

Barbara Dondela

Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Instytut Chemii i Ochrony Środowiska
42-201 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15
e-mail: b. dondela @ wsp. czest. pl

SYNTEZY I REAKTYWNOŚĆ CZWARTORZĘDOWYCH SOLI ZWIĄZKÓW AZAAROMATYCZNYCH

Streszczenie: W artykule omówiono syntezы czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych oraz przedstawiono ich wybrane reakcje ze szczególnym uwzględnieniem procesów cyklizacji.

Wstęp

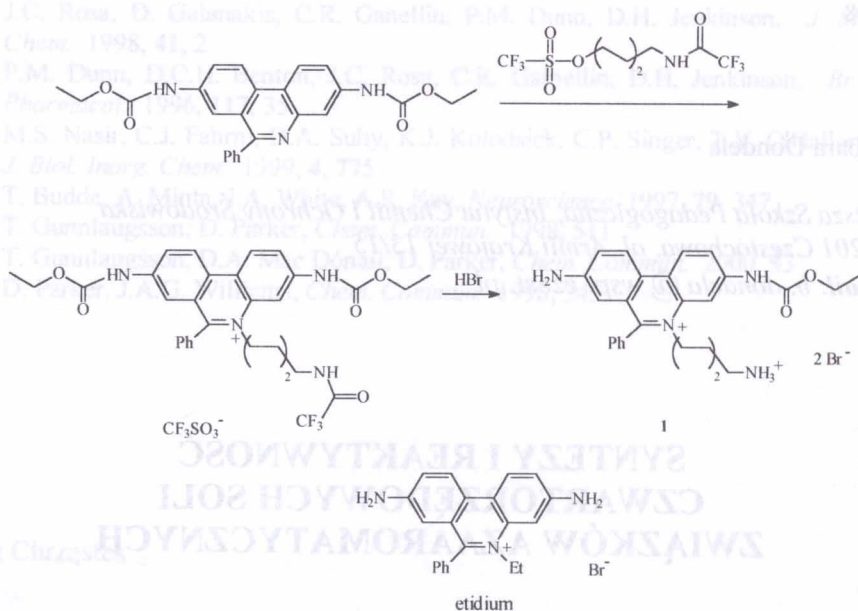
Czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych stanowią układy obecnie intensywnie badane, z uwagi na ich właściwości chemiczne i fizykochemiczne oraz możliwości zastosowań. Poniżej przedstawiam przykłady syntez wybranych czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych oraz omawiam ich reaktywność.

1. Syntezy czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych

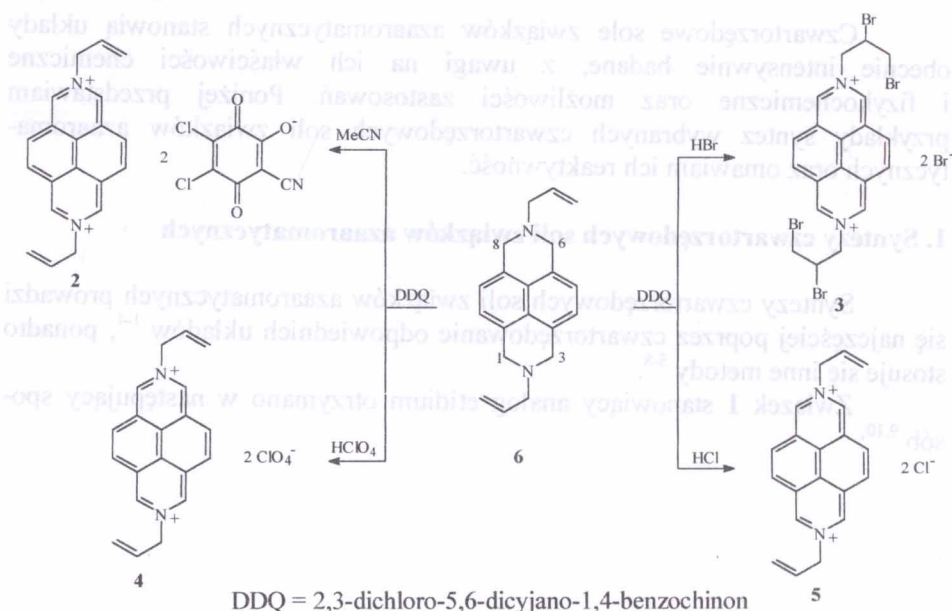
Syntezy czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych prowadzi się najczęściej poprzez czwartorzędowanie odpowiednich układów¹⁻⁴, ponadto stosuje się inne metody⁵⁻⁸.

Związek 1 stanowiący analog etidium otrzymano w następujący sposób^{9,10}:

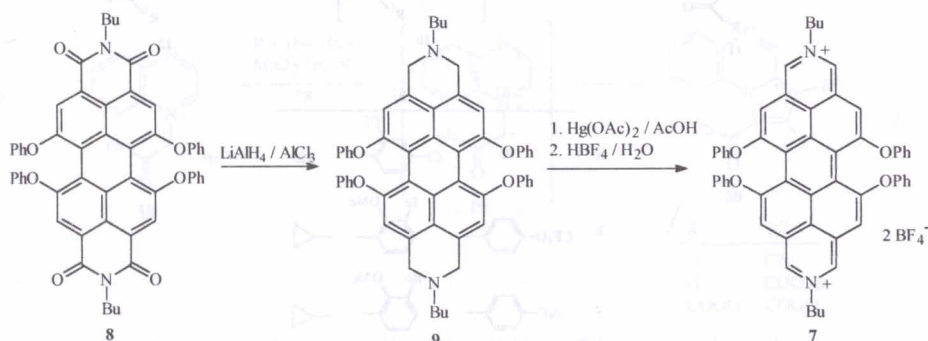




Dogodna metoda syntezy soli 2,7-diazapireniowych **2** - **5**, które mają właściwości redoksove podobne do wiołogenu i wykazują luminescencję analogicznie jak piren, polega na utlenianiu 1,3,6,8-tetrahydropochodnej pirenu **6** za pomocą DDQ ¹¹. Zależnie od rodzaju rozpuszczalnika użytego do krystalizacji uzyskano układy **2** - **5** o różnym anionie i zbadano ich strukturę krystaliczną.



W poszukiwaniu układów użytecznych w chemii supramolekularnej otrzymano czwartorzędową sól diazadibenzoperyleniową **7**^{12,13}. Synteza rozpoczyna się od redukcji bisimidu **8** za pomocą $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, prowadzącej do układu **9**, który poddano utlenianiu octanem Hg(II) uzyskując **7**.



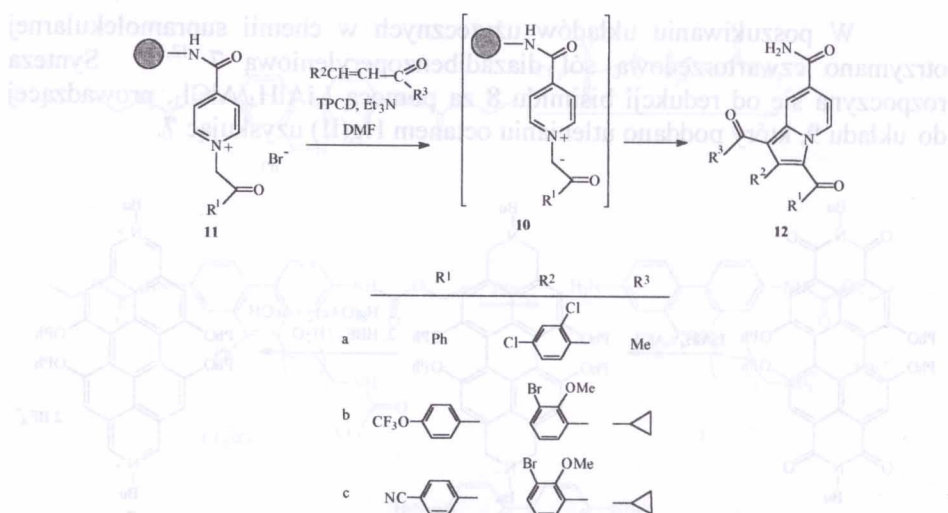
2. Reaktywność czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych

Czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych są bardzo reaktywne¹⁴⁻²⁴, poniżej przedstawię wybrane przykłady cyklizacji oraz innych reakcji tych układów.

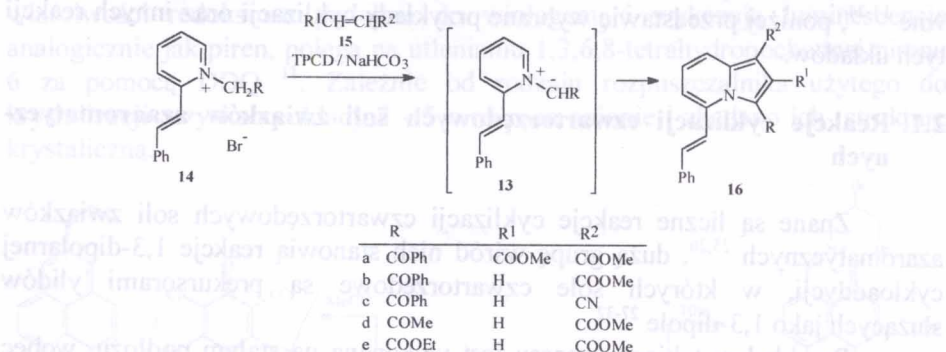
2.1. Reakcje cyklizacji czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych

Znane są liczne reakcje cyklizacji czwartorzędowych soli związków azaromatycznych^{25,26}, dużą grupę wśród nich stanowią reakcje 1,3-dipolarnej cykloaddycji, w których sole czwartorzędowe są prekursorami ylidów służących jako 1,3-dipole²⁷⁻³².

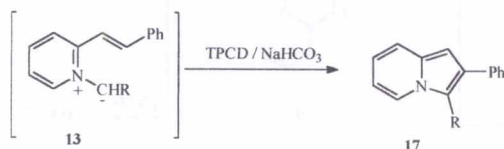
Przykładem takiego procesu jest wykonana na stałym podłożu, wobec TPCD, reakcja 1,3-dipolarnej cykloaddycji ylidu **10** wywodzącego się z czwartorzędowej soli **11**, prowadząca do indolizyny **12**. (TPCD = dichromianotetrakispirydynokobalt (II), tj. $[(\text{py})_4\text{Co}(\text{HCrO}_4)_2]$)³³.



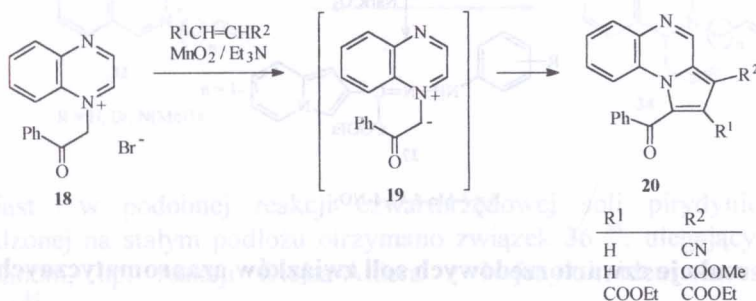
W wyniku 1,3-dipolarnej cykloaddycji ylidów **13** powstałych z czwartorzędowych soli **14** z alkenami **15** o deficycie elektronów, prowadzonej wobec TPCD otrzymuje się indolizyny **16**³⁴.



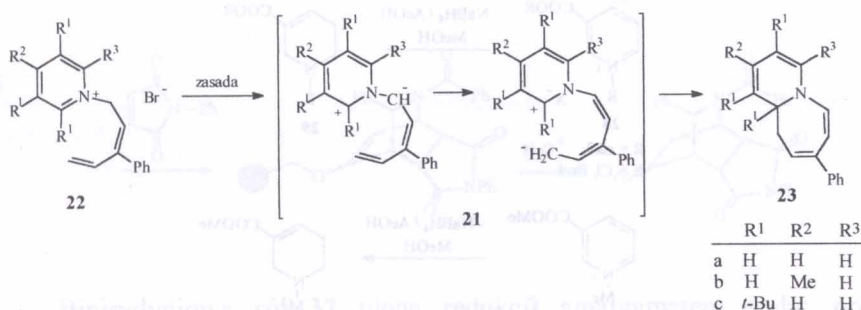
Należy zauważyć, że ylidy **13** mogą również ulegać wewnętrznej 1,5-dipolarnej cykloaddycji z utworzeniem indolizyn **17**³⁴.



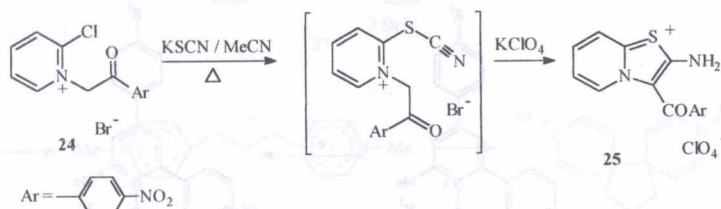
Chlorek chinoksaliniowy **18** tworzy w środowisku zasadowym ylid **19**, stanowiący 1,3-dipol. Cykloaddycja jego do alkenów wobec MnO_2 jako utleniacza prowadzi w dogodny sposób do pirolo[1,2-*a*]chinoksalin **20**. Zaobserwowano, że reakcja ta przebiega łatwiej i z wyższą wydajnością niż przy użyciu TPCD³⁵⁻³⁷.



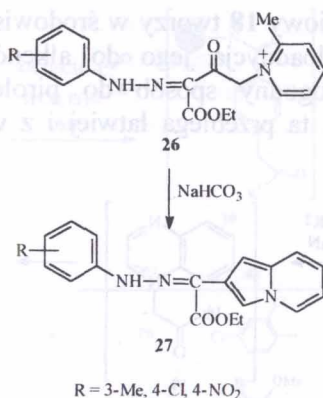
Przykładem elektrocyklizacji ylidów **21** powstających z czwartorzędowych soli **22** działaniem zasad jest ich przejście w dihydropirydoazepiny **23**³⁸.



Pośród innych cyklizacji czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych można wymienić reakcję **24** z KSCN przebiegającą z utworzeniem związku **25**³⁹

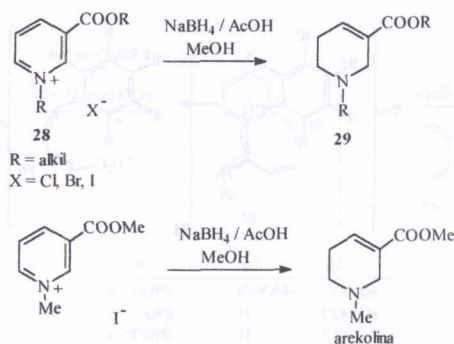


oraz reakcję czwartorzędowych soli **26** z NaHCO_3 , w wyniku której powstają indolizyny **27**⁴⁰.

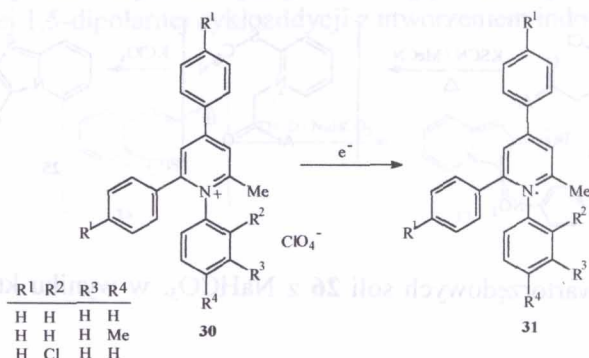


2.2. Inne reakcje czwartorzędowych soli związków azaaromatycznych

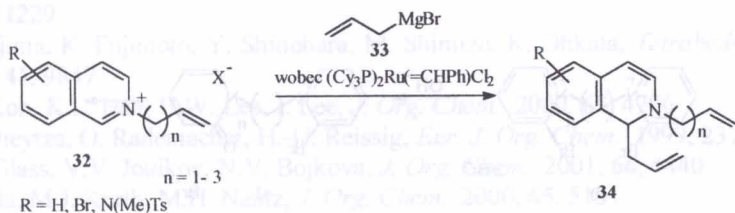
Reakcje czwartorzędowej soli **28** z triacetoksyhydroboranem sodu (uzyskanym *in situ* z NaBH₄ i kwasu octowego) prowadzą do tetrahydropirydyn **29** typu arekoliny⁴¹.



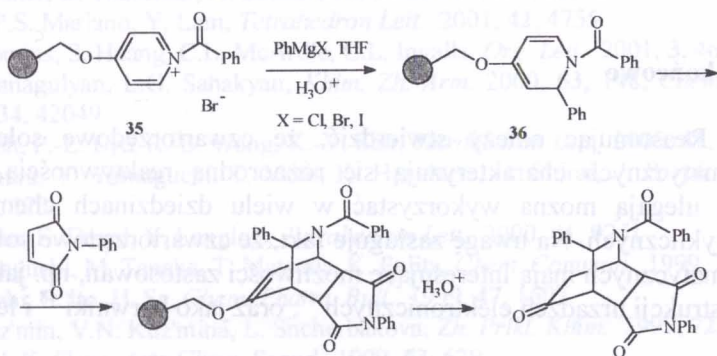
Stwierdzono, że chlorany(VII) 1,4,6-triarylo-2-metylopyrydyniowe **30** ulegają redukcji elektrochemicznej z utworzeniem barwnych wolnych rodników **31**, trwałych w środowisku beztlenowym⁴².



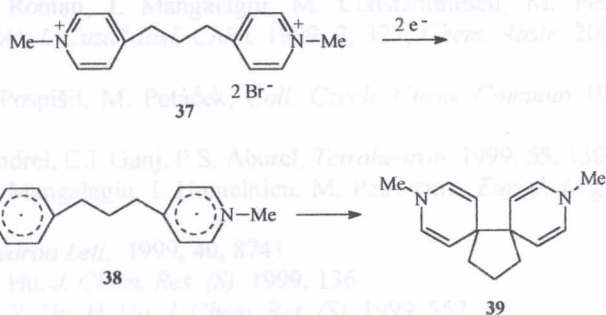
Badano reakcję czwartorzędowej soli **32** ze związkiem Grignarda **33**, w której powstają enaminy **34**⁴³,



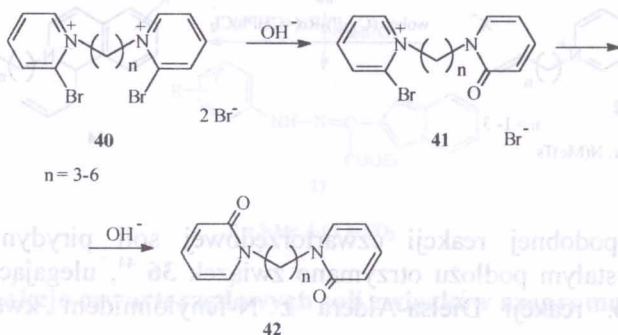
natomiast w podobnej reakcji czwartorzędowej soli pirydyniowej **35**, prowadzonej na stałym podłożu otrzymano związek **36**⁴⁴, ulegający dalszym przemianom, np. reakcji Dielsa-Aldera z N-fenylimidem kwasu maleinowego⁴⁴.



Bipirydyniowa sól **37** ulega redukcji amalgamatem sodu; proces przebiega poprzez dwurodnik **38** z utworzeniem układu **39**⁴⁵.



Stwierdzono, że związki **40** w środowisku alkalicznym w pierwszym stadium tworzą monopirydony **41**, z których następnie powstają bispirydony **42** ⁴⁶.



Uwagi końcowe

Reasumując należy stwierdzić, że czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych charakteryzują się różnorodną reaktywnością, a procesy którym ulegają można wykorzystać w wielu dziedzinach chemii układów heterocyklicznych. Na uwagę zasługuje fakt, że czwartorzędowe sole związków azaaromatycznych mają interesujące możliwości zastosowań, np. jako materiały do konstrukcji urządzeń elektronicznych ⁴⁷, oraz jako barwniki ⁴⁸ i leki ^{49,50}.

LITERATURA

1. F. Effenberger, J.M. Endtner, B. Miehl, J.S.R. Munter, M.S. Vollmer, *Synthesis* 2000, 1229
2. S. Kojima, K. Fujimoto, Y. Shinohara, M. Shimizu, K. Ohkata, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 9847
3. H.J. Koh, K.L. Han, H.W. Lee, I. Lee, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 4706
4. H. Scheytza, O. Rademacher, H.-U. Reissig, *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2373
5. R.S. Glass, V.V. Jouikov, N.V. Bojkova, *J. Org. Chem.* 2001, **66**, 4440
6. M. Eda, M.J. Kurth, M.H. Nantz, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 5131
7. A. Krauze, G. Duburs, *Heterocycl. Commun.* 2000, **6**, 265
8. M. Adamczyk, D.D. Johnson, R.E. Reddy, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 8993
9. S.A. Ross, M. Pitié, B. Meunier, *Perkin I* 2000, 571
10. D.L. Boger, H. Cai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, **38**, 448
11. C. Sotiriou-Leventis, Z. Mao, A.-M.M. Rawashdeh, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 6017
12. F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 1243
13. F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* 1999, **11**, 754
14. H. Lu, P.S. Mariano, Y. Lam, *Tetrahedron Lett.* 2001, **42**, 4755
15. D.L. Comins, S. Huang, C.L. McArdle, C.L. Ingalls, *Org. Lett.* 2001, **3**, 469
16. G.G. Danagulyan, L.G. Sahakyan, *Khim. Zh. Arm.* 2000, **53**, 148; *Chem. Abstr.* 2001, **134**, 42049
17. T.-P. Loh, P.-L. Lye, R.-B. Wang, K.-Y. Sim, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 7779
18. M. Kimura, Y. Yamaguchi, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, *J. Porph. Phthal.* 2000, **4**, 123
19. D. Urban, E. Duval, Y. Langlois, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 9251
20. R. Yamaguchi, M. Tanaka, T. Matsuda, K. Fujita, *Chem. Commun.* 1999, 2213
21. A. Kakehi, S. Ito, H. Sa, *Chem. Pharm. Bull.* 1999, **47**, 1607
22. V.I. Kuz'min, V.N. Kuz'mina, L. Shcherbakova, *Zh. Prikl. Khim.* 1999, **72**, 654
23. H. Lund, K. Skov, *Acta Chem. Scand.* 1999, **53**, 639
24. H. Moehrl, R. Niessen, *Z. Naturforsch. B* 1999, **54**, 225
25. S.P. Gromov, *Heterocycles* 2000, **53**, 1607
26. R. Pohl, S. Bohm, J. Kuthan, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1999, **64**, 1274
27. B. Wang, X. Zhang, J. Li, X. Jiang, Y. Hu, H. Hu, *Perkin I* 1999, 1571
28. I.I. Druta, M.A. Andrei, P.S. Aburel, *Tetrahedron* 1998, **54**, 2107
29. M. Caprosu, M. Roman, I. Mangalagiu, M. Constantinescu, M. Petrovanu, *An. Stiint. Univ. "Al. I. Cuza" Iasi, Chim.* 1999, **7**, 327; *Chem. Abstr.* 2000, **133**, 222225
30. M. Trávníček, J. Pospíšil, M. Potáček, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 1999, **64**, 1993
31. I.I. Druta, M.A. Andrei, C.I. Ganj, P.S. Aburel, *Tetrahedron* 1999, **55**, 13063
32. G. Mangalagiu, I. Mangalagiu, I. Humelnicu, M. Petrovanu, *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 703
33. D.A. Goff, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 8741
34. J. Zhou, Y. Hu, H. Hu, *J. Chem. Res. (S)* 1999, 136
35. J. Zhou, L. Zhang, Y. Hu, H. Hu, *J. Chem. Res. (S)* 1999, 552
36. J. Zhou, Y. Hu, H. Hu, *Synthesis* 1999, 166
37. J. Zhou, Y. Hu, H. Hu, *Synth. Commun.* 1998, **28**, 3397

38. K. Marx, W. Eberbach, *Chem. Eur. J.* 2000, **6**, 2063
39. E.V. Babaev, A.A. Bush, I.A. Orlova, V.B. Rybakov, S.G. Zhukov, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 7553
40. V.N. Bondar, V.V. Pirozhenko, V.M. Neplyuev, M.O. Lozinskii, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* 1998, **64**, 132
41. A.W. Rey, K.S.K. Murthy, D.S. Matu, *Can. Pat. Appl. CA 2,212,449* (1999); *Chem. Abstr.* 1999, **131**, 116396
42. J.A. Soroka, F.L. Perez-Medina, K.B. Soroka, *Polish J. Chem.* 2000, **74**, 687
43. P. Evans, R. Grigg, M. York, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 3967
44. C. Chen, B. Munoz, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 3491
45. T. Muramatsu, A. Toyota, M. Kudou, Y. Ikegami, M. Watanabe, *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 7249
46. C. Fernandez, V.G. Toscano, H. Chaimovich, M.J. Polti, N. Hioka, *J. Phys. Org. Chem.* 1998, **11**, 25
47. D.I. Gittins, D. Bethell, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 79
48. Y.H. Min, K.-S. Lee, C.S. Yoon, L.M. Do, *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 1225
49. B.S. Palm, I. Piantanida, M. Žinič, H.-J. Schneider, *Perkin 2* 2000, 385
50. I. Piantanida, V. Tomišić, M. Žinič, *Perkin 2* 2000, 375

Barbara Dondela

Syntheses and reactivity of azaaromatic quaternary salts

Abstract: In the article syntheses of azaaromatic quaternary salts are described along with their selected reactions, especially those involving cyclization processes.