

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

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МАЛЕИНОВОГО И ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДОВ С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ

Реакция малеинового ангидрида с 2-метилимидазолом в ацетонитриле и ДМФА сопровождается появлением интенсивных полос поглощения в видимой части спектра, обусловленных образованием молекулярных комплексов. В ацетонитриле реакция протекает по двум направлениям — с образованием амида кислоты и молекулярного комплекса. Фталевый ангидрид взаимодействует с 2-метилимидазолом с образованием амида кислоты и не образует молекулярных комплексов.

Ключевые слова: 2-метилимидазол, N-ацил-2-метилимидазолы, π -комплексы, электронные спектры поглощения.

Имидазол катализирует реакцию фталоилирования спиртов, используемую для количественного определения гидроксильных групп в полимерных материалах [1], причем скорость реакции в присутствии имидазола на порядок выше, чем в пиридине. Различия каталитической активности имидазолов и третичных аминов по отношению к ангидридам предполагают определенные особенности кинетического и стехиометрического характера в процессе их взаимодействия. Целью настоящей работы являлось изучение химизма взаимодействия малеинового и фталевого ангидридов с 2-метилимидазолом (**1**). Выбор ангидридов обусловлен тем, что фталевый ангидрид (**2**) представляет собой один из широко используемых реагентов на гидроксильные группы [2], а малеиновый ангидрид (**3**) образует с имидазолами окрашенные соединения в растворах.

Для исследования начальной стадии реакции ангидрида **3** с 2-метилимидазолом **1** в ацетонитриле до выпадения белого осадка был использован метод ИК спектроскопии. В спектре ангидрида **3** в начале реакции с имидазолом **1** присутствуют две полосы поглощения при 1780 и 1800 см^{-1} (в спектре исходного ангидрида **3** полоса при 1780 см^{-1}), причем интенсивность второй полосы усиливается с увеличением концентрации соединения **1**; реакция протекает с изменением цвета раствора от бесцветного к желтому, а затем к оранжевому. Последний цветовой переход сопровождается образованием осадка и уменьшением интенсивностей обеих полос поглощения, причем уменьшение интенсивности полосы при 1800 см^{-1} происходит значительно быстрее, чем при 1780 см^{-1} . Ангидрид **2** реагирует с имидазолом **1** в ацетонитриле очень медленно, без изменения цвета раствора и выпадения белого осадка. При этом в ИК спектре раствора полосы поглощения при 1800 и 1780 см^{-1} исчезают и появляются полосы поглощения кислоты (1720 см^{-1}) и амида кислоты (1660 см^{-1}) [3].

Взаимодействие ангидрида **3** с избытком триэтиламина или имидазолом **1** в ДМФА сопровождается увеличением полуширины полосы поглощения в электронных спектрах поглощения при 278 нм в сторону длинноволновой области, появлением плеча в области 330 нм и малоинтенсивных полос в видимой области при 370 и 450 нм, ответственных за изменение окраски раствора (рис. 1). На ранней стадии взаимодействия реагентов **1** и **3** интенсивность полосы поглощения при 450 нм сначала резко возрастает, а затем постепенно уменьшается (аналогично полосе поглощения при 1800 см^{-1} в ИК спектре раствора в ацетонитриле). При соотношении реагентов **1** : **3** 1 : 1 в спектре наблюдается четко выраженная изобестическая точка при 284 нм, которая отсутствует при соотношении 1 : 2.

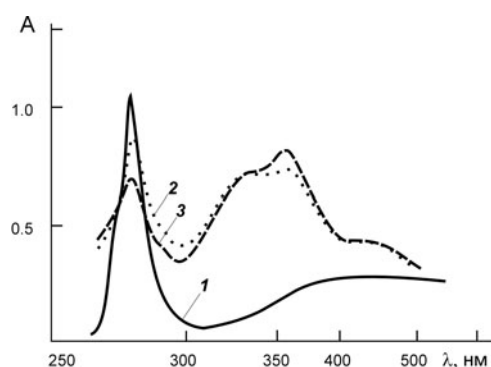


Рис. 1. Электронные спектры соединений в ДМФА ($l = 1\text{ см}$): 1 — малеиновый ангидрид (0.037%) + 2-метилимидазол (0.031%), время реакции 1 мин; 2 — малеиновый ангидрид (0.037%) + 2-метилимидазол (0.031%), время реакции 90 мин; 3 — малеиновый ангидрид (0.037%) + 2-метилимидазол (0.062%), время реакции 90 мин

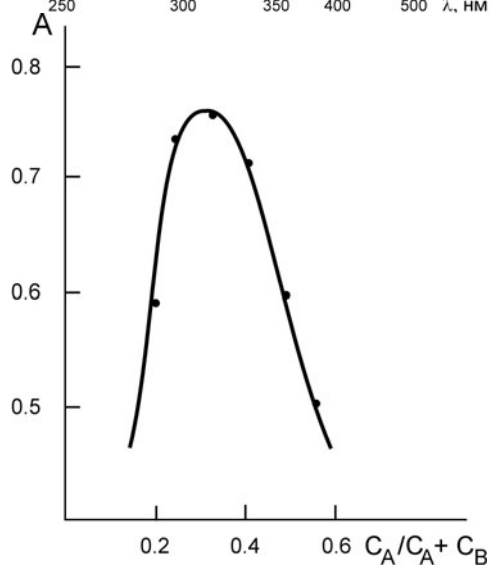


Рис. 2. Изомольные серии в ДМФА (фильтр 480 нм, $l = 1\text{ см}$; C_A — малеиновый ангидрид; C_B — 2-метилимидазол. $C_A + C_B = \text{const} = 3.1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

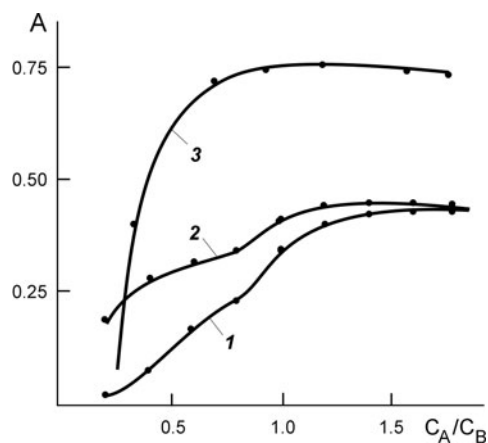


Рис. 3. Кривые насыщения 2-метилимидазола малеиновым ангидридом в ДМФА в координатах оптической плотности от концентрации (фильтр 480 нм, $l = 1\text{ см}$): 1 — при постоянной концентрации 2-метилимидазола ($C = 0.061\%$, время реакции 3 ч); 2 — при постоянной концентрации 2-метилимидазола ($C = 0.061\%$, время реакции 12 ч); 3 — при постоянной концентрации малеинового ангидрида ($C = 0.051\%$, время реакции 3 ч)

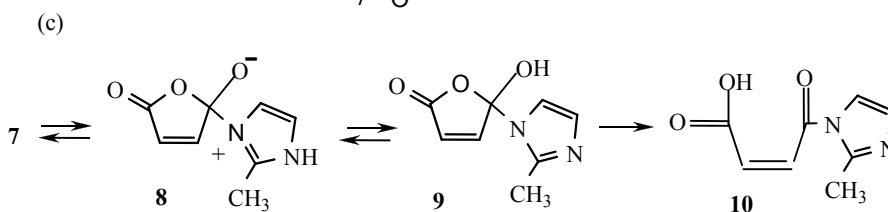
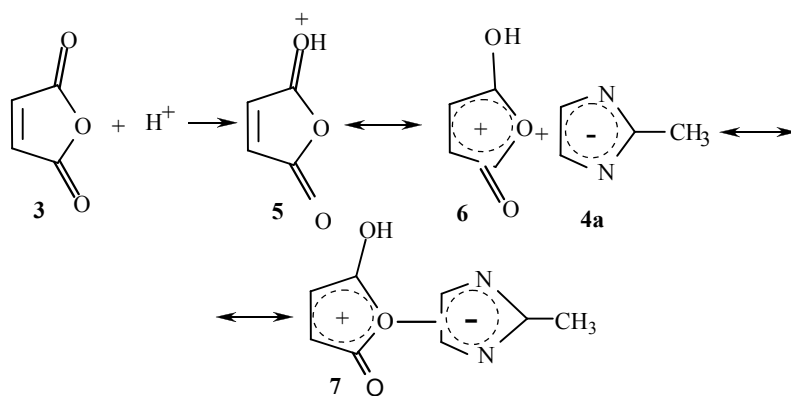
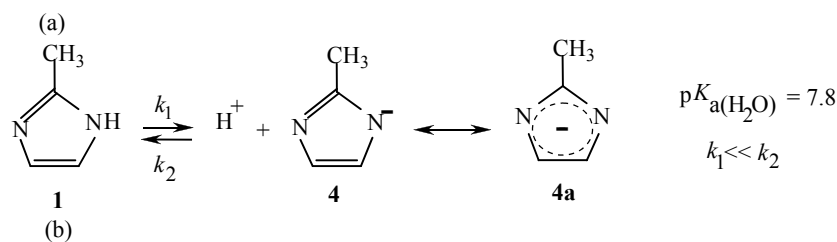
Для определения состава образующихся аддуктов использовали спектрофотометрические методы изомолярных серий (рис. 2) и насыщения (рис. 3) [4]. Оптическую плотность растворов измеряли со светофильтром ($\lambda_{\max} = 480$ нм). Наличие двух точек перегиба на кривой насыщения позволяет предположить ступенчатый характер образования аддуктов **1** : **3** (1 : 1 и 2 : 1). Преимущественное образование аддуктов **2** : 1 в условиях избытка соединения **1** иллюстрирует кривая зависимости оптической плотности от соотношения реагирующих изомолярных серий веществ.

В ИК спектрах раствора неокрашенного соединения на основе ангидрида **2** и имидазола **1**, выделенного из раствора в ацетонитриле, присутствуют две интенсивные полосы поглощения при 1740 см^{-1} (раствор в метаноле) и 1735 см^{-1} (дисперсия в КВг), которые можно отнести к валентным колебаниям карбоксильных групп, а также полосы 1620 (метанол) и 1610 см^{-1} (КВг) (плечо в области $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$), относящиеся к амидным группам. Методом потенциометрического титрования [5] определена константа протонирования выпадающего в осадок соединения ($pK_a = 3.3$). Известно, что для имидазола **1** $pK_a = 7.69$ [6], для малеиновой и фумаровой кислот 1.92 и 3.02 соответственно [7]. Выделенное соединение на основе ангидрида **2** имеет $pK_a = 2.73$, что близко к известному значению для фталевой кислоты $pK_{a1} = 2.58$ [7]. Окрашенное соединение на основе ангидрида **3** получено и выделено из концентрированных растворов реагентов (т. пл. >170 °С, $\lambda_{\max} = 480$ нм). Вещество представляет собой темноокрашенный порошок, хорошо растворимый в воде и плохо диспергирующийся в КВг.

Следует еще раз подчеркнуть различия в протекании реакции имидазола **1** с ангидридами **2** и **3**. В первом случае скорость реакции сравнительно высока, и в процессе реакции образуется окрашенный растворимый в ацетонитриле продукт, затем белый осадок, тогда как во втором изменение окраски раствора не наблюдается. В то же время, конечными продуктами в обоих случаях являются соединения с одинаковыми функциональными группами карбоксильной и амидной.

При изучении реакции малеинового ангидрида с первичными и вторичными аминами установлено [8], что образование цвиттер-ионных форм является стадией, определяющей скорость реакции.

В общем случае при взаимодействии реагентов **1** и **3** в растворе могут образовываться молекулярные π -комплексы нескольких типов (**1, 3**; **4, 3**; **6-1**; **6-4**). Представление об образовании π -комплекса **7** согласуется с данными работы [9]. Кроме того, в реакционных растворах наблюдается ряд полос в электронных спектрах поглощения, которые могут соответствовать приведенной на схеме последовательности образования молекулярных комплексов. Существование молекулярного комплекса **7** является причиной различия в протекании реакций. Действительно, его образование зависит от соотношения энергий низшей свободной орбитали акцептора и высшей занятой молекулярной орбитали донорной молекулы. Согласно [10], значения потенциалов полярографических волн в ДМФА составляют $E_{1/2} = 0.88$ в **3** и $E_{1/2} = 1.36$ в **2**. Следовательно, ангидрид **3** должен образовывать с имидазолом **1** достаточно прочные молекулярные комплексы, а ангидрид **2** — практически не образует.



На основании изложенного можно сделать вывод о том, что в зависимости от условий реакция ангидрида **3** с имидазолом **1** может идти с образованием амида кислоты и окрашенного молекулярного комплекса. В первом случае лимитирующей стадией является, очевидно, образование цвиттер-иона **8**, во втором — молекулярного комплекса **7**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на приборе Perkin-Elmer 983G в кюветках КВг толщиной 0.1 мм, электронные спектры поглощения — на приборе Specord UV-vis в кварцевых кюветках толщиной 1 см. Оптическую плотность растворов определяли на приборе Spectromom 210 в кюветках 1 см. Потенциометрическое титрование проводили на автотитраторе Mettler DL-40RC со стеклянным и каломельным электродами.

В работе использовали фталевый ангидрид с содержанием основного вещества 99.8%, малеиновый ангидрид с содержанием основного вещества 99.2%, чистоту ангидридов оценивали по реакции с пиперидином [11]. В качестве растворителей использовали ацетонитрил (х. ч.) и диметилформамид (х. ч.). Технический 2-метилимидазол перекристаллизовывали из этанола.

Белый осадок, образующийся в ацетонитриле при взаимодействии ангидрида **3** с имидазолом **1** при концентрации реагентов 0.5—1.5 %, отфильтровывали и высушивали

под вакуумом при 60 °С в течение 1 ч. Аналогично, но при более высоких концентрациях реагентов (>5%), получено соединение на основе ангидрида **2** и имидазола **1**. Окрашенное соединение на основе ангидрида **3** и имидазола **1** получено в ДМФА при концентрации реагентов > 5% и нагревании. После декантации растворителя осадок в виде гелеобразной массы высушивали под вакуумом при 60 °С в течение 2 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. A. Carey, S. L. Wellous, D. K. Elder, *J. Cell. Plast.*, **20**, 42 (1984).
2. С. Сиггиа, Дж. Ханна, *Количественный органический анализ по функциональным группам*, Химия, Москва, 1983, 17.
3. А. Смит, *Прикладная ИК спектроскопия*, Мир, Москва, 1982, 295.
4. М. И. Булатов, И. П. Калинин, *Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа*, Химия, Ленинград, 1968, 178, 181.
5. А. Альберт, Е. Сергент, *Константы ионизации кислот и оснований*, Химия, Москва-Ленинград, 1964, 30.
6. M. R. Grimmet, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **27**, 241 (1980).
7. З. Гауптман, Ю. Грефе, Х. Ремане, *Органическая химия*, Химия, Москва, 1979, 428.
8. R. Kluger, J. Nant, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3325 (1989).
9. Л. Эндрюс, Р. Кифер, *Молекулярные комплексы в органической химии*, Мир, Москва, 1967, 17.
10. Ч. Манн, К. Барнес, *Электрохимические реакции в неводных средах*, Химия, Москва, 1974, 186.
11. Ю. М. Евтушенко, Б. Е. Зайцев, Н. А. Карпушина, в кн. *32-я Науч. конф. Ф-та физ.-мат. и ест. наук РУДН, Тез. докл.*, Изд-во РУДН, Москва, 1977, 57.

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117198, Россия*

Поступило в редакцию 21.10.98