

УДК 547.781:541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. А. ТЕТЕРИН, Л. Н. НИКОЛЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ N-ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА МЕТОДОМ Я.М.Р. Н¹

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 30 XI 1972)

Спектр я.м.р. Н¹ имидазола в различных растворителях содержит три линии поглощения, относящиеся к протонам положений 4(5), 2 и 1 (¹). Наблюдение общей линии для 4 и 5 протонов обусловлено непрерывной миграцией NH-протона между различными положениями у атомов азота молекул имидазола (²). Однако в спектрах N-метилимидазола в тетрагидрофуране, N-аллилимидазола в ССl₄ и N-бензил-2-метилимидазола в ССl₄ и диоксане также наблюдается одна общая линия для 4 и 5 протонов кольца имидазола. Подобная картина, как известно, наблюдается для пиррола и его N-замещенных (³).

Настоящее исследование выполнено с целью выяснения природы взаимодействия между N-замещенными имидазола, для чего были изучены влияния растворителей, концентрации, кислотности среды и температуры на спектры я.м.р. Н¹ N-метил-, N-аллил-, N-бензил-2-метилимидазолов и

Таблица 1

Изменение положения линий протонов N-метилимидазола при разбавлении в различных растворителях

Растворитель	$\Delta\delta = \delta_0 - \delta_\infty^*$				C, об. % **	μ (D)
	CH ₃	H (2)	H (4)	H (5)		
Тетрагидрофуран	-0,07	0,18	0,08	0,08	0	0,72
Хлороформ	-0,22	0,13	-0,12	0,05	95	1,15
Вода	-0,26	-0,15	-0,20	-0,11	5	1,84
Ацетон	-0,27	0,03	-0,12	0,05	55	2,95
Ацетонитрил	-0,18	0,08	-0,02	0,03	10	3,94
Тетраметилсульфон	-0,12	0,05	-0,03	0,09	65	4,69
Диметилсульфоксид	-0,17	0,04	-0,11	0,10	75	

* δ_0 и δ_∞ — химические сдвиги протонов N-метилимидазола и его разбавленных растворов.

** Концентрация метилимидазола, начиная с которой при разбавлении наблюдаются две отдельные линии в спектре для 4 и 5 протонов.

имидазолида диэтилфосфорной кислоты. Спектры я.м.р. Н¹ получены на спектрометре НА-60 «Вариан» с рабочей частотой 60 Мгц. Химические сдвиги определялись по отношению к сигналу от ГМДС для неводных и ДСС — для водных растворов с точностью $\pm 0,01$ м.д. и выражены в шкале δ . С разбавлением N-метилимидазола, как видно из рис. 1 и табл. 1, линии протонов сдвигаются в различные стороны, при этом изменение их положения с концентрацией происходит неодинаково для различных растворителей. Расхождение линий 4 и 5 протонов, как следует из данных табл. 1,

обусловлено не величиной дипольного момента растворителя, а наличием в нем π -электронов, или протона, способного участвовать в образовании водородной связи с атомом азота молекул N-метилимидазола. Аналогичное влияние растворители оказывают на спектры N-аллил-, N-бензил-2-метилимидазолов. При разбавлении имидазолида диэтилфосфорной кислоты в CCl_4 также наблюдаются изменения в спектре, при этом линии протонов кольца сдвигаются в область сильного поля на 0,60, 0,65 и 0,45 м.д. для 2, 4 и 5 протонов соответственно.

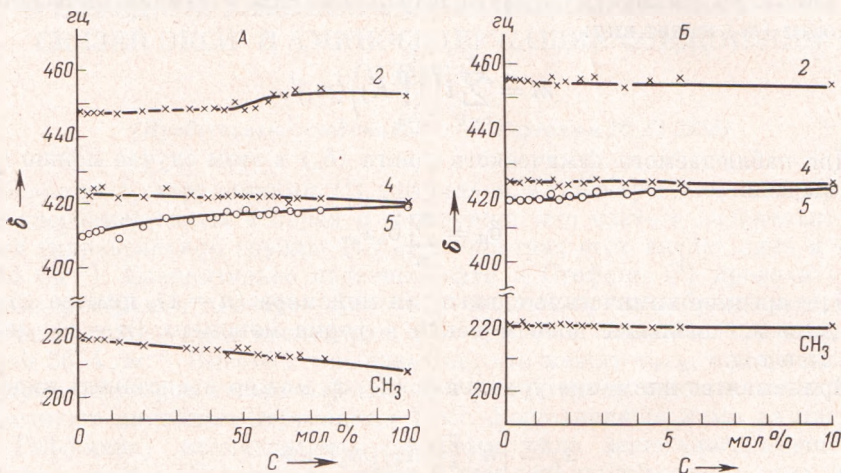


Рис. 1. Изменение химических сдвигов протонов N-метилимидазола от концентрации в ДМСО (А) и в H_2O (Б)

Повышение температуры раствора N-метилимидазола в ДМСО (рис. 2) и разбавление его в этом растворителе (рис. 1) вызывают одинаковый сдвиг линий 2- и 5-протонов. Такая связь между разбавлением и повышением температуры наблюдается для растворов N-бензил-2-метил и N-метилимидазола в воде (17,5 мол. %).

В спектрах разбавленного водного раствора сульфата N-метилимидазола для протонов 4 и 5 наблюдается одна общая линия при 7,45 и линия протона 2 при 8,67 м.д. В данном случае эквивалентность 4 и 5 протонов связана с протонизацией молекул метилимидазола по положению 3 (⁴). Появление заряда на ядре N-метилимидазола при протонировании ведет к отталкиванию этих молекул. Добавление щелочи к раствору сульфата метилимидазола вызывает сдвиг линий в область сильного поля на 1,05, 0,35 и 0,45 м.д. для 2-, 4- и 5-протонов соответственно.

На основании полученных данных сделано предположение о том, что рассматриваемые соединения взаимодействуют между собой, образуя ассоциаты в растворах в виде стопок. Также предполагается, что межплоскостное взаимодействие в стопках обусловлено перекрыванием π -электронных облаков соседних молекул. Эти предположения находятся в хорошем согласии с выводами, сделанными в ра-

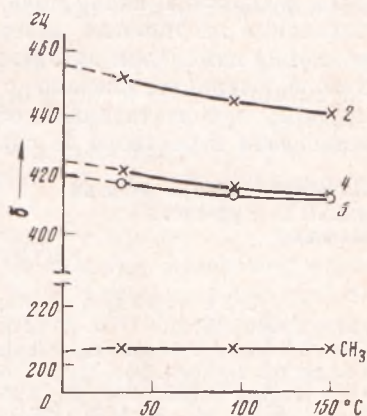
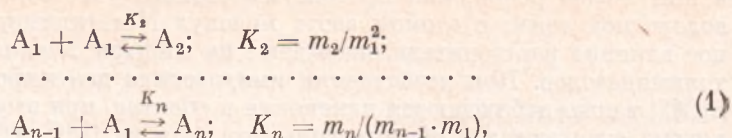


Рис. 2. Зависимость химических сдвигов протонов N-метилимидазола от температуры

ботах ⁽⁵⁻⁷⁾. Если считать, что образование самоассоциатов происходит по схеме ⁽⁵⁾:



где $K_1, K_2, \dots, K_n$ — константы равновесия, $m_1, m_2, \dots, m_n$ — концентрации мономера, димера и т. д., то выражение для стехиометрической молярности (m) имеет вид:

$$m = \sum_{i=1}^n i \left(\prod_{j=1}^i K_j \right) (m_1)^i. \quad (2)$$

Для наблюдаемого химического сдвига (δ_n) в этом случае можно написать выражение

$$\delta_n = \sum_n \bar{\delta}_n x_n, \quad (3)$$

где $\bar{\delta}_n$ — средние химические сдвиги для мономера ($n=1$), димера ($n=2$) и т. д., а x_n — мольные доли молекул в форме мономера ($n=1$), димера ($n=2$) и т. д.

Принимая во внимание уравнение (2), x_n можно представить виде

$$x_n = \left[n \left(\prod_{i=1}^n K_i \right) (m_1)^n \right] / m. \quad (4)$$

Тогда из уравнения (3) с учетом (4) следует

$$\delta_n = \sum_{n=1} \left[\bar{\delta}_n n \left(\prod_{i=1}^n K_i \right) (m_1)^n \right] / m. \quad (5)$$

В предположении, что самоассоциация N-производных имидазола происходит по схеме (1) и что $K_2 = K_3 = \dots K_n = K$, а $\delta_2 = \delta_3 = \dots = \delta_n$, в настоящей работе были найдены константы K и термодинамические параметры образования ассоциатов. Для N-бензил-2-метилимидазола $K_{296} = 0,166 \pm 0,004$ л·моль⁻¹, $\Delta H_{296} = -1,3 \pm 0,6$ ккал/моль, $\Delta G_{296} = -1,05 \pm 0,01$ ккал/моль, $\Delta S_{296} = -8 \pm 1$ э.е., а для N-метилимидазола (67 вес. %) $K_{307} = 0,46 \pm 0,09$ л·моль⁻¹, $\Delta H_{307} = -2,6 \pm 1,2$ ккал/моль, $\Delta G_{307} = 0,5 \pm 0,1$ ккал/моль, $\Delta S_{307} = -9,8 \pm 0,6$ э.е. То, что изменение энтальпии ассоциации молекул N-метилимидазола больше по абсолютной величине изменения энтальпии ассоциации молекул N-бензил-2-метилимидазола, очевидно, связано с наличием в последних боковой бензильной группы, препятствующей образованию стопок из молекул производных имидазола в растворе за счет межплоскостных взаимодействий.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило
16 XI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Тетерин, А. Г. Киселев, Л. Н. Николенко, Химия гетероциклич. соед., 6, 810 (1970).
- ² H. Zimmerman, Angew. Chem., 76, 1 (1964).
- ³ T. Schaefer, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 32, 1224 (1960).
- ⁴ G. B. Barlin, T. J. Batterham, J. Chem. Soc. (B), 5, 516 (1967).
- ⁵ P. O. P. Ts'o, I. S. Melvin, A. C. Olson, J. Am. Chem. Soc., 85, 1289 (1963).
- ⁶ S. I. Chan, M. P. Schweizer et al., J. Am. Chem. Soc., 86, 4182 (1964).
- ⁷ C. Helene, Jeon-Luc Dimicoli, F. Brun, Biochemistry, 10, № 20, 3802 (1971).