

Ю. М. Евтушенко, Б. Е. Зайцев, В. М. Иванов,
К. М. Гитис, Е. Ю. Комарова

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АЛКИЛ(АРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ ИМИДАЗОЛА

Методом экстраполяции определены константы кислотности некоторых алкил-(арил)производных имидазола в воде и ацетоне. Оценено нивелирующе-дифференцирующее действие некоторых растворителей на кислотные свойства имидазолов.

Имидазолы, замещенные в положении 2, нашли широкое применение как катализаторы отверждения эпоксидных смол [1—3], а также при определении гидроксильных групп в полимерах методом фталоилирования [4, 5].

Следует полагать, что скорость отверждения эпоксидных смол будет определяться нуклеофильностью катализатора, в качестве количественной характеристики которой можно рассматривать константы протонирования имидазолов. Поскольку имидазолы используют в реакциях, протекающих в неводных растворах и смесях, необходимо знание их протолитических характеристик.

Данные по кислотности имидазолов [6] носят ограниченный и неоднозначный характер. Целью настоящей работы является изучение протолитических характеристик некоторых производных имидазола в воде, водно-ацетоновых растворах и неводных растворителях.

В работе использованы 2-фенил- (I), 2-ундецил- (II), 2-гептил- (III), 2-гексил- (IV), 2-этил- (V), 2-метил- (VI), 2,4-диметил- (VII) и 2-этил-4-метил- (VIII) имидазолы.

Большинство замещенных имидазола нерастворимо в воде, поэтому предпринята попытка определения констант протонирования методом последовательного разбавления ацетоновых растворов водой и построения экстраполяционных зависимостей

$$pK_{ai} = a C_a + b,$$

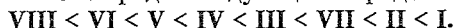
где C_a — массовая доля ацетона в водно-ацетоновом растворе, a — тангенс угла наклона линейной зависимости, b — отрезок, отсекаемый экстраполяционной прямой на оси ординат.

Линейные зависимости представлены на рис. 1, результаты статистической обработки по методу наименьших квадратов [7] — в табл. 1. Константы протонирования соединений I, V, VI для водных растворов хорошо согласуются с литературными данными. Уточненное значение pK_a для имидазола VII составляет 7,96 (приближенное, по литературным данным, около 8,5).

Кислотные свойства имидазолов в воде увеличиваются в ряду



При $C_a = 1$ значения pK_a , полученные из экстраполяционных уравнений, позволяют представить этот ряд в следующем порядке:



Абсолютные значения pK_a в этом ряду носят формальный характер, однако изменение порядка расположения имидазолов может быть использовано для оценки сольватирующего действия ацетона. Так, величина pK_a для имидазола VI должна существенно увеличиться, а для VII — уменьшиться по сравнению с pK_a других имидазолов в воде, положение которых в указанных рядах практически не меняется при переходе от воды к ацетону. Для имидазолов I и VI разности экстраполяционных значений $\Delta pK_a = pK_a(VI) - pK_a(I)$ увеличиваются при переходе от воды к ацетону, что

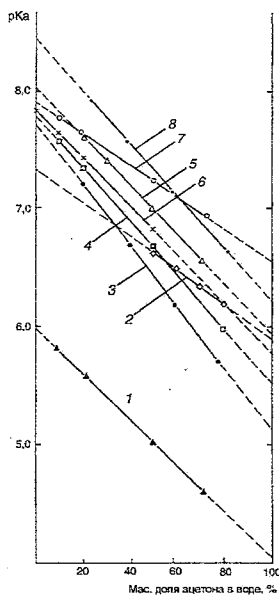


Рис. 1. Зависимость величин pK_a имидазолов от массовой доли ацетона в растворе: 1 — I; 2 — II; 3 — III; 4 — IV; 5 — V; 6 — VI; 7 — VII; 8 — VIII

позволяет предположить большее дифференцирующее действие ацетона на разность величин pK_a . Отнесение ΔpK_a к величинам абсолютных шкал кислотности воды ($K_s = 14$) и ацетона ($K_s = 21,4$) [8] 0,259 и 0,123 соответственно позволяет сделать вывод об усилении дифференцирующего действия ацетона за счет увеличения протяженности шкалы кислотности ацетона, тогда как кислотные свойства имидазола нивелируются ввиду уменьшения относительной величины $\Delta pK_a/K_s$.

Тангенс угла наклона экстраполяционных зависимостей к оси абсцисс можно рассматривать в качестве количественной характеристики сольватирующего влияния ацетона на протяженность шкалы кислотности смешанного растворителя и величины констант протонирования имидазолов. Несмотря на формальный характер ряда кислотности имидазолов в ацетоне видно, что он хорошо согласуется с параметрами мезомерного эффекта заместителей для 2-замещенных имидазола, тогда как в воде эта корреляция нарушена.

Для оценки кислотно-основных свойств веществ в неводных растворителях и нивелирующе-дифференцирующего влияния последних, как правило, используют метод определения констант ионизации с применением стандарта и последующего расчета на основании величин потенциалов полунейтрализации по уравнению Гендерсона [9]. В настоящей

Т а б л и ц а 1

Результаты определения констант протонирования имидазолов в воде ($n = 5$; $p = 0,95$)

Имид-азол	Уравнение прямой $pK_f = (a + \Delta a)C_a + (b + \Delta b)$	S_r	pK_a		Лиге-ратура [6]
			$C_a = 0$	$C_a = 1$	
VI	$(-2,07 + 0,01)C_a + (7,88 + 0,05)$	0,015	7,88	5,81	7,85; 8,16
I	$(-2,69 + 0,08)C_a + (6,30 + 0,05)$	0,054	6,30	3,61	6,39; 6,48
IV	$(-2,37 + 0,01)C_a + (7,89 + 0,07)$	0,20	7,89	5,52	—
III	$(-2,73 + 0,01)C_a + (7,81 + 0,01)$	0,005	7,81	5,08	—
II	$(-3,00 + 0,00)C_a + (7,35 + 0,00)$	0	7,35	4,35	—
V	$(-2,37 + 0,02)C_a + (8,07 + 0,06)$	0,08	8,07	5,70	8,00
VII	$(-2,88 + 0,02)C_a + (7,96 + 0,08)$	0,07	7,96	5,08	8,50
VIII	$(-2,41 + 0,01)C_a + (8,50 + 0,05)$	0,08	8,50	6,09	—

работе применен другой подход — определение потенциалов полунейтрализации двух имидазолов, pK_a которых в воде существенно различаются (например, имидазолы I и VI). Уравнения Гендерсона могут быть записаны в виде

$$pK_a(I) = pH_{ст} + \frac{E_{1/2}(I) - E_{1/2 ст}}{0,059}; \quad pK_a(VI) = pH_{ст} + \frac{E_{1/2}(VI) - E_{1/2 ст}}{0,059}.$$

$$\text{Тогда } \Delta pK_a = pK_a(VI) - pK_a(I) = \frac{E_{1/2}(VI) - E_{1/2}(I)}{0,059}.$$

Величина ΔpK_a , определенная на основании величин потенциалов полунейтрализации, является количественной характеристикой нивелирующе-дифференцирующего влияния неводных растворителей на кислотно-основные свойства. Отнесение ΔpK_a к абсолютному значению K_s для данного растворителя может служить характеристикой нивелирующе-дифференцирующего действия последнего по сравнению с другими растворителями.

Проведено потенциометрическое титрование имидазолов I и VI в различных растворителях (табл. 2). Определены потенциалы полунейтрализации и величины интервалов потенциала (ΔE), представляющих собой разность между потенциалом системы при 100% избытке титранта и потенциалом полунейтрализации. На основании полученных результатов рассчитаны $\Delta E_{1/2}$ и ΔpK_a . Для сравнения дифференцирующей способности различных растворителей использовали расчетные величины $\Delta pK_a/K_s$.

Анализ данных табл. 2 позволяет сделать вывод, что максимальным дифференцирующим эффектом по отношению к имидазолам обладает вода, несмотря на то что максимальная разница потенциалов полунейтрализации наблюдается в ацетонитриле. Однако этот растворитель является наиболее подходящим для дифференциального титрования имидазолов, поскольку последние характеризуются хорошей растворимостью в нем по сравнению с водой, а величина скачка потенциала позволяет фиксировать точку эквивалентности с достаточной высокой точностью.

При титровании в кетонах следует избегать растворителей, склонных к keto-енольной таутомерии, нивелирующих кислотность имидазолов. Из гликолевых растворителей максимальным дифференцирующим эффектом обладает 1,4-бутандиол. Титрование в спиртах нормального строения указывает на неоднозначность зависимости дифференцирующей способности от молекулярной массы, тогда как вторичные спирты снижают дифференцирующее влияние по мере роста молекулярной массы.

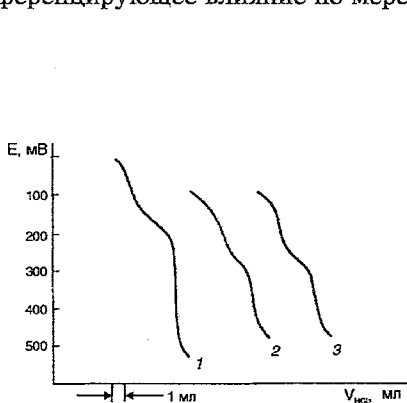


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования имидазольных пар:
1 — I + VI в ацетонитриле; 2 — I + VI в ТГФ; 3 — I + VIII в ТГФ

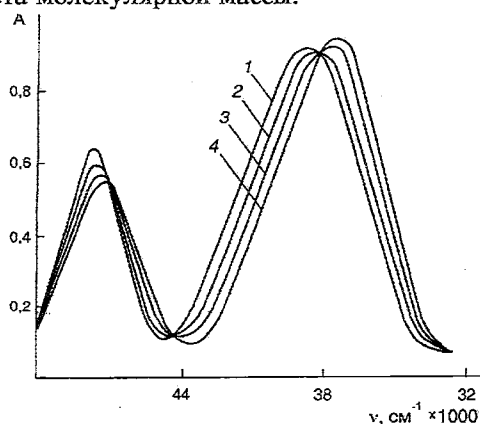


Рис. 3. Спектрофотометрическое титрование имидазола I в ацетонитриле ($C = 0,0008$ г/60 мл), pH: 1 — 1,32; 2 — 1,92; 3 — 2,87; 4 — 3,96

Т а б л и ц а 2

Условия потенциметрического титрования имидазолов
I и VI в неводных растворителях

Растворитель	Имидазол	$E_{1/2}$, мВ	ΔE , мВ	$\Delta E_{1/2}$, мВ	ΔpK_a , мВ	K_s	$\Delta pK_a/K_s$
Ацетон	VI	381,9	208,1	38,1	0,65	21,4	0,030
	I	420,0	170,0				
Диацетоновый спирт	VI	268,3	181,7	8,6	0,15	—	—
	I	276,9	173,1				
Ацетилацетон	VI	378,4	191,6	8,3	0,14	—	—
	I	386,7	184,0				
Бутилацетат	VI	349,6	270,4	13,5	0,23	23,28	0,010
	I	363,1	256,9				
Этиленгликоль	VI	189,7	91,4	8,9	0,15	15,75	0,010
	I	198,6	100,3				
1,3-Пропиленгликоль	VI	143,3	166,7	38,4	0,65	16,98	0,040
	I	181,7	128,3				
1,4-Бутандиол	VI	123,0	127,0	46,3	0,78	—	—
	I	169,3	80,7				
Пропанол-1	VI	184,7	125,3	31,5	0,53	19,45	0,027
	I	216,2	93,8				
Бутанол-1	VI	187,8	122,2	38,4	0,65	20,1	0,032
	I	226,2	83,8				
Октанол-1	VI	217,5	122,5	28,5	0,48	18,68	0,026
	I	246,0	94,0				
Бензойный спирт	VI	220,5	109,5	2,7	0,05	—	—
	I	223,2	106,8				
Пропанол-2	VI	183,0	137,0	40,6	0,69	20,8	0,033
	I	223,6	76,4				
Бутанол-2	VI	150,9	109,1	35,8	0,61	18,8	0,032
	I	186,7	73,3				
Изоамиловый спирт	VI	192,6	67,4	31,4	0,53	—	—
	I	224,0	36,0				
Ацетонитрил	VI	277,0	343,0	113,4	1,92	33,3	0,058
	I	390,4	229,6				
ДМФА	VI	98,9	151,1	53,8	0,91	23,1	0,039
	I	152,7	97,3				
ДМСО	VI	30,6	149,4	63,8	1,08	33,3	0,032
	I	94,4	85,6				
ТГФ	VI	266,6	183,4	62,0	1,05	—	—
	I	328,6	121,4				
Хлорбензол	VI	327,3	272,2	88,5	1,50	—	—
	I	415,8	184,2				
Вода	VI	86,9	199,8	86,9	1,55	14,0	0,111
	I	0	156,4				

Поскольку величины ΔpK_a , а следовательно, и $\Delta E_{1/2}$ должны быть постоянными для данной пары имидазолов, они могут быть использованы для идентификации веществ потенциметрическим методом. На рис. 2 представлены кривые потенциметрического титрования некоторых имидазольных пар (алкил- и арилзамещенные); имидазольные пары с алифатическими заместителями отдельно не титруются.

Для оценки возможности определения констант кислотности имидазолов выполнено спектрофотометрическое титрование имидазолов I и VI в воде. Установлено, что наибольший гипсохромный сдвиг полос поглощения

в результате протонирования наблюдается для имидазола I. Спектры обратимы при изменении pH. Полученные величины $pK_a(I) = 6,36$ и $pK_a(VI) = 7,81$ хорошо согласуются с результатами, найденными потенциометрическим методом.

Спектрофотометрическое титрование имидазола I, выбранного в качестве стандарта для определения константы кислотности соединения VI в ацетонитриле, представлено на рис. 3. По данным спектрофотометрического и потенциометрического титрований определена $pK_a(I) = 2,89$, вычисленная по уравнению Гендерсона $pK_a(VI) = 4,81$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе имидазолы I—VIII синтезированы в ИОХ РАН по методам [10, 11]. Растворители имели квалификацию х. ч. или ч. д. а. В качестве титрантов использовали 0,1 М растворы HCl в воде (из фиксаля). Измерения pH и потенциометрическое титрование проводили на приборе Mettler DL 40 RC со стеклянным и каломельным электродами. При титровании водных и водно-ацетоновых растворов каломельный электрод заполняли водным насыщенным раствором KCl, при титровании в неводных растворах раствор соли готовили в метаноле. Константы кислотности в воде и водно-ацетоновых растворах определяли по методике работы [12]. Навеску имидазола (около 0,05 мкмоль) растворяли в 60 мл растворителя и титровали 0,1 М раствором кислоты с максимальным расходом титранта 2 мл (инкремент 0,05 мл). Спектрофотометрическое титрование проводили на приборе Specord UV-vis в кюветах 1 см на фоне чистого растворителя с одновременной регистрацией pH раствора. Концентрация имидазолов составляла 0,1...0,12 мкмоль/л, 0,1 М растворы титрантов вводили микрошприцем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А. Т., Анраксина Л. М., Шумовская Л. Г. / ЖПК. — Л., 1983. — Деп. в ВИНТИ 23.01.85, № 798-85 Деп.
2. Barton J. M. // Macromol. Chem. Macromol. Symp. — 1987. — Vol. 7. — P. 23.
3. Hodd K. A., Bottomley L., Rezaifard A., Rezande C. // Adhesion' 90: 4th Int. Conf. incorpor. 1st Eur. Conf. Adhes. Abstr. of paper. — Cambridge; London, 1990. — P. 9/1.
4. Carey A., Wellous S. L., Elder D. K. // Polyurethane. New Paths Progr. Market. Technol. Proc. SPI 6 Int. Techn. Market. Conf. Abstr. of paper. — San Diego, Calif., New York, 1983. — N 1. — P. 36.
5. Carey M. A., Wellous S. L., Elder D. K. // J. Cell. Plast. — 1984. — Vol. 20. — P. 36.
6. Grimmet M. R. // Adv. Heterocycl. Chem. — New York; London: Acad. Press, 1980. — Vol. 27. — P. 241.
7. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1968. — 382 с.
8. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов. — М.: Химия, 1982. — 256 с.
9. Крешков А. П., Алдарова Н. Ш., Танганов Б. В. // ЖАХ. — 1970. — Т. 25. — С. 362.
10. Гитис К. М., Неумоева Г. Е., Раевская Н. И., Арутюнянц Г. А., Исагулянц Г. В. // Изв. АН. Сер. хим. — 1992. — № 4. — С. 932.
11. А. с. 1397440 СССР / Исагулянц Г. В., Гитис К. М., Арутюнянц Г. А., Раевская Н. И., Солодов А. Ф. // Б. И. — 1988. — № 19.
12. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. — М.-Л.: Химия, 1964. — 179 с.