

УДК 547.245;547.781.1

ПРАКТИЧНЫЙ СИНТЕЗ 1-[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]-1*H*-ИМИДАЗОЛА

© 2023 г. Н. А. Ельков¹, Дж. Н. Коншина¹, В. В. Коншин^{1,*}

¹ Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: organotin@mail.ru

Поступило в редакцию 23 марта 2023 г.

После доработки 4 апреля 2023 г.

Принято к печати 7 апреля 2023 г.

Предложен простой, эффективный метод синтеза 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-1*H*-имидазола с выходом 82% алкилированием имидазолил натрия, получаемого из имидазола и гидроксида натрия, (3-хлорпропил)триметоксисиланом при кипячении в среде толуола в течение 15 ч.

Ключевые слова: имидазол, алкилирование, триалкоксисиланы

DOI: 10.31857/S0044460X23040182, **EDN:** AXFNZW

1-[3-(Триметоксисилил)пропил]-1*H*-имидазол (CAS 70851-51-3) является важным кремнийорганическим прекурсором, используемым для получения иммобилизованных ионных жидкостей, функционализации поверхности оксидных частиц, в золь-гель технологиях [1–11].

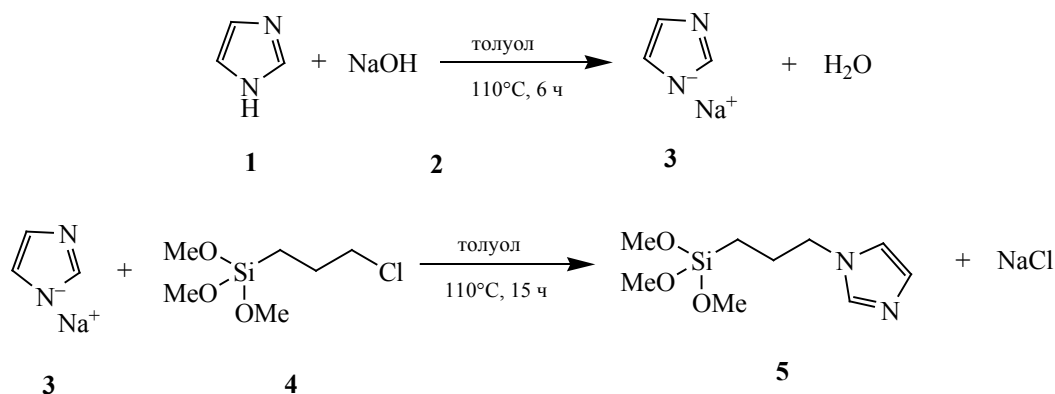
Существующие способы получения 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-1*H*-имидазола основаны на алкилировании имидазола или имидазолилнатрия (3-галогенпропил)триметоксисиланом, при этом варьируется среда и время реакции. Наиболее простым протоколом кажется прямое алкилирование имидазола [1–4]. Однако этот метод плохо воспроизводится, препаративно удается получить целевое вещество лишь с выходом 30%, а выделение вакуумной перегонкой сопряжено с рядом трудностей, обусловленных присутствием, по-видимому, продукта бисалкилирования. Существенных улучшений не происходит и при использовании основания: в случае использования эквивалентного количества основания Хюнига выход целевого вещества составляет только 38%. Чаше на практике применяют предварительное метал-

лирование имидазола действием гидрида натрия и дальнейшее алкилирование (3-хлорпропил)- [5, 6] или (3-иодпропил)триметоксисиланом [7–11], обеспечивающее достаточно высокий выход (60–89%) целевого вещества. Кроме того, в патенте [12] описан метод, в котором металлизирование имидазола осуществляют действием метилата натрия.

Цель настоящей работы – разработка простого однореакторного метода получения 1-(3-(триметоксисилил)пропил)-1*H*-имидазола. Известно, что в ряде случаев при алкилировании имидазола на первой стадии применяют металлизирование под действием гидроксида натрия [13]. Взаимодействие имидазола **1** с гидроксидом натрия нами проводилось в среде толуола при интенсивном нагревании реагентов и отделении воды в насадке Дина–Старка (схема 1).

При смешении реагентов в реакционной массе наблюдается образование тяжелой жидкой фазы, которая при выделении расчетного количества воды переходит в плотный кристаллический агломерат **3**. После прибавления (3-хлорпропил)три-

Схема 1.



метоксисилана и интенсивном кипячении в течение 15 ч осадок постепенно трансформируется в мелкий, хорошо оседающий, который затем легко отделяется на фильтре Шотта. Целевой продукт **5** выделяется фракционной перегонкой в вакууме с выходом 82%.

Примечательно, что в случае использования для металлирования имидазола гидроокиси калия на первой стадии также выделяется расчетное количество воды, но последующее нагревание с эквимольным количеством (3-хлорпропил)триметоксисилана в течение 15 ч приводит к образованию двухфазной системы, в которой присутствует нижняя жидкая фаза с гелеобразными частицами. В данном случае отделение толуольного раствора целевого продукта проводили сифонированием верхней фазы и трехкратной экстракцией толуолом нижней фазы. Выход целевого продукта после фракционирования в вакууме в данном случае составил 58%.

1-[3-(Триметоксисилил)пропил]-1H-имидазол (5). Смесь 150 мл толуола, 15 г (0.22 моль) имидазола и 8.8 г (0.22 моль) гидроксида натрия нагревали при интенсивном перемешивании и кипении до завершения отделения воды в насадке Дина-Старка в течение 6 ч. Далее прибавляли 43.7 г (0.22 моль) (3-хлорпропил)триметоксисилана и реакционную массу интенсивно кипятили в течение 15 ч. Образовавшийся осадок хлорида натрия отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали толуолом. Фильтрат упаривали, остаток подвергали фракционной перегонке в вакууме, собирая

фракцию 125–127°C (1.7 Торр) {т. кип. 105°C (1 мбар) [11]}. Выход 82%. Продукт представляет собой вязкую бесцветную жидкость со специфическим запахом. ИК спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3107 ($C_{sp^2}\text{-H}$), 2943, 2841 ($C_{sp^3}\text{-H}$), 1507 ($C_{sp^2}\text{-C}_{sp^2}$). Спектр ЯМР ^1H (399.78 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 0.53–0.57 м (2H, CH_2), 1.82–1.89 м (2H, CH_2), 3.54 с (3H, CH_3), 3.90 т (2H, CH_2 , J 7.1 Гц), 6.88 уш. с (1H, CH), 7.02 уш. с (1H, CH), 7.44 уш. с (1H, CH). Спектр ЯМР ^{13}C (100.5 МГц, CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 6.1 (CH_2), 24.6 (CH_2), 49.0 (CH_2), 50.6 (CH_3), 118.7 (CH), 129.4 (CH), 137.2 (CH).

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на приборе ECA400 JEOL в растворе CDCl_3 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), в качестве стандарта использовали остаточные сигналы растворителя. ИК спектры регистрировали на приборе IR Prestige Shimadzu для образца тонкой пленки между таблеток KBr. В работе использовали коммерчески доступные имидазол (Merck), (3-хлорпропил)триметоксисилан (ABCR), гидроокиси натрия и калия, толуол (Экос-1).

Таким образом, предложен удобный препаративный способ получения 1-(3-[триметоксисилил)пропил]-1H-имидазола, позволяющий избежать стадии металлирования имидазола опасным в обращении гидридом натрия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коншина Джамиля Наировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6271-6563>

Коншин Валерий Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1864-531X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ (номер темы FZEN-2023-0006) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Эколого-аналитический центр» и Научного образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Кубанского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi [10.31857/S0044460X23040182](https://doi.org/10.31857/S0044460X23040182) для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safaei S., Mohammadpoor-Baltork I., Khosro-pour A.R., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhania V. // Catal. Sci. Technol. 2013. P. 2717. doi 10.1039/C3CY00344B
2. Rostamizadeh S., Nojavan M., Aryan R., Azad M. // Catal. Lett. 2014. Vol. 144. P. 1772. doi 10.1007/s10562-014-1330-5
3. Ghamari kargar P., Bagherzade G., Eshghi H. // RSC Adv. 2020. Vol. 10. P. 32927. doi 10.1039/D0RA06251K
4. Gebresillase M.N., Seo J.G. Appl. Catal. (A). 2021. Vol. 628. 118421. doi 10.1016/j.apcata.2021.118421
5. Karimi B., Gholinejad M., Khorasania M. // Chem. Commun. 2012. Vol. 48. P. 8961. doi 10.1039/C2CC33320A
6. Karimi B., Bigdeli A., Safari A.A., Khorasani M., Vali H., Karimvand S.K. // ACS Comb. Sci. 2020. Vol. 22. P. 70. doi 10.1021/acscombsci.9b00160
7. Chen J., Hua L., Chen C., Guo L., Zhang R., Chen A., Xiu Y., Liu X. Hou Z. // ChemPlusChem. 2015. P. 1029. doi 10.1002/cplu.201402456
8. Litschauera M., Neouze M.-A. // J. Mater. Chem. 2008. Vol. 18. P. 640. doi 10.1039/B713442H.
9. Cazina C.S.J., Veith M., Braunstein P., Bedford R.B. // Synthesis. 2005. P. 622. doi 10.1055/s-2005-861784
10. Karimi B., Maleki A., Elhamifar D., Clark J.H., Hunt A.J. // Chem. Commun., 2010. Vol. 46. P. 6947. doi 10.1039/C0CC01426E
11. Kronstein M., Akbarzadeh J., Drechsel C., Peterlik H., Neouze M.-A. // Chem. Eur. J. 2014. Vol.20. P. 10763. doi 10.1002/chem.201400392
12. Fanzhen K., Tiantian Y., Linlin Z., Pengtao L., Shilin Q. Pat. CN106699801A (2017).
13. Zornio C.F., Livi S., Jestin J., Duchet J., Gérard J.-F. // Eur. Polym. J. 2018. Vol. 109. P. 82. Doi 10.1016/j.eurpolymj.2018.08.050

A Practical Synthesis of 1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]-1*H*-imidazole

N. A. El'kov^a, Dz. N. Konshina^a, and V. V. Konshin^{a,*}

^a Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: organotin@mail.ru

Received March 23, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 7, 2023

A simple and effective method for the synthesis of 1-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-1*H*-imidazole was proposed by alkylation of sodium imidazolyl obtained from imidazole and sodium hydroxide with (3-chloropropyl)trimethoxysilane at reflux in toluene for 15 h. The target imidazole was obtained with a yield of 82%.

Keywords: imidazole, alkylation, trialkoxysilanes