

Т. Дж. Кикалишвили, Дж. А. Кереселидзе

О ТРИМЕРНОМ МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ИМИДАЗОЛЕ

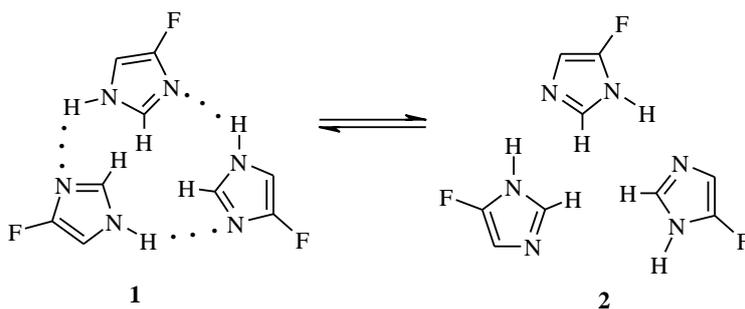
Квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 рассчитаны энергетические, электронные и структурные характеристики таутомерного превращения имидазола. На основании расчетных данных сделан вывод, что в процессе таутомерного превращения 1Н-имидазол \rightleftharpoons 3Н-имидазол перенос протона может осуществляться по тримерному механизму.

Ключевые слова: имидазол, тример, квантово-химический расчет, таутомерия.

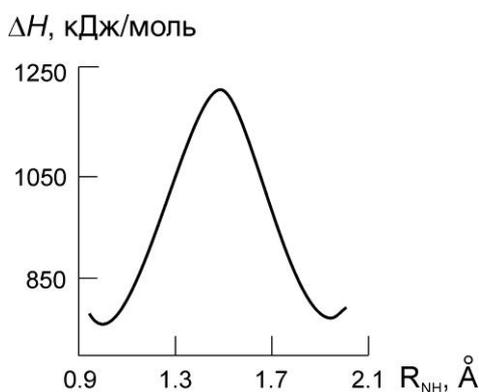
Таутомерное превращение 1Н-имидазол \rightleftharpoons 3Н-имидазол, главным образом, связано с подвижностью протона у атома азота пиррольного типа. Экспериментальное обнаружение таутомерных форм часто затруднено вследствие высокой скорости обмена протона группы NH. Не исключено, что такой обмен имеет межмолекулярный характер, т. е. происходит с участием двух или большего числа молекул имидазола [1, 2].

Димерные, тримерные и тетрамерные механизмы переноса протона в пиразоле были подтверждены многими авторами [3–6], однако аналогичные данные для имидазола в литературе отсутствуют. Это, по-видимому, связано с пространственным затруднением 1Н–3Н-переноса протона в имидазоле в отличие от пиразола, в котором атомы азота находятся в *орто*-положении.

Мы предлагаем тримерный механизм 1Н–3Н-таутомерного превращения, поскольку димерный механизм геометрически не реализуется.



С целью количественного описания одновременного переноса трех протонов на примере тримера имидазола **1** квантово-химическим методом AM1 [7] в режиме координаты реакции были рассчитаны энергетические, электронные и структурные характеристики этого процесса. Геометрия таутомерной структуры была полностью оптимизирована. Прямое расстояние R_{NH} между крайними атомами в триаде водородных связей



Зависимость энтальпии ΔH переноса протона в тримере имидазола **1** от координаты реакции R_{NH}

составляет 2.94 \AA , а угол $\varphi_{NHN} = 154.3^\circ$. Расстояния между водородными атомами, расположенными в центре тримерной структуры, находятся в пределах $1.28\text{--}1.48 \text{ \AA}$.

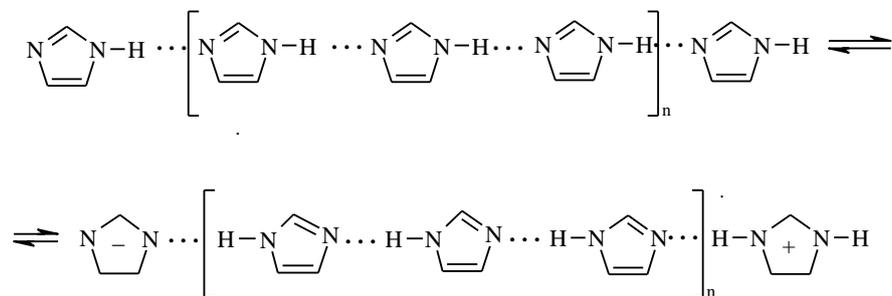
На рисунке приведена энергетическая диаграмма таутомерного процесса. Высокое значение энтальпии активации ($\Delta\Delta H^\ddagger = 454.4 \text{ кДж/моль}$) и низкое значение теплоты реакции ($\Delta\Delta H = 3.8 \text{ кДж/моль}$) являются основанием для предположения о туннельном переносе протона в тримере имидазола **1** (для олигомера **3** $\Delta\Delta H = 3.7 \text{ кДж/моль}$). Аналогичное соображение было высказано ранее [8, 9] на основании получения почти симметричного двоямного потенциала для межмолекулярной водородной связи $\text{HN}\cdots\text{H}$ в имидазоле.

Константа таутомерного тримерного равновесия (K_T) вычислена по формуле, аналогичной предложенной ранее [10]:

$$K_T = \frac{P_{NH}^2 P_{N=C}^2 (P_{CN}^1 P_{HN}^2 - P_{CN}^2 P_{HN}^1)}{P_{CN}^2 P_{HN}^2 (P_{NH}^1 P_{N=C}^2 - P_{NH}^2 P_{N=C}^1)}, \quad (1)$$

где P_{ij}^1 и P_{ij}^2 – значения порядков связей для первого и второго термов.

Нами был также рассмотрен олигомерный механизм переноса протона в имидазоле:



Для этой структуры рассчитать энтальпию активации не удалось из-за ее чрезмерно высокого значения, по-видимому, обусловленного ионными формами крайних молекул олигомерной цепи имидазола **3** [9].

Что касается зависимости константы равновесия от механизма переноса протона, то представляются более реальными значения, вычисленные по формуле (1) (для тримера $\lg K_T = -1.96$, для олигомера $\lg K_T = -1.72$), так как классическая термодинамическая формула $\lg K_T = -\Delta H/2.3 RT$ оказалась к механизму нечувствительной (для тримера и олигомера $\lg K_T = -0.67$).

На основании анализа результатов квантово-химических расчетов можно сделать вывод, что в имидазоле 1Н–3Н-таутомерное превращение осуществляется по тримерному механизму с туннельным переносом протона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. М. Р. Гримметт, в кн. *Общая органическая химия*, под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса, Химия, Москва, 1985, **8**, 429.
2. B. S. Hickman, M. Maskal, J. J. Titman, I. G. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11486 (1999).
3. A. Baldy, J. Elguero, R. Faure, M. Pierot, E. J. Vinset, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5290 (1985).
4. C. Foces-Foces, A. L. Llamas-Saiz, R. M. Claramunt, C. Lopez, J. Elguero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1143 (1994).
5. A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, I. Sobrados, J. Elguero, W. Mautermans, *Acta crystallogr.*, **C49**, 724 (1993).
6. T. Sugarava, I. Takasu, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **32**, 219 (1985).
7. M. I. S. Dewar, E. G. Zeobish, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
8. H. Zimmerman, *Z. Electrochem.*, **65**, 821 (1961).
9. A. N. Nesmeyanov, E. B. Zavelovich, V. N. Babin, N. S. Kochetkova, E. I. Fedin, *Tetrahedron*, **31**, 1461 (1975).
10. Дж. А. Кереселидзе, *XTC*, 752 (1999).

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

Поступило в редакцию 12.09.2001