

УДК 547.8 + 541.132

М.А.Ковач, К.А.Марічев, М.І.Короткіх, О.П.Швайка

## КОНСТАНТИ АСОЦІАЦІЇ КАРБЕНОЇДНИХ АЗОЛЄВИХ СОЛЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛІ

За допомогою кондуктометричного методу визначено в ацетонітрилі константи міжїонної асоціації ряду карбеноїдних солей — похідних імідазолію, бензімідазолію та їх макроциклічних бісазолієвих аналогів (краунової та циклофанової структур), перспективних для побудови карбенометалокомплексних каталізаторів. Розглянуто вплив структури солей на константи асоціації. Показано, що при переході від моноазолієвих солей до макроциклічних бісазолієвих аналогів константи асоціації помітно зростають, а вплив будови солі на константи асоціації дещо зменшується.

**Ключові слова:** константи асоціації, карбеноїдні імідазолієві, бензімідазолієві, краунові бісімідазолієві, бісбензімідазолієві солі, бісімідазоліюциклофани.

*ВСТУП.* Солі гетероциклічних сполук, що містять атоми водню в мезо-положенні циклу (між двома гетероатомами) є карбеноїдами, тобто сполуками, здатними утворювати стабільні карбени або реагувати *in situ* як карбени [1–6]. Останні виступають лігандами карбенокомплексів перехідних металів — потужних каталізаторів ряду органічних реакцій і технологічних процесів [7–9], де вони останнім часом використовуються і в наноструктурних варіаціях. Для розуміння хімічної поведінки карбеноїдних гетероциклічних солей у розчинах, зокрема механізмів комплексоутворення, важливим є знання їх констант міжїонної асоціації як макрохарактеристик стану солевидної речовини в рідкому середовищі.

Було вивчено структуру і характеристики іонних форм гетероаренієвих солей в органічних розчинниках, особливості впливу будови на константи міжїонної асоціації, а також реакційну здатність різних іонних форм гетероароматичних солей, зіставлені результати визначень їх констант асоціації кондуктометричним і спектральними методами [10]. У рамках кондуктометричного методу міжїонна асоціація гетероароматичних електролітів в інтервалі концентрацій  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  моль/л визначається наявністю в розчині іонних пар і вільних іонів. При вищих концентраціях картина змінюється внаслідок утворення іонних трійників.

Зауважимо, що відомі моделі розрахунків

констант асоціації електролітів у кондуктометрії (наприклад Фуосса–Крауса, Ебелінга та ін.) виходять із припущення точкових розмірів або сферичних іонних об'ємів і коректні для симетричних електролітів (з іонним співвідношенням в електроліті 1:1, наприклад NaCl т.п.), але проблематичні для несиметричних, тобто з іншим іонним співвідношенням ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Хоча симетричні гетероароматичні електроліти типу  $\text{Htar}^+\text{An}^-$  ( $\text{Htar}^+$  — гетероароматичний катіон) далекі від точкових розмірів і, мабуть, не досить близькі до сферичних об'ємів, в ряді робіт показана прийнятна близькість кондуктометричних (у вищезгаданих методах) і спектральних визначень констант асоціації, а також кондуктометричних і рентгенографічних даних за найменшою міжїонною відстанню [10], що свідчить про можливість застосування класичних кондуктометричних моделей розрахунків констант асоціації у певних концентраційних межах принаймні для порівняльних оцінок впливу будови органічних солей на асоціативні/дисоціативні властивості.

У той же час при переході до складніших ароматичних електролітів краунової ( $[\text{CrnX}]^+\text{X}^-$ ) і циклофанової ( $[\text{CphX}]^+\text{X}^-$ ) структур виникає проблема їх несиметричності а, отже, застосовності відомих моделей розрахунків констант асоціації. Однак, на відміну від простих несиметричних неорганічних електролітів, у складних органічних (краунових, циклофанових) струк-

турах слід очікувати більш розвинених міжіонних взаємодій. Адже тут можливі іон-парні утворення як внаслідок кулонівських взаємодій між позитивно зарядженими площинами циклокатіонів і протиіонів у макроциклах, так і більш стійкі — завдяки водневим зв'язкам, зокрема хелатного типу.

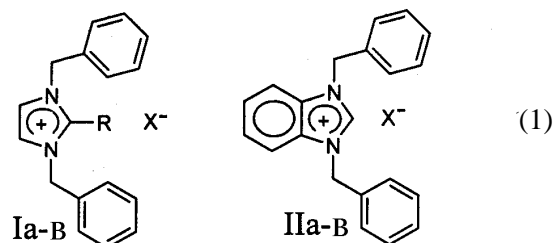
Так, у карбеноїдних імідазоліоциклофанах [11–13] і триподальних рецепторах [14–17] у кристалах (із залученням РСА) і в розчинах передбачається зв'язування імідазолієвого катіона з протиіоном через утворення водневих містків Y–H...X. Спектроскопічними методами (<sup>1</sup>H ЯМР і УФ) визначені константи зв'язування в ацетонітрилі, які є високими (10<sup>3</sup>–10<sup>5</sup> л·моль<sup>-1</sup>), особливо для флуоридів [14].

Отже, можна очікувати, що кожен із двох аніонів X у макромолекулярних електролітах типу [CrnX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> і [CphX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> буде по-різному взаємодіяти з катіонною матрицею Crn<sup>++</sup> чи Cph<sup>++</sup>, що за достатньої відмінності цих взаємодій дозволяє припустити участь у дисоціації тільки одного з них — зовнішнього, більш слабо пов'язаного з катіонною матрицею, при одночасному утриманні в ній другого — внутрішнього, що залишився (у [CrnX]<sup>+</sup> або [CphX]<sup>+</sup>). У цьому випадку в [CrnX]<sup>+</sup> або [CphX]<sup>+</sup>, звісно, буде відбуватися ще й посилення зв'язування внутрішнього аніона X з двозарядною макрокатионною матрицею Crn<sup>++</sup> чи Cph<sup>++</sup>. Якщо такий ефект є реальним, згадані макроелектроліти можна з певним наближенням розглядати як симетричні (1:1), припускаючи дисоціацію тільки за участю одного зовнішнього аніона X<sup>-</sup> і макрокатиона [CrnX]<sup>+</sup>/[CphX]<sup>+</sup>, в якому, внаслідок посилення міжіонної внутрішньомолекулярної взаємодії, досить міцно зв'язується другий, внутрішній, аніон X, що не бере участі в дисоціативному процесі за даних умов. Пропонований підхід міг би виявитися корисним для порівняльних оцінок дисоціативних/асоціативних властивостей макроциклічних електролітів як певний етап на шляху можливо більш точних розв'язків проблеми.

З метою зіставлення констант міжіонної асоціації карбеноїдних бісазолієвих макроциклічних систем і їх моноциклічних аналогів зі структурою вивчено солі краунової і циклофанової будов, що містять гетероциклічні катіони,

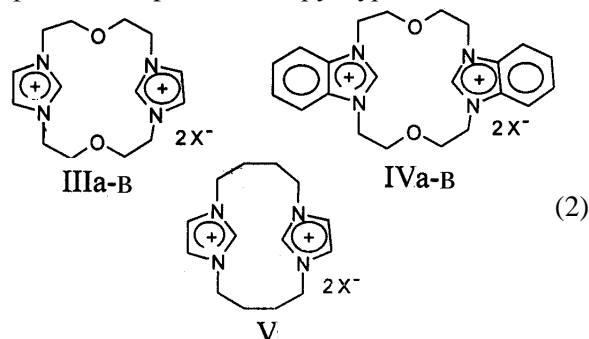
і для порівняння — відповідні моноазолієві солі з аніонами різної нуклеофільності, в різних структурних ситуаціях, а саме:

– мезо-незаміщені моноазолієві солі (I а, II а–в) (схема 1) з протиіонами різної нуклеофільності (Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), для порівняння та їх метильні аналоги (I б,в):



X = ClO<sub>4</sub> (I а,б, II а), Cl (I в, II б), CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (II в);  
R = H (I а), CH<sub>3</sub> (I б,в);

– макроциклічні бісазолієві солі (імідазолієві, бензімідазолієві) краунової ([CrnX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) і циклофанової ([CphX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) структур (III–V):



X = ClO<sub>4</sub> (III а, IV а, V), Cl (III б, IV б), CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (III в, IV в).

Солі такого типу використовуються для створення карбенометалокомплексних каталізаторів модерних ефективних процесів зв'язування атомів вуглецю в синтезі складних молекул [6–9].

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.** Константи асоціації визначали кондуктометричним методом. Електричний опір ацетонітрильних розчинів карбеноїдних солей вимірювали за допомогою моста змінного струму Р-5016 на частоті 1 кГц у чарунці закритого типу при (25 ± 0.01) °С. Константа кондуктометричної чарунки з електродами з гладкої платини ( $K = 5.54 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ) встановлена за методом Джонса і Бредшоу [18]. Константи міжіонної асоціації розраховані за рівнянням Фуосса–Крауса [19], використовуючи результати

вимірювань електричного опору в інтервалі концентрацій  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  моль/л. Для кожної сполуки проводили десять вимірювань з кроком по концентрації біля  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Похибка визначення опору розчинів не перевищувала  $\pm 0.5$  %.

Ацетонітрил очищали кількарисловою перегонкою над пентаоксидом фосфору з наступним висушуванням над молекулярними ситами 0.3 нм до питомої електропровідності  $\kappa = 1 \cdot 10^{-7}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ .

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР записували на спектрометрі Bruker Avance II (400 МГц) (Німеччина) при кімнатній температурі, внутрішній стандарт — тетраметилсилан. Речовини очищали перекристалізацією з відповідних розчинників до сталості значень питомих електропровідностей. Квантово-хімічні розрахунки виконували методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) та PM-3 (програма Gamess 7.1).

Солі Іа–в, Іа–в синтезували алкілюванням відповідних азолів бензилхлоридом у присутності ацетату натрію в ацетатній кислоті аналогічно методиці роботи [20]. Краун-солі ІІІ а,б і ІV а,б, а також циклофанову сіль V одержували алкілюванням 1,5-біс(1-імідазоліл)-3-оксапентанів і 1,4-біс(1-імідазоліл)бутану 1,5-дихлор-3-оксапентаном (хлорексом) і 1-хлор-4-бромбутаном відповідно при нагріванні в *o*-дихлорбензолі [21]. Солі ІІІ в і ІV в отримані вперше шляхом іонного обміну з відповідних хлоридів згідно з методиками, поданими нижче.

*1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію ацетат (ІІІв)*. До розчину 0.1 г (0.29 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісімідазолію в 4 мл абсолютного метанолу додавали 0.047 г (0.58 ммоль) ацетату натрію і 2 мл абсолютного ізопропанолу для зменшення розчинності хлориду натрію, який утворюється в процесі іонного обміну. Суміш кип'ятили протягом 40 хв. Осад хлориду натрію відфільтровували. Розчин випаровували, а сухий залишок розтирали з діетиловим етером в атмосфері азоту, гігроскопічний осад солі ІІІ б відфільтровували і сушили у вакуумі. Вихід 0.11 г (97 %).  $T_{\text{пл}}$  155–156 °С.

Знайдено, %: С 54.8; Н 7.4; N 14.1.  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$ . Розраховано, %: С 54.5; Н 7.1; N 14.1.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 1.84 с (6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.77 с (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.46 м, 4.50 м (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.82 м, 7.83 м (4H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 10.38 с (2H,  $\text{CHN}$ ).

*1,1',3,3'-Біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію ацетат (ІVв)*. До розчину 0.1 г (0.22 ммоль) хлориду 1,1',3,3'-біс(3-окса-1,5-пентилен)бісбензімідазолію в 4 мл абсолютного метанолу додавали 0.037 г (0.44 ммоль) ацетату натрію і 2 мл абсолютного ізопропанолу. При кімнатній температурі випадання осаду не спостерігали. Реакційну суміш кип'ятили протягом 20 хв, внаслідок чого розчин помутнів. Після охолодження суміші хлорид натрію відфільтровували, маточний розчин випаровували. Сухий залишок розтирали з діетиловим етером в атмосфері азоту, гігроскопічний осад солі ІV в відфільтровували і сушили у вакуумі. Вихід 0.095 г (90 %).  $T_{\text{пл}}$  168–169 °С.

Знайдено, %: С 63.1; Н 6.4; N 11.2.  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6$ . Розраховано, %: С 62.9; Н 6.5; N 11.3.

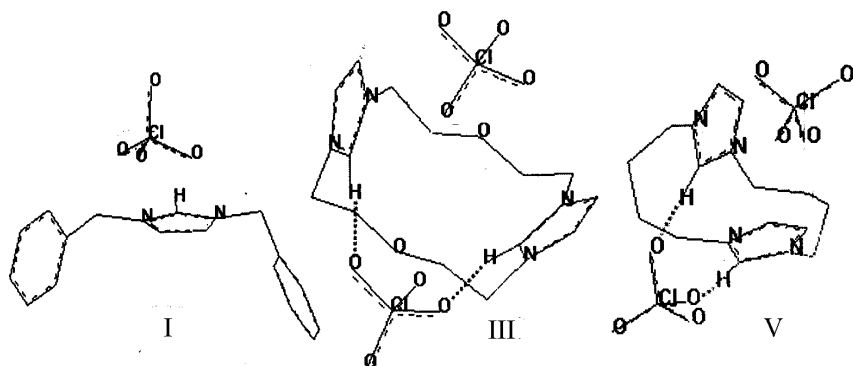
Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 1.78 с (6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.90 с (8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.75 м (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.67 м, 8.18 м (8H, Ar); 10.75 с (2H,  $\text{CHN}$ ).

*1,1',3,3'-Біс(1,4-тетраметилен)бісімідазолій перхлорат (V)*. Суміш 13.0 г (0.068 моль) 1,4-тетраметилен-(1,1'-бісімідазолу) і 7.9 мл (0.068 моль) 1-хлор-4-бромбутана нагрівали протягом 3 год при 120 °С. До реакційної суміші додавали 2 мл диметилформаміду і нагрівання продовжували ще 6 год до завершення утворення бісімідазолієвої солі. Хлоридну сіль виділяли осадженням надлишком етеру (50 мл), маслоподібний продукт переводили у перхлорат додаванням надлишку перхлорату натрію (9.8 г, 0.08 моль) у воді (10 мл), осад відфільтровували, сушили. Вихід солі 522.3 г (49 %).  $T_{\text{пл}}$  78–82 °С ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Знайдено, %: С 38.0, Н 5.1, Cl 15.7, N 12.7.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8$ . Розраховано, %: С 37.8, Н 5.0, Cl 15.9, N 12.7.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$ , м.ч.: 1.81 с (8H,  $\text{CH}_2\text{C}$ ), 4.19 с (8H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 7.75 с (4H,  $\text{C}^{4,5}\text{HN}$ ), 9.09 с (2H,  $\text{C}^2\text{HN}$ ).

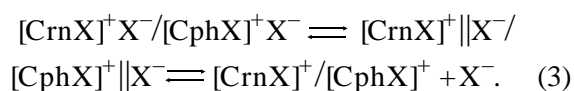
**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Дизайн моноазолієвих солей І а–в, ІІ а–в відповідає кутанівській структурі іонних пар гетероциклічних солей типу І (рисунок) (побудова шляхом оптимізації методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF)), коли протиіон розташовується в іонній парі над площиною гетероциклічного катіона [12, 13, 22], що також узгоджується з даними РСА [10]. Стан макроциклічних солей  $[\text{CrnX}]^+\text{X}^-$  і  $[\text{CphX}]^+\text{X}^-$ , коли зв'язування з катіонною матрицею  $\text{Crn}^{++}$  або  $\text{Cph}^{++}$  обох протиіонів X може помітно відрі-



Дизайн контактних іонних пар імідазолієвих солей простої (I), краун-етерної (III) і циклофанової структур (V).

знятися між собою, відображає їхній дизайн (III, V).

У цих випадках один із протионів — зовнішній — знаходиться в полі впливу двох катіонних гетероядер макромолекули (аналогічно моделі гетероароматичної солі Кутана [22]) і в деяких випадках (зокрема, в ацетатах) може ще пов'язуватись слабкими водневими С–Н...Х<sup>-</sup> зв'язками, відтак здатний брати участь у дисоціації, подібно до моноазолієвих солей, а другий, внутрішній, аніон не бере участі в дисоціації за даних умов, оскільки хелатно зв'язаний з достатньо кислими протонами С<sup>2</sup>–Н імідазолієвих кілець (для споріднених структур рK<sub>a</sub> порядку 3–7, в тетрагідофурані [23]) за допомогою сильних водневих зв'язків, які до того ж зміцнюються у двозарядній катіонній матриці [CrnX]<sup>+</sup>/[CphX]<sup>+</sup> після дисоціативного відщеплення зовнішнього протиона:



Квантово-хімічні розрахунки методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF) згаданих макроциклічних систем з метою перевірки розглянутої концепції виконані для асоційованих [CrnX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/[CphX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> і дисоційованих [CrnX]<sup>+</sup>/[CphX]<sup>+</sup>, Crn<sup>2+</sup>/Cph<sup>2+</sup> частинок, де визначалися ентальпії зв'язування зовнішнього та внутрішнього аніонів Х з матричною частиною у вакуумі.

Як видно з табл. 1, для трьох типів протионів (ClO<sub>4</sub>, Cl, OAc), згідно з квантово-хімічними розрахунками методом DFT (B3LYP5, 6-31G, RHF), енергія зв'язування (E<sub>1</sub>) зовнішнього аніона Х в іонній парі [CrnX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/[CphX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> дійсно суттєво менша, ніж енергія (E<sub>2</sub>) внутрішнього в

макрокатіоні [CrnX]<sup>+</sup>/[CphX]<sup>+</sup>, що відповідає зростанню зарядової взаємодії в останньому лише з одним, внутрішнім, аніоном Х. У розчині зазначені величини, звичайно, повинні бути меншими, але порядок їх зміни, очевидно, залишиться аналогічним.

При дисоціативному відщепленні зовнішнього аніона в іонних парах [CrnX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>/[CphX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> спостерігається ущільнення залишкової катіонної іонної пари [CrnX]<sup>+</sup>/[CphX]<sup>+</sup> передусім

внаслідок скорочення відстаней водневих зв'язків між С<sup>2</sup>–Н у мезо-положенні імідазолієвих циклів у матриці і гетероатомом протиона Х або збільшення кількості Н-зв'язувань аніона Х (як у випадку ацетатів). Наприклад (рисунок), відстані С<sup>2</sup>...О і Н...О у хелатних водневзв'язкових фрагментах С<sup>2a</sup>–Н...О...Н–С<sup>2b</sup> солі IIIа стискаються від 3.061 (2.000) і 2.967 (1.977) Å у [CrnX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> до 2.965 (1.985) і 2.957 (1.918) Å в [CrnX]<sup>+</sup>; солі V — від 3.065 (2.004) і 3.004 (2.009) Å у [CphX]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> до 2.957 (1.877) і 2.909 (1.910) Å у [CphX]<sup>+</sup>, тобто внутрішній аніон Х стає більш асоційованим, оскільки виявляється один у полі впливу макрокатіона в тісній іонній парі [CrnX]<sup>+</sup>/[CphX]<sup>+</sup>. Несиметричність відстаней С<sup>2a</sup>–Н...О та О...Н–С<sup>2b</sup> пов'язана з несиметричністю конформацій солей.

Таким чином, ситуація зводиться до дисоціації/асоціації симетричних електролітів, що дозволяє вдатися до застосування відомих моделей розрахунків констант асоціації (нами використано просте двопараметрове рівняння Фуоса–Крауса [18]).

Слід підкреслити, що у всій досліджуваній області концентрацій (табл. 2) зміна електро-

Т а б л и ц я 1  
Енергії зв'язування E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> протионів у солях III а–в, V

Сіль	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
IIIа (X = ClO <sub>4</sub> )	86.0	151.1
IIIб (X = Cl)	95.9	155.6
IIIв (X = OAc)	100.0	174.8
V (X = ClO <sub>4</sub> )	93.3	159.7

Т а б л и ц я 2

Константи асоціації ( $K_a$ ), зміна вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^0$ ) і граничні мольні електропровідності ( $\Lambda_0$ ) карбеноїдних азолієвих солей (I–V) в ацетонитрилі (питома електропровідність розчинника  $\kappa = 1 \cdot 10^{-7}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ) при  $(25 \pm 0.01)^\circ\text{C}$

Сполука	$C \cdot 10^6$ , моль·л $^{-1}$	$\Lambda_0$ , см $^2$ ·Ом $^{-1}$ ·моль $^{-1}$	$K_a$ , л·моль $^{-1}$	$-\Delta G^0$ , кДж·моль $^{-1}$
Ia	5.6–392	161.91	$9.21 \cdot 10^2$	16.9
б	8.1–411	159.24	$6.06 \cdot 10^2$	15.9
в	7.0–300	154.99	$8.10 \cdot 10^2$	16.6
IIa	7.3–417	149.15	$0.99 \cdot 10^3$	17.1
б	9.6–421	145.77	$1.52 \cdot 10^3$	18.2
в	8.2–420	117.04	$2.75 \cdot 10^3$	19.6
IIIa	6.9–447	138.41	$2.03 \cdot 10^4$	24.6
б	7.5–431	133.00	$2.40 \cdot 10^4$	25.0
в	7.1–393	103.50	$3.06 \cdot 10^4$	25.6
IVa	6.4–366	121.41	$2.31 \cdot 10^4$	24.9
б	8.3–386	118.57	$2.82 \cdot 10^4$	25.4
в	7.5–455	87.30	$3.37 \cdot 10^4$	25.8
V	6.7–440	113.12	$2.25 \cdot 10^3$	19.1

П р и м і т к и. Стандартні відхилення значень  $\Lambda_0$  і  $K_a$  перебувають у межах 0.01— 0.04.

провідності від концентрації добре описується в рамках моделі Фуосса–Крауса, що узгоджується з асоціацією симетричних електролітів (1:1), де передбачаються в якості вихідних іонні пари:



Як випливає з табл. 2, всі досліджені гетероароматичні солі є слабкими електролітами, значення їх констант  $K_a$  перебувають у межах  $10^2$ — $10^4$  л·моль $^{-1}$ . Бензімідазолієві солі більш асоційовані, ніж відповідні імідазолієві, в макроциклічних, краунових і подандових структурах їх асоціація підсилюється.

Величини констант асоціації  $K_a$  в ряді солей I–IV (схема (1)) з протиіонами різної нуклеофільності симбатно зростають зі збільшенням їх основності:  $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$ . При цьому вплив природи аніона виявляється особливо помітним у моноазолієвих солях групи I, II, що видно з діапазону змін значень  $K_a$  (наприклад, для солей IIa–в)  $0.99 \cdot 10^3$ — $2.75 \cdot 10^3$  л·моль $^{-1}$ ) і ві-

льної енергії Гіббса ( $\Delta G^0 = -RT \lg K_a$ : 17.1—19.6 кДж·моль $^{-1}$ ), але дещо зменшується для таких же гетероциклічних солей IVa–в у краунових структурах ( $K_a$   $(2.31$ — $3.37) \cdot 10^4$  л·моль $^{-1}$ ,  $\Delta G^0$  (24.9—25.8) кДж·моль $^{-1}$ ). Аналогічна послідовність впливу нуклеофільностей протиіонів на міжіонну асоціацію спостерігається в некарбеноїдних гетероароматичних солях [10], а також у циклофанових структурах [17].

При заміні мезо-протона в  $\text{C}^2\text{N}$  на метильну групу I б, в величина  $K_a$  зменшується більш ніж у 1.5 рази, що може бути пов'язане з перерозподілом електронної густини в імідазолієвому катіоні та відсутністю внеску в асоціацію аніон-водневої взаємодії  $\text{C}^2\text{—N} \dots \text{X}^-$  в іонній парі солі.

Звертає на себе увагу помітне зростання констант асоціації  $K_a$  азолієвих солей у макроциклічних структурах групи III–V (у краунових сполуках III, IV сягає майже двох порядків) у порівнянні з аналогічними моноазолієвими солями групи I і II з одноіменними аніонами (табл. 1) — своєрідний макроциклічний ефект, що повторюється в солях різної будови, і дещо краще виражений для слабоосновних протиіонів ( $\text{ClO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ), ніж для основного ацетат-іона. При цьому азолієві солі в крауновій структурі IV більш асоційовані, ніж у відповідній циклофановій V.

Ефект, що спостерігається у макроциклічних солях, важко піддається поясненню на підставі видимих структурних впливів, але співвідноситься з дизайном іонних пар, відповідно до структур III, IV (рисунок, у методі РМ-3). Дійсно, у макроциклічних бісазолієвих солях внутрішній протиіон з'єднаний у хелатному водневому зв'язку, утворюючи водневий місток  $\text{C}^2\text{—N} \dots \text{X}^- \dots \text{N} \text{—C}^2$  між двома азолієвими циклами і недисоційований, подібно як у системах, описаних у роботах [14–17]. Зовнішній, не зв'язаний водневими зв'язками, протиіон  $\text{X}^-$  бере участь у дисоціації, але, перебуваючи в полі між двома площинами катіонних гетерокілець макроциклу, більш асоційований, ніж у іонній парі моноазолієвих солей I і II, що відповідає і тенденції змін енергій Гіббса (табл. 2), наприклад:  $-\Delta G^0$  IIa, б  $<$   $-\Delta G^0$  IVa, б. У випадку солей I, II протиіони значно слабкіше зв'язані, тому такі іонні пари дисоціюють помітно легше, ніж більш тісно упаковані в макроциклічних системах групи III, IV.

У моноциклічних солях групи I, II спостерігається дещо чіткіша різниця в значеннях  $K_a$  і

$\Delta G^0$  (табл. 2) для солей з різними протиіонами, ніж у краунових структурах III, IV ( $-\Delta G^0 \sim 25$  кДж·моль<sup>-1</sup>) — тут також очевидно позначається розташування протиіона в іонній парі в полі між двома площинами азолієвих кілець макроциклу.

Звісно, в межах отриманих значень констант асоціації можливе співіснування декількох ротамерів макроциклічних біскаціонів III–V, внаслідок чого і протиіони можуть дещо змінювати розташування у відповідних іонних парах, по-різному ставлячись також і до Н-зв'язування. В той же час, враховуючи гарне виконання залежності Фуосса–Крауса в досліджуваних областях концентрацій, можна вважати, що в отримані значення  $K_a$  або  $\Delta G^0$  не вносять помітного вкладу асоціація/дисоціація внутрішнього протиіона внаслідок зміцнення його зв'язування в бісазолієвому макрокатионі, зазначеному вище.

Визначення максимальних віддалей міжіонного зближення було виконано для низки гетероароматичних солей у спиртових розчинах [10, 24, 25]. Але оскільки кондуктометрична константа асоціації описує спряжений процес  $A^+B^- \leftrightarrow A^+ \parallel B^- \leftrightarrow A^+ + B^-$ , що включає іонізацію контактної іонної пари та її дисоціацію:  $K_a = K_{a(A+B^-)} K_{a(A^+ \parallel B^-)}$ , прийнятні результати, які узгоджуються з експериментом (близькі з даними рентгеноструктурного аналізу), одержуються лише тоді, якщо в розрахунках виходити зі значення  $K_{a(A^+ \parallel B^-)}$ , що стає можливим із залученням спектрального методу. В зв'язку зі складністю абсорбційних спектрів досліджуваних тут солей таке розділення здійснити не вдалося, тому розраховані значення максимальних віддалей міжіонного зближення із загальної константи  $K_a$  отримуються явно заниженими.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, при переході від моноазолієвих до макроциклічних бісазолієвих солей спостерігається своєрідний макроциклічний ефект міжіонної асоціації в іонних парах, який полягає в тому, що для макроциклічних азолієвих систем помітно зростають константи міжіонної асоціації (і, відповідно, енергії Гіббса) та до певної міри зменшується залежність властивостей від структури порівняно з моноазолієвими системами.

**РЕЗЮМЕ.** С помощью кондуктометрического метода определены в ацетонитриле константы меж-

ионной ассоциации ряда карбеноидных солей — производных имидазолия, бензимидазолия и их макроциклических бисазолиевых аналогов (крауновой и циклофановой структур), используемых для построения карбенометаллокомплексных катализаторов. Рассмотрено влияние структуры солей на константы ассоциации. Показано, что при переходе от моноазолиевых солей к макроциклическим бисазолиевым аналогам константы ассоциации заметно возрастают, а влияние строения соли на константы ассоциации уменьшается.

**Ключевые слова:** константы ассоциации, карбеноидные имидазолиевые, бензимидазолиевые, крауновые бисимидазолиевые, бисбензимидазолиевые соли, бисимидазолициклофаны.

**SUMMARY.** The constants of interionic association were determined by conductometry method in acetonitrile for carbenoid salts, derivatives of imidazolium, benzimidazolium and their macrocyclic bisazolium analogues of crown and cyclophane structures that are used for the synthesis of carbene metal catalysts. The influence of the salt structure on association constants is considered. It was shown that the association constants increase notably from monoazolium salts to macrocyclic analogues and the influence of the salt structure on the association constants is somewhat smoothed.

**Keywords:** association constants, carbenoid imidazolium, benzimidazolium, crown-bisimidazolium, crown-bisbenzimidazolium salts, bisimidazolium cyclophanes.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Bourissou D., Guerret O., Gabbai F.P., Bertrand G. // *Chem. Rev.* -2000. -**100**, № 1. -P. 39—91.
2. Arduengo A.I. // *Acc. Chem. Res.* -1999. -**32**, № 11. -P. 913—921.
3. Швайка О.П., Коротких Н.И., Асланов А.Ф. // *Химия гетероцикл. соединений.* -1992. -№ 9. -С. 1155—1100.
4. Korotkikh N.I., Shvaika O.P., Rayenko G.F. et al. // *ARKIVOC.* -2005. -№. 8. -P. 10—43.
5. *From Fleeting Intermediates to Powerful Reagents* / Ed. G.Bertrand. -New York: Foutis Media, Lausanne, 2002.
6. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* / Ed. S.P.Nolan. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
7. Dorwald F.Z. // *Metal Carbenes in Organic Synthesis.* -New York: Wiley-VCH, 1999.
8. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis* / Ed. F.Glorius. -Berlin: Springer-Verlag, 2007.
9. Коротких М.И., Швайка О.П. // Карбеновий та карбенокомплексний катализ органічних реакцій. -Донецьк: Донецьк. націон. ун-т, 2013.
10. Shvaika O.P., Kovach N.A. // *Chem. Heterocycl. Comp.* -2009. -**45**. -P. 1287—1301.
11. Alcalde E., Alvarez-Rua C., Garcia-Granda S et al. // *Chem. Commun.* -1999. -№ 3. -P. 295—296.

- 
12. Dieter K.M., Dymek C.J., Heimer N.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1988. -**110**, № 9. -P. 2722—2726.
  13. Yuan Y., Gao G., Jiang Z.L. et al. // Tetrahedron. -2002. -**58**, № 44. -P. 8993—8999.
  14. Yun S., Ihm H., Kim H.G. et al. // J. Org. Chem. -2003. -**68**, № 6. -P. 2467—2470.
  15. Howarth J., Al-Hashimy N.A. // Tetrahedron Lett. -2001. -**42**, № 33. -P. 5777—5779.
  16. Thomas J.L., Howarth J., Hanlon K., McGuirk D. // Ibid. -2000. -**41**, № 3. -P. 413—416.
  17. Sato K., Arai S., Yamagishi T. // Ibid. -1999. -**40**, № 28. -P. 5219—5222.
  18. Jones G., Bradshaw B.C. // J. Amer. Chem. Soc. -1933. -**55**, № 5. -P. 1780—1800.
  19. Харнед Г., Оуэн В. // Физическая химия растворов электролитов. -М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
  20. Раенко Г.Ф., Коротких Н.И., Пехтерева Т.М., Швайка О.П. // Журн. орган. химии. -2001. -**37**, № 8. -С. 1212—1216.
  21. Korotkikh N.I., Marichev K.A., Kiselyov A.V., Shvaika O.P. // Ukr. bioorg. acta. -2009. -**6**, № 2. -P. 22—27.
  22. Kuthan I., Bohm S., Skala V. // Coll. Czech. Chem. Commun. -1979. -**44**, № 1. -P. 99—109.
  23. Kim Y.-J., Streitwieser A. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**, № 20. -P. 5757—5761.
  24. Ковач Н.А., Швайка О.П. Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1992. -С. 148—162.
  25. Швайка О.П., Ковач Н.А. // Журн. орган. химии. -1996. -**32**, № 4. -С. 572—581.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії  
ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Київ

Надійшла 10.11.2014