

Н. Н. ЧИПАНИНА, Ю. Л. ФРОЛОВ, Н. А. КАЗАКОВА, Е. С. ДОМНИНА,
Г. Г. СКВОРЦОВА, член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
1-ВИНИЛ- И 1-ЭТИЛАЗОЛОВ С ФЕНОЛОМ**

Систематические данные о термодинамических параметрах взаимодействия азотсодержащих гетероциклических соединений с электроноакцепторными молекулами до сих пор отсутствуют. На основе данных и.-к. спектроскопии нами впервые вычислены значения K_{ass} , $-\Delta H$ и ΔS при образовании 1-винил- и 1-этилзамещенными имидазолов, пиразолов и триазолов (В) водородных связей с фенолом. N-Винильные производные азотистых гетероциклов представляют большой интерес, благодаря способности к полимеризации и комплексообразованию (1). 1-Этилпроизводные соответствующих гетероциклов использованы в сравнительных целях.

И.-к. спектры тройных систем В — C_6H_5OH — CCl_4 получены в области 2500—3700 cm^{-1} на спектрофотометре UR-20. Полоса поглощения валентных колебаний ассоциированных групп ОН имеет сложную структуру из-за наложения ряда полос с максимумами в интервале 2600—3100 cm^{-1} (рис. 1), происхождение которых объясняется значительной поляризуемостью водородных связей (2). Учитывая возможность образования различных типов ассоциатов между азолами (В) и фенолом, получены спектры растворов 1-винилпиразола, 1-винилимидазола, 1-винил-1,2,4-триазола, имеющих широкий диапазон концентраций. Наличие одной изобестической точки при пересечении спектральных кривых (рис. 1) свидетельствует о том, что молекулы В и C_6H_5OH в растворе связаны водородной связью только одного типа.

Таблица 1

Значения K_{ass} , $-\Delta H$, ΔS , $\Delta\nu$ при образовании водородной связи
1-винил- и 1-этилазолов с фенолом в CCl_4

Соединение	K_{ass} , мол/л при 20° С	$-\Delta H \pm 0.2$, ккал/мол	ΔS , э.е.	$\Delta\nu$, cm^{-1} *	pK_a **
I. 1-Этилимидазол	310	5,3	6,79	525	8,00
II. 2-Метил-1-винилимидазол	280	5,4	7,32	535	
III. 1-Этилбензимидазол	183	5,1	7,60	535	5,53
IV. 1-Винилимидазол	150	5,1	6,79	495	
V. 1-Этилпиразол	103	4,8	7,30	510	5,50
VI. 1-Винилбензимидазол	75	4,5	6,79	480	
VII. 1-Этил-1,2,4-триазол	65	4,7	7,64	410	4,80
VIII. 3,5-Метил-1-винилпиразол	34	4,2	6,80	480	
IX. 1-Этилбензотриазол	32	3,8	6,17	330	3,70
X. 1-Винил-1,2,4-триазол	25	4,0	7,14	370	
XI. 1-Винилбензотриазол	15	3,6	6,76	325	3,70
XII. 1-Винилпиразол	13	3,5	6,80	370	

* $\Delta\nu = 3600 - \nu_{ass}$.

** Значения pK_a (2): имидазол — 6,95, 4-метилимидазол — 7,53, пиразол — 2,47, 1,2,4-триазол — 2,30; бензотриазол — 1,60.

Значения констант ассоциации вычислены по уравнению

$$K_{as} = (C_P^0 - C_P) / C_P (C_B^0 - C_P^0 + C_P),$$

где C_P^0 и C_B^0 — начальные концентрации фенола и электронодонорной молекулы В соответственно; C_P — равновесная концентрация фенола, которая определяется по изменению пиковой интенсивности полосы валентных колебаний мономерных групп ОН фенола при 3610 см^{-1} (3, 4).

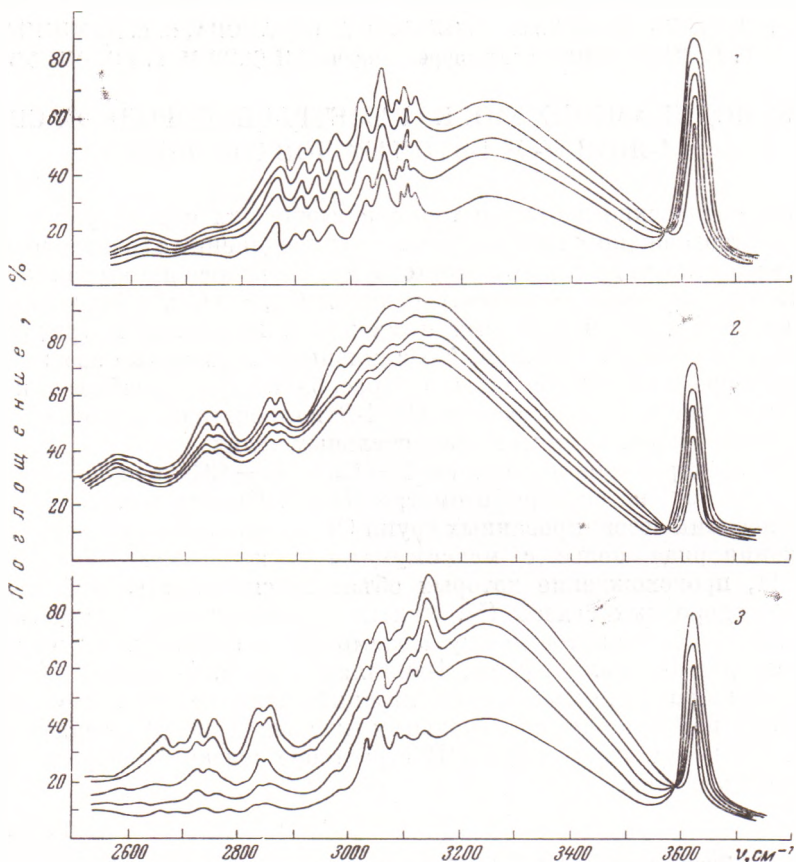


Рис. 1. И.-к. спектры ассоциатов фенола ($C=0,014$ мол/л) с 1-винилазолами в CCl_4 . 1 — 1-винylimидазол, $C=0,013-0,110$ мол/л, 2 — 1-винylimидазол, $C=0,19-0,045$ мол/л, 3 — 1-винил-1,2,4-триазол, $C=0,013-0,120$ мол/л

Измерения проведены при концентрациях азолов $C_B^0=0,035-0,140$ мол/л и фенола $C_P^0=0,009-0,012$ мол/л в температурном интервале $15-45^\circ \text{C}$. Отсутствие каких-либо отклонений в значениях K_{as} позволяет предположить, что комплексы преимущественно имеют состав 1 : 1.

Величины $-\Delta H$ и ΔS получены, исходя из уравнения Вант-Гоффа

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Параметры линейных уравнений, связывающих величины $\ln K-1/T$, определялись по методу наименьших квадратов.

Полученные значения K_{as} , $-\Delta H$, ΔS приведены в табл. 1. Электронодонорная способность изученных азолов наиболее отчетливо проявляется в изменениях величины K_{as} . Сопоставление значений K_{as} при постоянной температуре с величинами основности азолов (pK_a) указывает на симбатность в их уменьшении (табл. 1). Убывание энергии взаимодействия азо-

лов с фенолом $-\Delta H$ происходит, в целом, в том же направлении при почти неизменном энтропийном факторе ΔS .

Наряду с термодинамическими параметрами молекул нами определены значения спектральных смещений $\Delta\nu$, которые представляют собой разность между частотами валентных колебаний мономерных и ассоциированных групп ОН фенола и могут быть мерой энергии водородных связей в соответствии с правилом Баджера — Бауэра. В случае изоструктурных азолов значение $\Delta\nu$ для 1-этилзамещенных постоянно выше, чем для 1-винилзамещенных. Однако строгой линейной зависимости между величинами $\Delta\nu$ и $-\Delta H$ нет (коэффициент корреляции $r=0,893$), а имеется только общая тенденция к увеличению $-\Delta H$ с ростом $\Delta\nu$ (рис. 2). Это может быть обусловлено ограничением свободной ориентации центров, принимающих участие в водородной связи, и различной электронной структурой изученных азолов.

Совокупность полученных данных позволяет сравнить электронодонорную способность исследованных соединений.

Наибольшей основностью обладают имидазолы. Основность триазолов и пиразолов понижена за счет взаимного индуктивного влияния гетероатомов. Наличие метильных и этильных групп в соответствующих азолах повышает электронную плотность на «пиридиновом» атоме азота. Значения K_{as} , $-\Delta H$ и $\Delta\nu$ для соединений I—III, V, VII—IX выше, чем для 1-винильных производных (IV, VI, X, XI, XII).

Наименьшей основностью среди изучаемых соединений обладает 1-винилпиразол (XII). Обращает на себя внимание очень резкое изменение значений параметров K_{as} , $-\Delta H$ и $\Delta\nu$ при переходе к 1-этилпиразолу (V). По-видимому, это обусловлено большой чувствительностью центра координации пиразолов (атом N_2) к индуктивному влиянию групп $CH_2=CH-$ и C_2H_5 , а также наложением эффекта сопряжения с участием группы $CH_2=CH-$.

Молекулы триазолов содержат два возможных центра образования водородной связи — атомы N_2 и N_3 . Близкие значения K_{as} , $-\Delta H$ и $\Delta\nu$ для 1-этил- и 1-винилбензтриазолов (IX, XI) могут служить доказательством того, что центром основности в этих молекулах является атом N_3 . Кроме того, при взаимодействии фенола с атомом N_2 1-винилбензтриазола (XI) величины $-\Delta H$ и K_{as} должны были быть меньше, чем для 1-винилпиразола (XII).

Таким образом, падение основности (pK_a) в последовательности имидазол > пиразол > 1,2,4-триазол > бензотриазол в результате индуктивного и мезомерного эффектов заместителей может существенно изменяться.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
4 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Скворцова, Докторская диссертация, Иркутск, 1970. ² R. Lidemann, G. Zundell, J. Chem. Soc. Farad. Trans., Part 2, v. 68, 979 (1972). ³ R. Mecke, Disc. Farad. Soc., № 9, 161 (1950). ⁴ D. L. Powell, R. West, Spectrochim. acta, v. 20, 983 (1964). ⁵ Физические методы в химии гетероциклических соединений, ред. А. Р. Катрицкий, М.—Л., 1966, стр. 110.

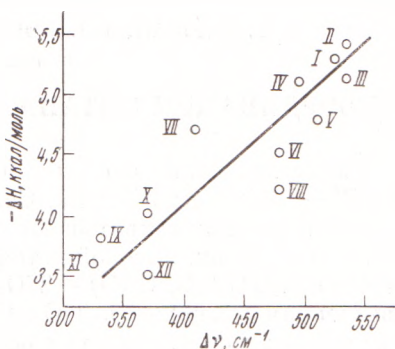


Рис. 2. Зависимость между величинами $-\Delta H$ и $\Delta\nu$ при образовании водородной связи 1-винил- и 1-этил-азолов с фенолом. Цифры соответствуют соединениям в табл. 1