

УДК 547.539.12

В. М. ВОРОБЕЙ, К. І. ПЕТКО, А. О. ГРИГОРЕНКО, Г. Г. КУРИШКО, Г. В. ТАРАСЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЙ ПОЛІФТОРАЛКІЛУВАННЯ ТА БРОМУВАННЯ
АЗОЛІВ ФРЕОНОМ –114 Б2**

У статті досліджено взаємодію натрієвих похідних бензімідазолу та індолу з фреоном-114Б2. Було отримано та розділено суміш продуктів пергалоектилювання та одночасного пергалоектилювання та бромовання. Показано, що галоген у другому положенні бензімідазольного ядра є дуже чутливим до нуклеофілів

Ключові слова: азол, бензімідазол, реакції алкілювання, бромовання.

Фреони, які ще нещодавно широко використовувалися як розчинники, носії, холодоагенти, засоби для гасіння пожеж, зараз заборонені для використання Монреальським протоколом (1989), оскільки вони становлять серйозну небезпеку для озонового шару Землі. Але в теперішній час існує проблема утилізації великих кількостей вироблених світовою промисловістю фреонів. Тому задача їх хімічної переробки замість простого знищення й утилізації є досить актуальною.

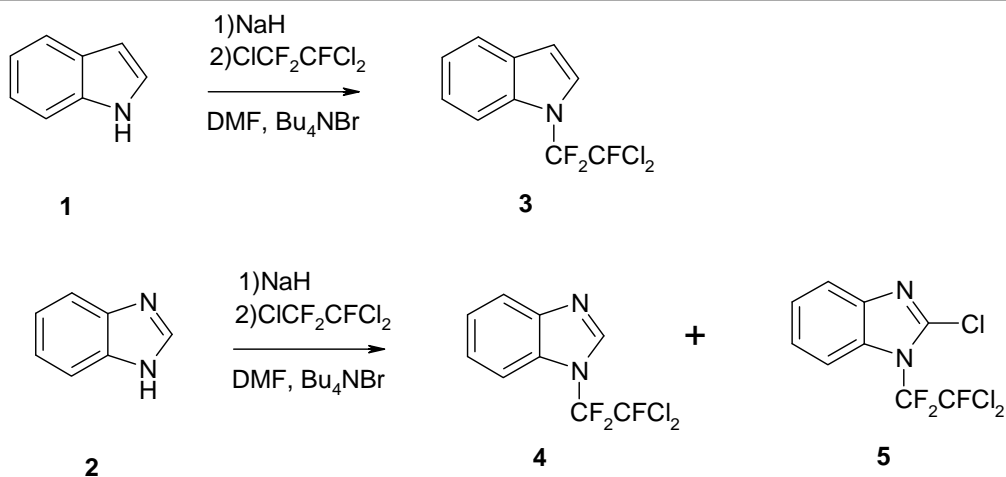
Постановка завдання

Раніше [1, 2] було показано, що фреони-112Б2 та 113 можуть реагувати з азолами з утворенням 1-пергалоектильних похідних. З іншого боку, ці фреони, що мають у своїй молекулі позитиваний галоген, можуть бути галогенуючими агентами [3]. При дослідженні взаємодії фреонів-114Б2 та 113 з деякими похідними імідазолу були в якості домішок виділені продукти одночасного бромовання або хлорування імідазольного кільця [4]. Продовжуючи дослідження в цій області ми вирішили з'ясувати можливість одночасного бромовання ядра в реакціях пергалоектилювання на інших об'єктах. Нами було обрано для вивчення реакційної здатності з 1, 2-тетрафторетаном азоли – індол (1) та бензімідазол (2), які широко використовуються при синтезі біологічно-активних сполук.

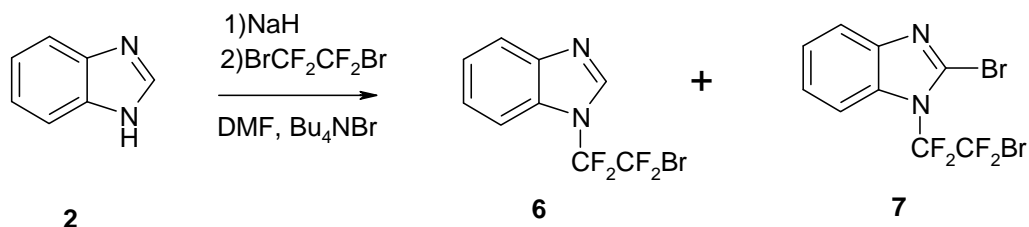
Результати та їх обговорення

Ми вивчали взаємодію натрієвих солей індолу та бензімідазолу з фреонами у розчині безводного диметилформаміду. При дослідженні реакції індолу з фреоном -113, який має позитиваний атом хлору, не було виявлено продуктів хлорування ядра, а тільки 1,1-дихлоротрифторіндол (3), навіть при використанні двократного надлишку гідриду натрію та трикратному надлишку фреону-113. На відміну від аналогічних реакцій індолу з дейодтетрафторетаном з активним йодом, при якому виділялося близько 40% йодованого по ядру індолу [3]. У випадку бензімідазолу в реакції з фреоном 113 поряд з 1, 1-дихлоротрифторобензімідазолом (4), який було виділено, 4% хлорованого по ядру продукту (5) було зафіксовано спектрально. Наявність більш міцного зв'язку С–Сl порівняно з С–I призводить до значного зменшення активності щодо реакцій галогенування. З іншого боку, наявність у бензімідазольному ядрі більш кислого протона в положенні 2 полегшує реакції галогенування по цьому положенню. Тому нами було вирішено з'ясувати можливість отримання продуктів одночасного бромовання по ядру саме на прикладі бензімідазолу.

При проходженні реакції бензімідазол–натрію з фреоном 114Б2, що має позитиваний атом Броду, при температурі 25–50⁰С було отримано 70 % алкілованого по атому Нітрогену продукту (6) та дуже незначну кількість (менше 3%) продукту одночасного бромовання по ядру (7), що були зафіксовані



спектрами ЯМР. Раніше вважалося, що при проведенні даної реакції з фреоном-114Б2 утворюється чистий продукт алкілювання (6).

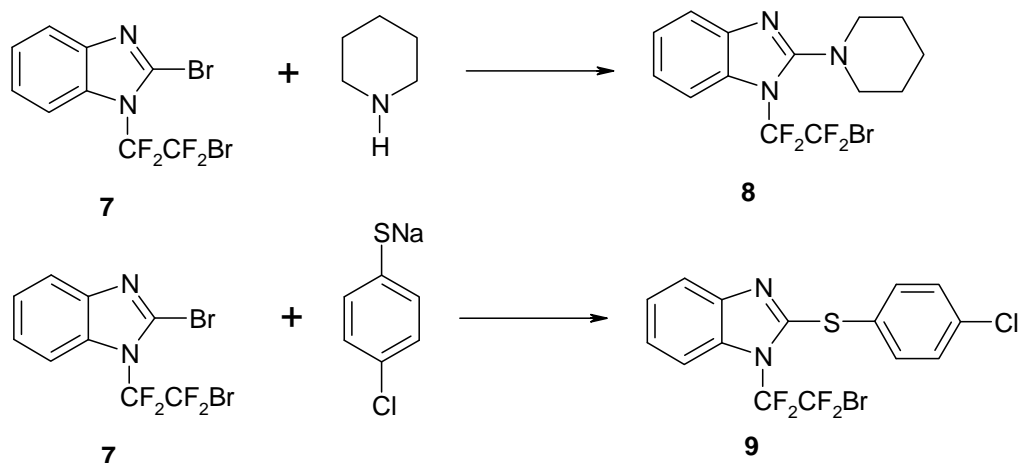


Коли ми провели реакцію з метою досягнення максимального виходу продуктів одночасного бромовання по ядру, тобто при температурі 60-70°, двократному надлишку гідриду натрію та трикратному надлишку фреону -114Б2, було отримано 65% бромованого похідного (7). Ми провели дослідження щодо можливостей функціоналізації цієї молекули. Було цікаво дослідити вплив фторованої групи на швидкість реакції нуклеофільного заміщення. Було встановлено, що наявність фторованої групи значно підвищує швидкість реакцій нуклеофільного заміщення у бромованому похідному бензімідазолу. Відомо, що галоген у положенні 2 бензімідазолу може бути заміщений нуклеофільними частками, але ця реакція, як правило, вимагає відносно жорстких умов та тривалого часу. З іншого боку, реакції сполуки (6) з піперидином і *n*-хлоротіофенолятом натрію пройшли дуже швидко – при 60⁰С у випадку піперидину та при кімнатній температурі у випадку похідного тіофеноляту. Час проходження реакцій був не більше 30 хвилин. В результаті отримано нові сполуки – продукти нуклеофільного заміщення (8) та (9) з виходами біля 80%.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ¹H та ЯМР ¹⁹F реєструвалися на приборі «Varian VXR-300» (робоча частота 300 МГц, внутрішні стандарти – ТМС та трихлорофторметан у дейтерохлороформі). Сполуки (3 – 6) були описані раніше.

До суспензії 2,0 г (0,04 моль) 50% натрію гідриду у безводному ДМФ (20 мл) додавали розчин 2,36 г (0,02 моль) бензімідазолу в 40 мл ДМФ та перемішували протягом 1 години при температурі 25– 30⁰С до закінчення виділення водню. Потім нагрівали до 60⁰С, додавали 16,0 г (0,06 моль) фреону – 114Б2. Спостерігається бурне проходження реакції та саморозігрів реакційної маси до 70–80⁰С. Після завершення реакції, охолодження реакційної маси до кімнатної температури, додавали 200 мл води та

*1-Бромтетрафторетил-2-бromo-бензімідазол (7)*

проводили екстракцію продукту гексаном (3x50 мл). Органічний екстракт промивали 100 мл води, відділяли органічний шар та гексан відганяли у вакуумі. Після того залишок розділяли колонковою хроматографією. Елюент гексан – хлористий метилен 1:1. Відділяли більш рухливий продукт з $R_f = 0,45$ та переганяли у вакуумі. Після перегонки продукт повністю переходить у твердий стан. Вихід 65%. Т. кип. 128-130⁰С (0,5 мм.рт. ст.). Т. пл. 62⁰С. Знайдено, % Br 42,19. $C_9H_4Br_2F_4N_2$. Обчислено, % Br 42,51. Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.17м. (1H, $H_{аром}$); 7.44.м. (1H, $H_{аром}$); 7.62.м. (1H, $H_{аром}$); 7.88.м. (1H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ¹⁹F ($CDCl_3$), δ , м.д.: -66.55 с (2F, CF_2); -92.02 с (2F, CF_2).

Менш рухливий продукт з $R_f = 0,3$ є 1-бромтетрафторетилбензімідазол (6), константи співпадають з описаними у роботі [1].

1-Бромтетрафторетил-2-піперидино-бензімідазол (8)

Нагрівали розчин 1,0 г (0,003 моль) сполуки (7) та 1 мл піперидину у 10 мл диметилформаміду при 60⁰С впродовж 30 хвилин. Додавали 50 мл води, продукт, що утворився, відфільтровували та кристалізували з гексану. Вихід 80%. Т. пл. 58–60⁰С. Знайдено, % Br 21,12. $C_{14}H_{14}BrF_4N_3$. Обчислено, % Br 21,02. Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.64–1.84 м (6H, CH_2); 3.10-3.20 (4H, CH_2); 7.22 м. (1H, $H_{аром}$); 7.34 м. (1H, $H_{аром}$); 7.46 м. (1H, $H_{аром}$); 7.57.м. (1H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ¹⁹F ($CDCl_3$), δ , м.д.: -66.55 с (2F, CF_2); -93.21 с (2F, CF_2).

1-Бромтетрафторетил-2-(4-хлорофеніл)-бензімідазол (9)

До розчину 1,0 г (0,03 моль) сполуки (7) у 10 мл безводного тетрагідрофурану (ТГФ) додавали при кімнатній температурі розчин 0,033 моль *n*-хлортіофеноляту натрію, що одержали з 0,48 г *n*-хлортіофенолу та 0,08 г металічного натрію у 10 мл безводного ТГФ. Через 3–4 хвилини помітно випадіння осаду натрію хлориду. Розчин залишають на 30 хвилин, розчинник випаровують, залишок кристалізують з етилового спирту. Знайдено, % Br 20,12. $C_{15}H_8BrClF_4N_2$. Обчислено, % Br 19,60. Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.22 м. (2H, $H_{аром}$); 7.40.м. (3H, $H_{аром}$); 7.46 м. (1H, $H_{аром}$); 7.62.м. (3H, $H_{аром}$). Спектр ЯМР ¹⁹F ($CDCl_3$), δ , м.д.: -66.76 с (2F, CF_2); -92.94с (2F, CF_2).

Висновки

Таким чином, в результаті досліджень реакцій фреону 114Б2 з бензімідазолом, що були нами проведені, знайдені умови проведення реакцій за двома реакційними центрами – пергалоалкілування по атому Нітрогену та одночасного бромовання по ядру.

Отримано високі виходи нових фторовмісних гетероциклічних сполук та показано, що атом галогену у положенні 2 кільця в таких сполуках значно більш рухливий ніж у нефторованих аналогах.

Список використаної літератури

1. L.M. Yagupolskii, K.I. Petko, A.V. Bezdudnii, T.M. Sokolenko. // J. Fluorine Chem., 2005, vol.126 №9–10, p.1342–1346.
2. K.I. Petko, L.M. Yagupolskii, // Synthetic Communications, 2006, vol. 36 № 14, p. 1967–1972.
3. L.M. Yagupolskii, K.I. Petko, S.Y. Kot // J. Fluorine Chem., 2008, vol.129 №4, p. 301–306
4. К.И. Петко, Ю.П. Кохановский, Л.М. Ягупольский // Ж.Ор.Х., т.46 №6, стр 906–912.

Стаття надійшла до редакції 26.06.2012

Исследование реакций полифторалкилирования и бромирования азолов фреоном-114 B2

Воробей В.Н., Петко К.И., Григоренко А.А., Курьшко Г.Г., Тарасенко А.В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Исследовано взаимодействие натриевых производных бензимидазола и индола с фреоном–114B2. Получена и разделена смесь продуктов пергалоектилирования и одновременно пергалоектилирования и бромирования. Показано, что галоген во втором положении бензимидазольного ядра очень чувствительный к действию нуклеофилов.

Ключевые слова: азолов, бензимидазол, реакции алкилирования, бромирование.

The investigation of polyfluoroalkylation and bromination reactions of azoles with freon-114 B2

Vorobey V., Petko K., Grigorenko A., Kuryshko H., Tarasenko A.

Kyiv National University of Technologies and Design

The reactions of sodium derivatives of benzimidazole and indole with Freon-114B2 were investigated. The mixtures of N-perhaloalkylated and simultaneous ring-halogenated products were separated. It was shown that halogen in 2 position of the ring is highly sensitive to nucleophiles.

Keywords: asolo, benzimidazole, alkylation reaction, bromination.