 2,47...2,51, 2,65...2,82 м. д.), мультиплеты протонов CHO (δ 3,25...3,36 м. д.), ациклических протонов CH_2N (δ 3,89...4,45 м. д.) и сигналы, специфические для каждого из гетероциклических ядер (CH им., Ar). Сигналы протонов хлоргидриновых групп солей VII и $VIII$ проявляются в области δ 3,47...3,78 (CH_2Cl), 3,84...4,08 (CHO), 4,19...4,58 (CH_2N), 5,11...5,37 м. д. (OH).

В ИК спектрах соединений V_a —в наиболее характеристичны полосы поглощения групп $C=O$ в области 865...980 cm^{-1} и групп CH_2 оксирановых циклов в области ν 3030...3120 cm^{-1} , для солей V_a —в и $VIII$ — полосы циклических групп CH имидазольного и пиразольного циклов (ν 3115...3170 cm^{-1}), для хлоргидриновых солей VII , $VIII$ — полосы поглощения групп OH (ν 3165...3510 cm^{-1}), групп $C=N^+$ (ν 1530...1568 cm^{-1}) и $C-Cl$ (ν 650...660 cm^{-1}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР снимали на спектрометре Gemini 200 (200 МГц) фирмы Varian в $CDCl_3-D_6$, ИК спектры — на приборе UR-20, щелевая программа 4, скорость регистрации 160 $cm^{-1}/мин$. Содержание эпоксидных групп определяли путем обработки образцов оксиранов раствором хлористого водорода в ацетоне с последующим обратным аргентометрическим титрованием избытка кислоты согласно ГОСТ 12497-78. Индивидуальность веществ оценивали методом тонкослойной хроматографии на силикагеле Silufol, элюент смесь хлороформ—метанол, 10 : 1.

1,3-Диглицидилимидаэзолия перхлорат (V_a). Перемешивают 6,8 г (0,1 моль) имидазола I_a и 15 г (0,122 моль) безводного перхлората натрия при комнатной температуре в 78 мл (1 моль) эпихлоргидрина 1 ч, затем при перемешивании в течение 3 ч порциями добавляют 4 г (0,1 моль) едкого натра. Через 1 ч осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме. Остаточный смолообразный продукт растворяют в ацетоне (70...100 мл) и барботируют углекислый газ для удаления возможного остатка едкого натра. Выпавший осадок отфильтровывают и ацетон отгоняют в вакууме. Остаток заливают 10 мл сухого метанола и оставляют для кристаллизации на 5...10 суток. Образовавшиеся кристаллы отжимают на фильтре, промывают холодным метанолом (10 мл, 0 °C) и перекристаллизовывают.

Общая методика получения 1,3-диглицидилимидаэзолиевых солей V_b, b в безводной среде. Смесь 10 ммоль имидазола I_b, b , 0,44 г (11 ммоль) едкого натра, 2 мл метанола и 7,8 мл (0,1 моль) эпихлоргидрина перемешивают при комнатной температуре 2...3 ч до завершения превращения имидазола (контроль ТСХ). Затем к смеси добавляют 1,83 г (15 ммоль) безводного перхлората натрия, перемешивают смесь 1 ч, затем оставляют при 20 °C на 7 суток (I_b) или нагревают 7...8 ч

Таблица 1

Основные константы и данные элементного анализа диглицидилиминидазолиевых солей Va—в и бис(2-гидрокси-3-хлорпропил)азолиевых солей VII, VIII

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %					$T_{ДЛ}^*$, °C	Выход, %
		C	H	Cl	N	СЭГ		
Va	$C_9H_{13}ClN_2O_6$	38,8 38,5	4,6 4,6	12,8 12,7	10,4 10,0	30,3 30,7	84...86	70
Vb	$C_{27}H_{25}ClN_2O_6$	63,6 63,7	5,0 4,9	7,2 7,0	5,7 5,5	16,5 16,9	248...250	68
Vb	$C_{21}H_{21}ClN_2O_6$	58,4 58,3	4,7 4,9	8,0 8,2	6,5 6,5	19,4 19,9	Смоловообразный продукт	95
VII	$C_{14}H_{19}Cl_3N_2O_6$	40,4 40,1	4,6 4,5	25,0 25,4	7,0 6,7	—	118...120	74
VIII	$C_{11}H_{19}Cl_3N_2O_6$	34,6 34,6	5,1 5,0	27,7 27,9	7,5 7,3	—	134...137	77

* Растворитель для кристаллизации (кроме соединения Vb) — метанол.

Таблица 2

Спектральные характеристики диглицидилиминидазолиевых солей Va—в и бис(2-гидрокси-3-хлорпропил)азолиевых солей VII, VIII

Соединение	Спектры ПМР, δ , м. д.*	ИК спектры, ν , см^{-1}
Va	2,47 (2H, м), 2,65 (2H, м, CH_2O), 3,25 (2H, м, CHO), 3,95...4,45 (4H, м, CH_2N), 7,15 (1H, с, C_4HN), 8,45 (1H, с, C_2HN)	3170 ср. (CH им.), 3120 ср. (CH_2 окс.), 1575 ср. ($\text{C}=\text{C}$ им.), 1100 с (ClO_4^-), 980 ср., 915 ср. ($\text{C}-\text{O}$ окс.)
Vb	2,49 (2H, м), 2,82 (2H, м, CH_2O), 3,28 (2H, м, CHO), 3,89 (2H, м), 4,20 (2H, м, CH_2N), 7,43 (5H, м), 7,71 (5H, м), 7,84 (5H, м, CH аром.)	3070 сл., 3030 сл. (CH аром., CH_2 окс.), 1590 сл., 1490 ср. ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1080 с (ClO_4^-), 970 ср., 923 ср., 865 ср. ($\text{C}-\text{O}$ окс.)
Vb	2,51 (2H, м), 2,76 (2H, м, CH_2O), 3,36 (2H, м, CHO), 4,29 (4H, м, CH_2N)	3140 сл. (CH им.), 3035 сл. (CH_2O , CH аром.), 1105 с (ClO_4^-), 975 сл., 920 сл. ($\text{C}-\text{O}$ окс.)
VII	2,60 (3H, с CH_3), 3,47 (4H, м, CH_2Cl), 3,84 (2H, м, CHO), 4,19 (4H, м, CH_2N), 5,37 (1H, с, OH), 7,26 (2H, м), 7,59 (2H, м, CH аром.)	3470 с, 3200 сл. (OH), 1615 сл. ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1530 с ($\text{C}=\text{N}^+$), 650 с ($\text{C}-\text{Cl}$)
VIII	2,48 (3H, с, CH_3), 3,78 (4H, м, CH_2Cl), 4,08 (2H, м, CHO), 4,58 (4H, м, CH_2N), 5,11 (1H, с, CHC), 6,63 (2H, с, OH)	3510 ср., 3165 сл. (OH), 3115 сл. (CH пир.), 1568 ср. ($\text{C}=\text{N}^+$), 660 с ($\text{C}-\text{Cl}$)

* Спектры ПМР соединений Va, б, VII, VIII сняты в ДМСО-D₆, соединения Vb — в хлороформе.

при 50 °C (Iб) до завершения превращения промежуточных 1-глицидилиминидазолов IXa, б. Осадок хлорида натрия отфильтровывают, а маточный раствор упаривают в вакууме. Соль Vb кристаллизуется при растирании с 5...10 мл метанола, Vb выделяется в виде бесцветного люминесцирующего вязкого смоловообразного продукта.

Общая методика получения 1,3-диглицидилиминидазолиевых солей Vb, в в двухфазном варианте. К раствору 10 ммоль 1-глицидилиминидазола IXb, в в 7,8 мл (0,1 моль) эпихлоргидрина добавляют 20 ммоль перхлората или тетрафторбората натрия и 0,2...0,3 мл воды. Смесь интенсив-

но перемешивают 1 ч, затем оставляют на 7 суток при комнатной температуре (IXa) или нагревают при 50...60 °C 2...3 ч (IXb). Органический слой отделяют от дисперсии неорганических солей в воде, промывают 2...3 мл воды, сушат безводным сульфатом натрия и упаривают в вакууме. В остатке получают диглицидилимидазолиевые соли Vb,в: перхлорат Vb (W = ClO₄) или тетрафторборат (W = BF₄) в виде бесцветных люминесцирующих вязких смолообразных продуктов, перхлорат Vb — в кристаллическом виде.

Общая методика получения N,N'-бисхлоргидриновых солей VII, VIII. К суспензии 10 ммоль соответствующего азола в 2 мл изопропилового спирта при комнатной температуре и перемешивании добавляют 0,83 мл (10 ммоль) 70% хлорной кислоты, затем 2,36 мл (30 ммоль) эпихлоргидрина, перемешивание продолжают 1 ч и оставляют на 2...3 суток в тех же условиях. Затем реакционную смесь кипятят 2...3 мин и охлаждают. Полученный осадок отфильтровывают, промывают эфиром, сушат и перекристаллизовывают.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда Дж. Сороса (грант U 98000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швайка О. П., Коротких Н. И., Асланов А. Ф. // ДАН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 5. — С. 46.
2. Асланов А. Ф., Коротких Н. И., Швайка О. П. // ДАН Украины. Сер. хим. — 1992. — № 4. — С. 92.
3. Коротких Н. И., Асланов А. Ф., Швайка О. П. // Тез. докл. Всесоюз. совещания «Механизмы реакций нуклеофильного замещения и присоединения». — Донецк, 1991. — С. 212.
4. Швайка О. П., Гаркуша-Божко В. С. // ХГС. — 1990. — № 4. — С. 507.

Институт физико-органической химии
и углехимии НАН Украины,
Донецк 340114

Поступило в редакцию 31.05.96