

УДК 547.539.12

## ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ N-B-ХЛОРОТРИФТОРЕТИЛЬНИХ ПОХІДНИХ БЕНЗІМІДАЗОЛУ

І.М. СТОРОЖУК, Г.Г. КУРИШКО, А.О. ГРИГОРЕНКО, К.І. ПЕТКО

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті розглянуто результати досліджень, що ставили за мету знаходження методів розділення невеликих кількостей 2-хлоротрифторетильних та 2-хлоротрифторетенільних похідних бензімідазолу. Знайдено метод отримання чистих 2-хлоротрифторетильних та 2-хлоротрифторетенільних похідних бензімідазолу, виходячи з відповідних 2,2-дихлоротрифторетильних похідних. Досліджено взаємодію калієвого похідного індолу з хлоротрифторетиленом, що був одержаний з фреону-113

Хлороперфторалкани – фреони, які донедавна широко застосовувалися як розчинники або як засоби гасіння пожеж, зараз заборонені до використання Монреальським протоколом. Ці продукти здатні руйнувати озоновий шар Землі і тому вони є екологічно небезпечними. А сьогодні день існує проблема утилізації великої кількості вироблених світовою промисловістю фреонів. Тому завдання їх хімічної переробки замість простого знищення є досить актуальним.

### *Об'єкти та методи дослідження*

1,1,2-Трихлоротрифторетан може бути перероблено в промислових масштабах на реакційно здатний трифторетилен. Взаємодія останнього з азолами з утворенням гідролітично та хімічно стабільних 1-хлоротрифторетильних похідних. Високий вихід такого похідного імідазолу було отримано Ловассером [1]. Однак, продукт отримали в автоклаві при високому тиску, що небезпечно, оскільки поліфторетилені можуть спонтанно полімеризуватися з вибухом [2]. У той же час автори праці [3] показали, що така взаємодія відбувається при невисокому тиску за наявності каталізаторів – натрієвих або калієвих похідних відповідних азолів. Однак, у цьому разі як домішки завжди утворюється певна кількість ненасичених хлородифторетенільних похідних. Реакція чистих калієвих солей азолів з трифторохлоретиленом, як показано в роботі [4], призводить, в основному, до хлородифторетенільних похідних азолів, однак, завжди утворюється певна кількість насичених хлортрифторетильних похідних. У разі виходу великих кількостей речовин ці продукти можна розділити фракційною перегонкою, проте у лабораторних умовах це досить складно, оскільки різниця між температурами кипіння цих речовин близько 10°C.

### *Постановка завдання*

У цій роботі ми шукали метод розподілу невеликих кількостей сумішей трифторетильних та дифторохлоретенільних похідних бензімідазолу, а також методи отримання чистих вищезазваних похідних іншими методами у невеликих кількостях у лабораторних умовах.

### *Результати та їх обговорення*

Ми отримали суміш трифторохлоретильного та хлородифторетенільного похідних бензімідазолу. Бензімідазол розчиняли в тетрагідрофурани за наявності та додавали металічний калій у кількості 50% мольних. Потім через реакційну суміш барботували трифторетилен, отриманий з фреону-113 до завершення поглинання при атмосферному тиску. Після видалення розчинника, екстракції продукту ефіром, відмивання неорганічних солей та лугою водою, розчинник випаровували, а продукт переганяли в вакуумі.

Таким чином, з виходом близько 90% було отримано суміш, яка складалася на 55% з 1-(2-хлоротрифторетил)бензімідазолу (1) та на 45% з 1-(2-хлородифторетеніл)бензімідазолу (2). Сполуки розділяли методом кристалізації їх четвертинних солей, оскільки сполука (1) та будь-яка її похідна має кислотний атом водню в фторовмісному залишку, а тому повинна бути більш гідрофільною, ніж аналогічна похідна сполуки (2), та важко розчиняється в неполярних розчинниках. Ми отримали суміш четвертинних солей (3 та 4) при кип'ятінні суміші сполук (1) та (2) в ацетонітрилі з метилйодидом протягом 5 год. Кінець реакції визначався методом ТШХ. При охолодженні та додаванні ефіру нам вдалося виділити 1-(2-хлоротрифторетил)-3-бензімідазолій йодид (3). Після кристалізації (3) з суміші 2-пропанолу та ефіру одержали чисту сіль з  $T_{пл}$  183-184°C. Вихід 40%.

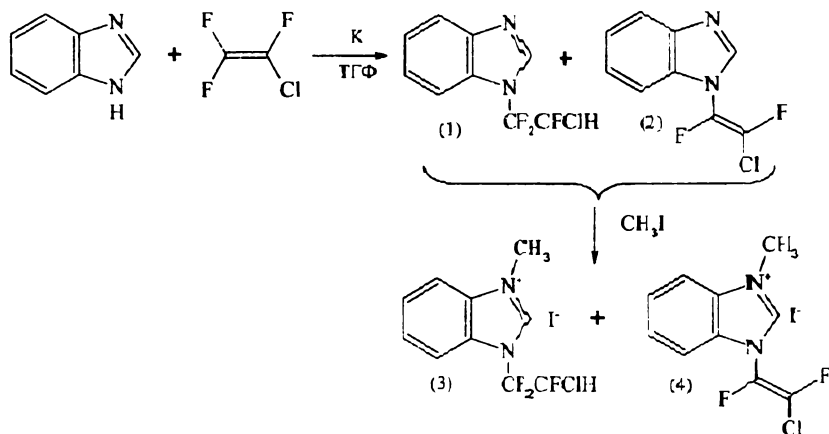


Рис. 1

Випаровуванням маточних розчинів від кристалізації солі (3), повторною кристалізацією з води, а потім з суміші 2-пропанолу та гексану при охолодженні одержали 1-(2-хлородифторетеніл)-3-метилбензімідазолій йодид (4). Вихід 35%,  $T_{пл}$  147-149°C (рис. 1).

Таким чином, було показано можливість розділення невеликих кількостей трифторохлоретильних та хлородифторетенільних похідних бензімідазолу. Однак, виходи при розділенні ще не є достатніми для препаративних потреб. Ми вирішили перевірити можливість отримання чистих сполук (1) та (2), виходячи з 2,2-дихлоротрифторетилбензімідазолу (5). Сполуку (5) ввели в реакцію з цинком у 2-пропанолі в тих же самих умовах, що й при одержанні трифторохлоретилу.

Однак, на відміну від фреону, у разі сполуки (5) необхідно відщеплення елемента - ClF, що є значно важчим. В результаті після взаємодії цинку з хлорофторовмісним угрупованням, відбувається гідроліз проміжної цинкорганічної сполуки з утворенням 1-(2-хлоротрифторетил) бензімідазолу (1) з виходом більше 90%.

Таким чином, препаративний метод отримання сполуки (1) було знайдено. Для отримання сполуки (2) необхідно застосовувати більш активний метал, що має високу спорідненість до атому фтору, а також безводний апротонний розчинник, що виключав би можливість гідролізу металорганічної сполуки. Було вирішено провести синтез Грін'єра з використанням металічного магнію в діетиловому ефірі.

Однак, при проведенні реакції у вищезгаданому розчиннику взаємодія з магнієм не відбувалась, навіть при активуванні магнію йодом, металічним натрієм, гідридом натрію або металічним калієм.

Проте при проведенні цієї реакції у більш полярному розчиннику – тетрагідрофурани при нагріванні реакційної суміші до 50°C відбувалася інтенсивна взаємодія з утворенням продукту (2), яка, щоправда, супроводжувалася побічними процесами.

1-(2-Хлоро-дифторетеніл) бензімідазол (2) має ще досить активний атом хлору, що здатний в подальшому реагувати з магнієм. В результаті утворювалася значна кількість побічних полімерних продуктів. Однак, вони не заважали виділенню основного продукту, оскільки були нелеткі та при вакуумній перегонці не забруднювали основний продукт. Як наслідок ми отримали чистий 1-(2-хлоридифторетеніл) бензімідазол (2) з виходом близько 30% (рис. 2). Вихід, хоча й не є препаративним, однак, є можливість оптимізації процесу – проведення його при поступовому додаванні металу, а також з використанням неактивованого магнію або розчинної магнійорганічної сполуки.

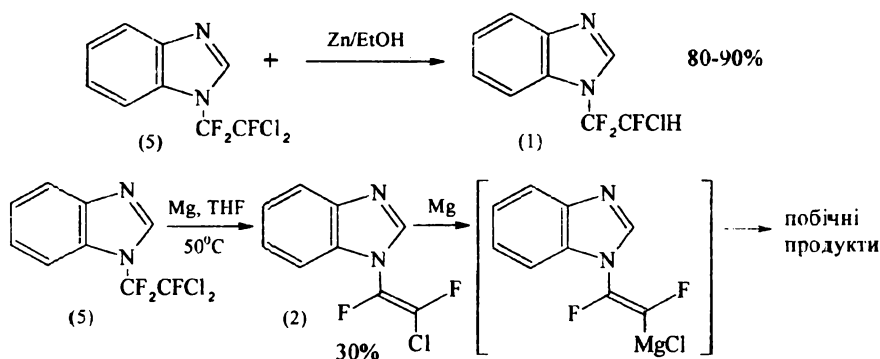


Рис. 2

Таким чином, ми знайшли метод отримання чистих 2-хлоротрифторетильних та хлоридифторетенільних похідних бензімідазолу.

#### Експериментальна частина

Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  і ЯМР  $^{19}\text{F}$  реєструвалися на приладі "Varian VXR-300" (робоча частота 300 МГц, внутрішні стандарти - ТМС та трихлорофторометан) у дейтерохлороформі. Тетрагідрофурани та діетиловий ефір переганяли над натрій бензофенонкетилем, негайно використовуючи у синтезі.

#### 1-(2-Хлоротрифторетеніл)бензімідазол (1)

Розчин 5,38 г (0,02 моль) 2,2-дихлоротрифторетенілбензімідазолу перемішували при кип'ятінні з 3 г цинкового пилу у 2-пропанолі (25 мл) за наявності каталітичної кількості (0,1 мл) концентрованої соляної кислоти протягом 3 год. Після охолодження додали 150 мл води, продукт екстрагували ефіром (3×50 мл) та промили водою (3×150 мл). Розчин сушили магнію сульфатом. Після випаровування розчину продукт перегнали у вакуумі, збираючи фракцію з  $T_{\text{кип}}$  75-77°C (0,5 мм рт.ст.). Вихід 4,21 г (90%). Фізичні константи відповідають даним літератури [2].

#### 1-(2-Хлоридифторетеніл)бензімідазол (2)

Розчин 5,38 г (0,02 моль) 2,2-дихлоротрифторетенілбензімідазолу перемішували з 0,48 г магнію активованого парами йоду при 40-50°C у безводному тетрагідрофурани (75 мл) протягом 3 год. Розчинник відігнали, залишок переганяли в вакуумі, збираючи фракцію з  $T_{\text{кип}}$  64-65°C (0,5 мм рт.ст.). Вихід 1,28 г (30%). Фізичні константи відповідають даним літератури [3].

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ried W., Lohwasser H. *Angew. Chem.*, **bd.78**, (1966). – s. 88–97.
2. England D.C., Melby L.R., Dietrich M.A., Lidsney R.V. *J. Am. Chem. Soc. Vol.82* (1960). – p. 5116–5125.
3. Промышленные фторорганические продукты. – СПб, Химия, 1993. – 310 с.
4. Якубович А.Я., Сергеев А.П., Беляева И.Н. Доклады АН СССР, т.161 (1965). – №6, с.1362–1364.

Надійшла 25.09.2008

УДК 543.544:543.3

**УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ  
СОРБЦИИ ПРИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

Б.А.ГОГИЧАИШВИЛИ, Е.П. БУАДЗЕ

Государственный университет им. Ак. Церетели

*В работе сделана попытка установить оптимальные условия хроматографического концентрирования микроэлементов. С этой целью выведены коэффициенты распределения некоторых микроэлементов из модельных растворов при различных рН и амфолитах. Исследованы также другие условия концентрирования, в частности – условия сорбции микроэлементов при их определении в минеральных водах. Показано, что при определенных рН амфолит АНКБ-2 позволяет с наибольшей полнотой сорбировать микроэлементы из минеральных вод и концентрировать их при этом в 40-120 раз*

В настоящее время все больше внимания уделяется определению микроэлементов в различных природных объектах, в том числе и подземных водах, так как установлено, что эти элементы, несмотря на их малое содержание, играют чрезвычайно важную роль в жизни организмов. Несмотря на долгую историю изучения химического состава и физико-химических свойств природных вод, в частности минеральных вод Грузии, вопрос содержания в них микроэлементов недостаточно изучен. Особенно мало сведений имеется о таких элементах, как кобальт, никель, медь и цинк.

По данным работы [1], в природных водах преобладают соединения меди и цинка в виде ионов с отрицательными зарядами. Очевидно, что большинство микроэлементов в природных водах находится в форме различных комплексных соединений, ионами-лигандами которых являются основные анионы природных вод –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и др.

Колебание количественных показателей содержания микроэлементов и их распространенности в природных водах разных типов, из различных горизонтов, зависит от физико-географических, геолого-тектонических и структурно-гидрогеологических условий, создающих сложную и своеобразную геохимическую обстановку.

Одной из наиболее важных задач современной аналитической химии является определение малых и ультрамалых количеств веществ. Эта задача в большинстве случаев усложняется тем, что