

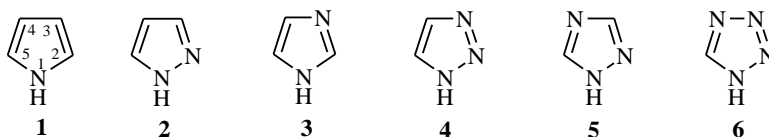
Т. Дж. Кикалишвили, Дж. А. Кереселидзе

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЗОЛОВ**

Проведен корреляционный анализ некоторых физико-химических характеристик пиррола, пиразола, имидазола, триазола и тетразола, рассчитанных квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1. Найден линейные зависимости потенциала ионизации, дипольного момента и кислотности от π -избыточности, а также потенциала ионизации от энтальпии образования исследуемых азолов.

Ключевые слова: азолы, дипольный момент, квантово-химические расчеты, корреляционный анализ, потенциал ионизации, энтальпия.

Пятичленные азотсодержащие гетероциклические соединения – пиррол (1), пиразол (2), имидазол (3), 1,2,3-триазол (4), 1,2,4-триазол (5) и тетразол (6) – обладают многими полезными свойствами [1], поэтому представляет интерес проведение сравнительного анализа некоторых их физико-химических свойств.



С этой целью квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [2] были рассчитаны значения энтальпии образования (ΔH), потенциала ионизации (I), дипольного момента (μ) и π -избыточности (π) [3] исследуемых азолов. Расчеты проводились при полной оптимизации геометрических параметров. Полученные результаты хорошо согласуются с данными последних лет [4, 5]. С использованием данных расчетов были построены корреляционные кривые (рис. 1–3).

Физический смысл (рис. 1а) зависимости потенциала ионизации исследуемых азолов от энтальпии их образования не вполне ясен, однако высокий коэффициент корреляции по Джаффе [6] ($r = 0.98$) позволяет сделать тривиальное заключение о том, что энергия ионизации увеличивается с ростом числа гетероциклических атомов азота и, следовательно, с увеличением значения энтальпии. В то же время потенциал ионизации линейно уменьшается с ростом π -избыточности (рис. 1б). Это значит, что центром протонирования могут служить не только гетероциклические атомы азота, но также атомы углерода пятичленного цикла и что π -избыточность облегчает процесс ионизации.

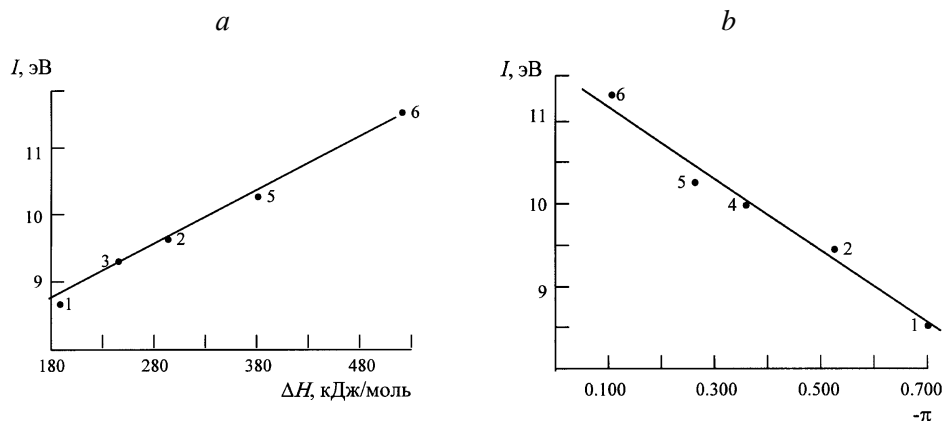


Рис. 1. Зависимость потенциала ионизации I от энтальпии ΔH (a) и π -избыточности (π) азолов (b)

Естественно, что для пиррола **1** как родоначальника азолов характерны самое высокое значение π -избыточности и меньшее значение I , а для тетразола **6** – противоположные свойства. Коэффициент этой корреляции $r = 0.96$. Следовательно, электрофильное замещение является наиболее характерным для пиррола [7], и такая реакционная способность уменьшается в ряду: **1** > **2** > **3** > **4** > **5** > **6**. Аналогичная корреляция наблюдается и для дипольного момента (рис. 2, $r = 0.95$). Согласно этой зависимости, при уменьшении π -заряда на атомах углерода цикла дипольный момент молекулы растет за счет увеличения заряда на атомах азота цикла и, следовательно, полярность молекулы увеличивается в ряду: **6** > **4** > **3** > **2** > **1**.

Известно, что азолы проявляют как основные, так и кислотные свойства [1]. Основность (pK_b) не коррелирует с π -избыточностью, и в этом ряду не наблюдается какой-либо закономерной связи с другими физико-химическими характеристиками. А вот кислотность (pK_a) линейно увеличивается с уменьшением π -избыточности (рис. 3a, $r = 0.96$). Уменьшение π -электронного заряда на атомах углерода цикла вызывает увеличение заряда на атомах азота, связанных с атомом водорода, и, следовательно, увеличение кислотности.

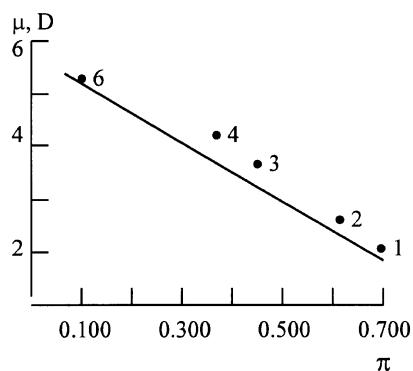


Рис. 2. Зависимость дипольного момента μ от π -избыточности (π) азолов

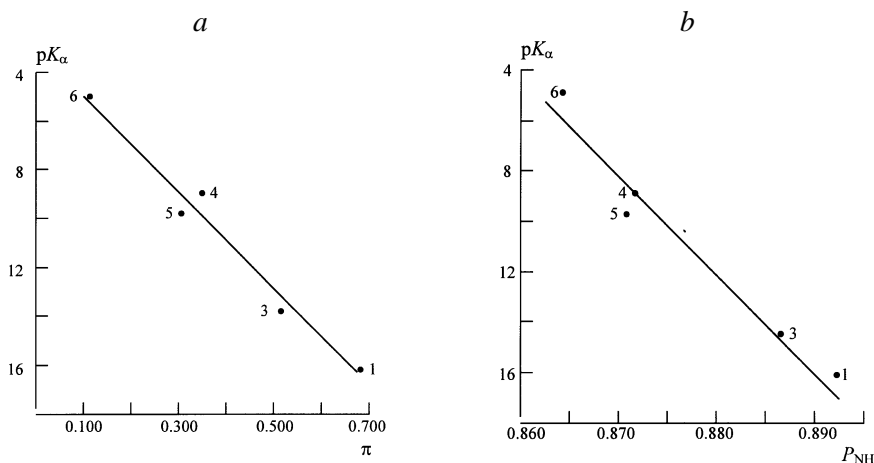


Рис.3. Зависимость кислотности pK_a от π -избыточности (π) азолов (a) и порядка связи группы NH (P_{NH}) (b)

Возможность выявления общей закономерности изменения физико-химических свойств азолов, по-видимому, является нереальной, однако нахождение некоторых корреляций несомненно способствует их сравнительному количественному описанию.

Кислотность азолов можно также описать количественно с использованием значения порядка связи группы NH (P_{NH}). Действительно, как видно из рис. 3b, кислотность азолов линейно уменьшается с ростом значения P_{NH} ($r = 0.97$), что объясняется увеличением подвижности аминного протона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Департамента науки и технологий Республики Грузия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Р. Гриммет, *Общая органическая химия*, Химия, Москва, 1985, **8**, 429.
2. M. I. S. Dewar, E. G. Zeobish, E. F. Healy, J. S. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
3. А. Ф. Пожарский, *ХТС*, 723 (1977).
4. C. Ogretir, S. Yarligan, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **425**, 249 (1998).
5. C. S. Gyeong, C. Y. Gu, P. B. Sam, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **432**, 41 (1998).
6. Н. Н. Jaffe, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
7. G. Marino, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 235 (1971).

Тбилисский государственный университет
им. И. Джавахидови,
Тбилиси 380028, Республика Грузия
e-mail: kjumber@hotmail.com

Поступило в редакцию 17.12.2001