

文章编号: 1000-5862(2012)03-0304-03

一个新颖结构四核咪唑盐的合成及表征

赵三虎, 康 锦, 康晶燕, 杜宇婷, 赵小妮, 王倩倩

(忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000)

摘要: 发展了一个新颖结构的四核咪唑盐的合成方法. 以季戊四醇为原料, 通过 3 步有机反应合成了正四面体结构的、分子内包含 4 个咪唑环的四核咪唑溴化盐, 在超声辅助反应条件下, 目标化合物的产率得到了一定的改善, 同时反应时间大为缩短. 所得产品结构经 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 光谱以及元素分析所确认.

关键词: 合成; 正四面体; 咪唑; 季戊四醇

中图分类号: O 626.23

文献标志码: A

0 引言

离子液体是一类低熔点的非分子离子溶剂. 1982 年, J. S. Wilkes 等^[1]合成了 1-烷基-3-甲基咪唑氯铝酸盐室温离子液体, 开始了离子液体在有机合成领域中的应用. 10 年后, 随着 J. S. Wilkes 等^[2]合成第 1 个对水和空气都稳定的离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐以来, 大量含有不同体积阳离子和阴离子的离子液体不断被合成. 在过去的几年里, 在可持续发展和绿色化学需求的刺激下, 离子液体因其热稳定性、不可燃性、低蒸汽压以及对有机、无机化合物的溶解可调控等优异特性, 引起科研工作者的广泛关注, 离子液体的应用和研究急剧扩展^[3-4].

离子液体又称为“可设计的离子盐”, 可以通过改变阴、阳离子大小, 烷基链长短而改变离子液体的极性、溶解性和酸碱度. 常见的离子液体是包含 1 个咪唑环或吡啶环的单核离子液体, 最近有研究报导双核离子液体的合成^[5-6], 但对于三核、甚至四核离子液体或离子盐的合成还鲜有文献报道. 出于对离子液体合成和应用研究兴趣的继续^[7-8], 本文以季戊四醇为原料, 经过卤代、亲核取代等有机反应, 将季戊四醇的正四面体骨架引入目标分子, 得到了 1 个结构新颖的咪唑离子盐(见图 1), 并用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 光谱以及元素分析等方法对产物的结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

所用溶剂和试剂在使用前均经过纯化和干燥处理. 熔点用 WRS-1B 数字熔点测定仪测定, 超声波用 KQ-400KDE 高功率数控超声波清洗器; ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱用 Bruker 500 MHz 核磁共振仪(^1H NMR 500 MHz; ^{13}C NMR, 125 MHz), 以 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 作样品溶剂; 元素分析用 Euro EA3000 元素分析仪测定. 季戊四醇、咪唑、溴乙烷、氯化亚砷等都为天津市福晨化学试剂厂产品.

1.2 季戊四氯(I)的合成

将 8.16 g(0.060 0 mol)季戊四醇、20.0 mL 二氯甲烷和 19.4 mL(0.300 0 mol)吡啶加入 100 mL 双颈圆底烧瓶中, 在磁力搅拌下用恒压滴液漏斗滴加 30.6 mL(0.420 0 mol)氯化亚砷. 滴加完毕后, 在室温下反应 1 h; 缓慢升温, 在回流温度下反应 24 h. 反应结束后, 旋蒸除去二氯甲烷和剩余氯化亚砷, 缓慢加入 60 mL 冰水, 产生大量白色沉淀, 抽滤, 将滤饼用蒸馏水洗涤多次, 干燥, 得白色粉末状产品 11.86 g, 产率 94%, 熔点 $95.1\sim 95.3\text{ }^\circ\text{C}$ (文献值^[9]为 $95.1\sim 95.6\text{ }^\circ\text{C}$). IR(KBr), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2 962.5, 1 434.9, 1 307.6, 1 230.5, 856.8, 786.9, 702.0; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3), δ : 3.66(s, 8H).

1.3 季戊四咪唑(II)的合成

将 6.44 g(0.280 0 mol)金属钠切成薄片, 快速加入一盛有 50 mL 无水乙醇的 100 mL 双颈圆底烧瓶中,

收稿日期: 2011-11-01

基金项目: 山西省高校科技开发(2010124), 山西省高等学校大学生创新创业训练([2011-11]2011332)和忻州师范学院院级基金([2011]52)资助项目.

作者简介: 赵三虎(1969-), 男, 山西大同人, 副教授, 主要从事有机合成研究.

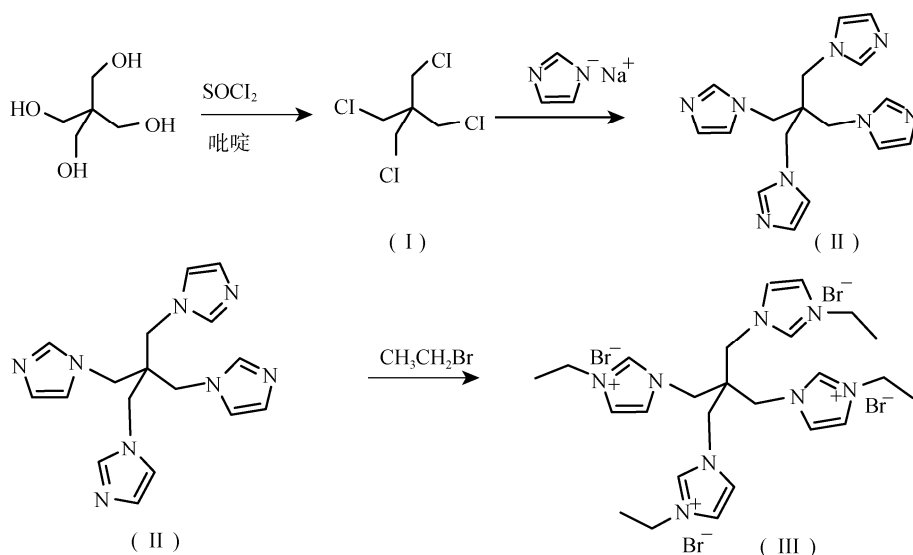


图1 四核咪唑盐的合成路线

磁力搅拌下微微回流反应。待金属钠反应完全时,向乙醇钠溶液中加入 16.32 g(0.240 0 mol)咪唑,回流反应 8 h。然后加入 12.54 g(0.060 0 mol)季戊四氯,80 °C 下反应 30 h。反应完毕后,冷却至室温,向反应体系中加入 50 mL 水,用 60 mL 乙醚分 2 次萃取,将萃取液旋蒸除去乙醚,得浅黄色粉末状固体季戊四咪唑[**I**] 7.71 g,产率 38.2%,熔点为 66.4~67.3 °C。IR(KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 109.0, 2 962.5, 2 923.9, 2 850.6, 1 508.2, 1 438.8, 1 303.8, 1 280.6, 1 107.1, 1 076.2, 864.1, 690.5。

1.4 1,3-二(3-乙基-1-咪唑)-2,2-二(3-乙基-1-咪唑-亚甲基)丙烷溴化物(III)的合成

将 2.52 g(0.007 5 mol)季戊四咪唑[**I**]和 3.4 mL(0.045 0 mol)溴乙烷依次加入盛有 10 mL 甲苯的 50 mL 单颈圆底烧瓶中,装上带有干燥管的回流冷凝管,将反应瓶置于超声清洗仪中,在 40 °C(通过加水控制水温)、功率 400 W、频率 40 Hz 下超声辐射反应 3 h。反应结束后冷却反应混合物至室温,有沉淀析出,抽滤,滤饼用 20 mL 乙酸乙酯洗涤 2 次,真空干燥,得白色粉状固体 2.49 g,产率为 43%,熔点为 157.2~158.1 °C。 ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 9.19(s, 4H), 7.86(s, 4H), 7.67(s, 4H), 4.43(s, 8H), 4.22~4.17(t, $J=11$ Hz, 8H), 1.39~1.37(t, $J=11$ Hz, 12H); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz): 136.60, 123.25, 121.79, 49.13, 44.20, 27.20, 14.45; IR(KBr), $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 429.2, 3 132.2, 3 047.3, 2 989.2, 2 862.2, 1 631.7, 1 566.1, 1 446.5, 1 384.8, 1 307.6, 856.3, 744.5, 659.6。元素分析, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Br}_4\text{N}_8$, 实测值(计算值) / %: C, 38.91(38.88); H, 5.26(5.22); N, 14.49(14.51)。

2 结果与讨论

在季戊四氯的合成中,借鉴文献[10]报道的羟

基卤化方法,以二氯甲烷作反应溶剂,以过量氯化亚砷作氯化试剂。结果发现,即使反应时间很长(20 h),所得产物通过红外光谱检测,产物中总有羟基未被氯代。为了使反应更好地进行,在反应体系中加入有机碱吡啶,通过吸收反应生成的氯化氢气体以使反应向正方向进行。实验结果表明,吡啶在该反应中起到非常关键的作用,在吡啶作用下,季戊四醇中的 4 个羟基全部被氯代。但过量吡啶的加入会影响产品的颜色和纯度。通过对反应原料摩尔比的优化,最后得出,当 $n(\text{季戊四醇}):n(\text{吡啶})=1:5$, $n(\text{季戊四醇}):n(\text{氯化亚砷})=1:7$ 时,可取得最佳反应结果,产品产率可达 94%。通过原料季戊四醇与优化反应条件下得到的产品季戊四氯的红外谱图(见图 2)对比,可见在 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 以上季戊四醇的醇羟基包状吸收峰在季戊四氯的红外光谱中未出现,表明季戊四醇全部转化成了氯代产物。

在第 2 步合成季戊四咪唑的反应中,乙醇钠的制备是关键,所用无水乙醇必须纯化,否则会有颜色很深的一些副产物生成。在咪唑钠盐与季戊四氯的亲核取代反应中,为了提高反应产率,曾尝试于反应中加入催化剂碘化钾,但未见产率有明显的改善。

在季戊四咪唑烷基化反应中,使用传统加热方法,回流反应 20 h 后,所得产品收率仅 11.4%,在超声辅助下,反应 3 h,就可以较高的产率(43.0%)得到目标化合物。可见超声辅助可以促进该反应的进行,不仅产品收率得到一定的改善,而且反应时间大为缩短。目标产物四核咪唑盐极易吸水,暴露在空气中会很快潮解,因此,在红外光谱图中 $3\,429.2\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰应为水的吸收峰。

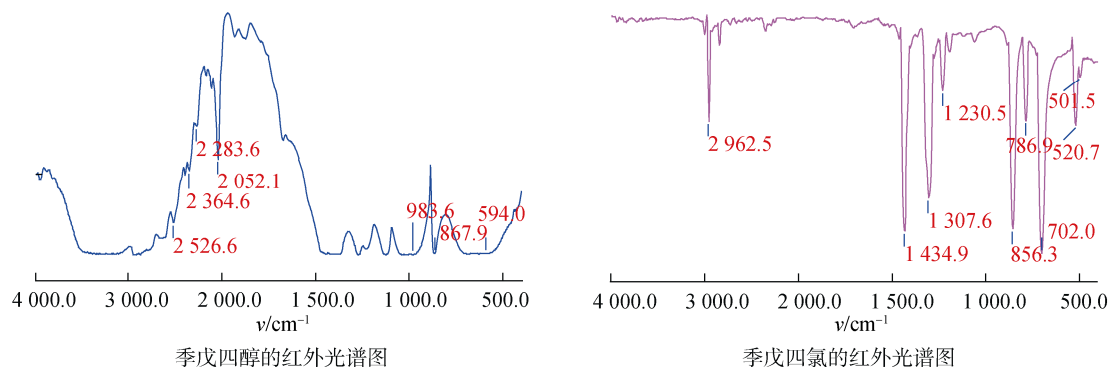


图2 季戊四醇与季戊四氯的红外光谱图

3 结论

烷基咪唑盐在有机合成中有着重要的应用。本文采用季戊四醇为起始原料, 经过卤化、亲核取代等反应以及超声辅助等手段, 将季戊四醇正四面体骨架引入目标分子中, 以较高的产率得到了 1 个正四面体结构的含有 4 个咪唑环的四核咪唑盐, 由于分子具有较高的对称性, 使得该化合物的熔点超过了 100 °C。该方法操作简单、条件温和、后处理简便。

4 参考文献

- [1] Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, et al. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis [J]. *Inorg Chem*, 1982, 21(3): 1263-1264.
- [2] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992(13): 965-966.
- [3] Hallett P, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 [J]. *Chem Rev*, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [4] Rantwijk F, Sheldon R A. Biocatalysis in ionic liquids [J]. *Chem Rev*, 2007, 107(6): 2757-2785.
- [5] Anderson J L, Ding R, Ellern A, et al. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(2): 593-604.
- [6] 王军, 张真真, 杨许召, 等. 双阳离子型离子液体的合成与性能 [J]. *化学试剂*, 2009, 31(9): 719-722.
- [7] 赵三虎, 康丽娜, 岳长亮, 等. 一种含羟基的双核离子液体的合成 [J]. *化学试剂*, 2010, 32(9): 851-852.
- [8] 赵三虎, 常慧芬, 李艳霞, 等. 咪唑类离子液体催化的安息香缩合反应 [J]. *有机化学*, 2010, 30(6): 912-917.
- [9] 孙颖, 肖函, 刘显圣, 等. 2,2-二卤代甲基-1,3-二卤代丙烷的改良合成及表征 [J]. *精细石油化工进展*, 2011, 12(1): 43-45.
- [10] Chicharro R, Alonso M, Arán V J, et al. Studies on calpain inhibitors. Synthesis of partially reduced isoquinoline-1-thione derivatives and conversion to functionalized 1-chloroisoquinolines [J]. *Tetrahedron Lett*, 2008, 49(14): 2275-2279.

The Synthesis and Characterization for a Novel Structure Imidazolium Salt with Four Nuclear

ZHAO San-hu, KANG Jin, KANG Jing-yan, DU Yu-ting, ZHAO Xiao-ni, WANG Qian-qian

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou Shanxi 034000, China)

Abstract: In this paper, the synthetic method of a novel structure imidazolium salt with four nuclear was developed. With pentaerythritol as raw material, through three steps organic reactions, four-nuclear imidazolium salt containing four imidazole rings in tetrahedron molecular was synthesized. Under the ultrasonic-assisted reaction conditions, the yield of the object product was improved and the reaction time was also shortened greatly. The structures of all products were confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and IR spectroscopy as well as elemental analysis.

Key words: synthesis; tetrahedron; imidazole; pentaerythritol

(责任编辑: 刘显亮)