

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Б. БАРДЕНШТЕЙН и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

**ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА  
И НИКОТИНА**

Гетеродинным методом нами были измерены дипольные моменты ряда соединений. Результаты приведены в табл. 1, где  $P_{\infty}$  означает полную поляризацию, экстраполированную к бесконечному разведению,  $P_{эл}$  — электронную поляризацию, вычисленную из рефракций связей,

Таблица 1

Вещество	$P_{\infty}$	$P_{эл}$	$m \cdot 10^{18}$	Вещество	$P_{\infty}$	$P_{эл}$	$m \cdot 10^{18}$
2-аминопиридин . . .	116	28,5	2,06	4-фениламинопиридин . . . . .	325,5	52,4	3,64
5-хлор, 2-аминопиридин . . . . .	196,1	33,4	2,88	Никотин . . . . .	189,8	48,9	2,61
5-бром, 2-аминопиридин . . . . .	209,4	35,2	2,89	$\alpha$ -аминоникотин . . . . .	224,4	52,3	2,89
5-иод, 2-аминопиридин . . . . .	192,6	41,5	2,7	$\alpha'$ -аминоникотин . . . . .	131,3	52,3	1,95
2-оксипиридин (в бензоле) . . . . .	70,8	26,7	1,46	$\alpha$ -оксиникотин . . . . .	90,7	50,5	1,39
2-оксипиридин (в диоксане) . . . . .	225,5	26,7	3,1	$\alpha'$ -оксиникотин . . . . .	126,6	50,5	1,92
3-нитропиридин . . . . .	272,5	30,7	3,42	5-бром, 2-аминоникотин . . . . .	332,9	60,1	3,63
Этиловый эфир никотиновой к-ты . . . . .	160,7	39	2,43	$\alpha$ -бензоиламиноникотин . . . . .	835,2	82,3	6,04
				$\alpha'$ -бензоиламиноникотин . . . . .	180,9	82,3	2,19

и  $m$  дипольный момент. Все данные относятся к бензольным растворам. Для 2-оксипиридина имеются данные как в бензоле, так и в диоксане.

В молекуле пиридина азот является, несомненно, отрицательным концом диполя. При наличии группы в положении 3 (мета) естественно ожидать, что результирующий момент будет равен векторной сумме отдельных диполей, поскольку при этом нет резонанса. Действительно, для 3-нитропиридина опыт дает величину 3,42 D, в хорошем согласии с векторной суммой моментов пиридина и нитрогруппы (3,46).

Известны моменты ряда производных пиридина<sup>(1)</sup>. При расчете векторной суммы аминопроизводных пиридина следует иметь в виду, что аминогруппа не регулярна, поскольку три связи азота не лежат в одной плоскости. С другой стороны, расчет по формуле для полного свободного вращения недостаточен в тех случаях, когда возможен резонанс, как, например, в 2-аминопиридине (1).

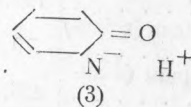
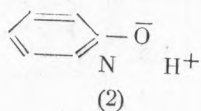
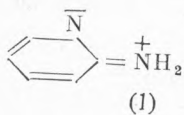
В этом случае связь азота аминогруппы с углеродом кольца частично двойная, вследствие чего энергетический барьер вращения должен быть повышен и вращение сильно заторможено. Структуры (1)

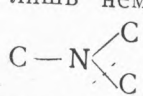
должны иметь место в 2- и 4-аминопиридине. Если аминогруппа находится в положении 3, то такой структуры нет, и внутреннее вращение менее заторможено. Опытный момент 3-аминопиридина равен 3,19 D. В случае свободного вращения, при использовании соответствующего угла<sup>(2)</sup>, момент должен равняться 3,16 D. Как видно, согласие с опытом удовлетворительное. В случае 4-аминопиридина совпадения с опытом не получается, что естественно благодаря наличию структуры типа (1). В 2-аминопиридине при наличии свободного вращения момент должен равняться 2,17 D, т. е. несколько больше наблюдаемой величины. Если бы аминогруппа вела себя как регулярная с моментом 1,55 D, то векторная сумма равнялась бы 1,98. Как видно, опытный момент имеет промежуточное значение (2,06).

В 5-хлор-, бром- или иод-2-аминопиридинах моменты при свободном вращении должны равняться, соответственно, 2,7; 2,69 и 2,56 D. Интересно, что эти значения близки к наблюдаемым. Однако нам кажется, что это еще не может рассматриваться как доказательство свободного вращения. Регулярная невращающаяся группа дала бы моменты на 0,11—0,14 меньше опытных.

Благодаря появлению структур типа (1) момент может быть больше, чем при регулярной NH<sub>2</sub>-группе, и меньше, чем при свободном вращении. Естественно предположить, что в 2-оксипиридине группа OH лежит в одной плоскости с азотом пиридинового кольца, так как в этом случае расстояние N...N минимально. Расчет векторной суммы для такой модели дает для момента величину ~1,6 D. При полном свободном вращении момент 2-оксипиридина равнялся бы 2,72 D. Опытное значение 1,46 D показывает, что свободного вращения нет.

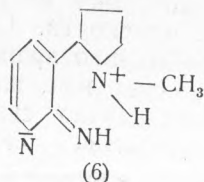
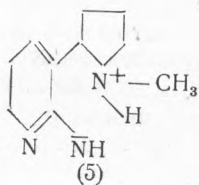
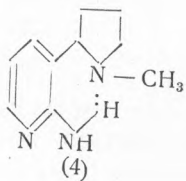
Можно ожидать, что при наличии пиридонной формы величина момента возрастет. Укажем, что в другой работе<sup>(3)</sup> для N-метилкетопиперидона был найден момент в 4 D. В диоксане, как показал опыт, момент 2-оксипиридина сильно увеличен. Это может служить указанием на наличие водородной связи между гидроксильным водородом и кислородом диоксана, а также на увеличение веса структур (2,3).



Момент никотина лишь немногим отличается от суммы моментов пиридина и группы C—N  (из триметиламина). Повидимому,

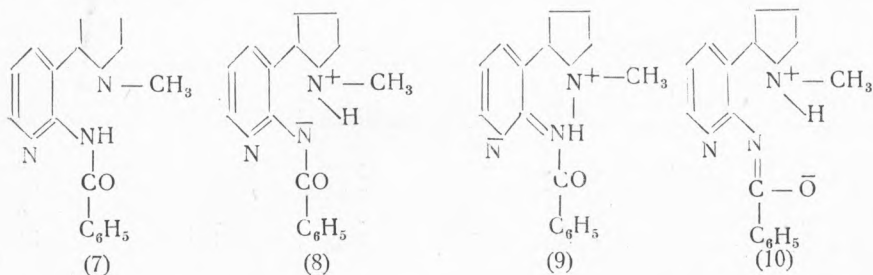
свободного вращения в никотине нет из-за стерических препятствий (отталкивание между близкорасположенными водородами двух колец). Значительно отличаются друг от друга моменты  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -производных никотина. В  $\alpha$ -производных возможно образование прочной водородной связи с азотом пирролидинового кольца. Это приводит к внутренней кольцевой структуре с образованием шестичленного цикла (4).

Такая структура может привести к увеличению положительного заряда на азоте пирролидинового кольца за счет атомов азота аминогруппы и пиридинового кольца (5, 6).



В  $\alpha$ -оксиникотине, вследствие водородной связи и возможной внутренней кольцевой структуре, когда водород расположен между кислородом оксигруппы и азотом пирролидинового кольца, пиридонная форма более затруднена, чем в  $\alpha'$ -оксиникотине. В последнем случае водородная связь с азотом пирролидинового кольца невозможна, и эта помеха к возникновению пиридонной формы отпадает.

В этой связи интересна большая разница между моментами  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -бензоиламиноникотина. В  $\alpha$ -бензоиламиноникотине возможно внутреннее кольцевание. При этом отрицательный заряд может распределиться между азотом аминогруппы, азотом пиридинового кольца и кислородом карбонильной группы (структуры (7—10)).



Если это так, то в  $\alpha$ -бензоиламиноникотине в некоторой мере представлена цвитерийная форма, обуславливающая большой момент этого соединения (6,04 D). В  $\alpha'$ -бензоиламиноникотине конфигурация водорода аминогруппы неблагоприятна для таких структур (момент 2,19 D).

Экспериментальная часть. Все измерения сделаны при 25°С в бензоле. Для 2-оксипиридина имеются также данные в диоксане. В первом столбце каждой таблицы приведены молярные доли растворенного вещества, умноженные на 100; во втором столбце — удельные веса  $d_{12}$  и в третьем — диэлектрические константы  $\epsilon_{12}$ . На основании этих данных, по методу Гедестранда<sup>(4)</sup>, вычислены константы  $\alpha$  и  $\beta$ .

2-аминопиридин			5-хлор, 2-аминопиридин			5-бром, 2-аминопиридин		
<i>f</i> ·100	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$	<i>f</i> ·100	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$	<i>f</i> ·100	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$
0,4641	0,8737	2,3001	0,3279	0,8741	2,3092	0,3429	0,8760	2,3129
0,8023	0,8745	2,3212	0,4832	0,8750	2,3273	0,4960	0,8775	2,3299
1,1488	0,8753	2,3425	0,6386	0,8757	2,3428	0,6261	0,8788	2,3438
1,4919	0,8761	2,3638	0,7748	0,8763	2,3595	0,8019	0,8802	2,3613
1,9137	0,8770	2,3895						
$\alpha = 6,193, \beta = 0,2336$			$\alpha = 11,307, \beta = 0,4593$			$\alpha = 12,20, \beta = 0,95$		

5-иод, 2-аминопиридин			2-оксипиридин (в бензоле)			2-оксипиридин (в диоксане)		
<i>f</i> ·100	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$	<i>f</i> ·100	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$	<i>f</i> ·100	$d_{12}$	$\epsilon_{12}$
0,3142	0,8771	2,3060	0,4848	0,8741	2,2925	0	1,0289	2,2087
0,4823	0,8795	2,3240	0,7666	0,8750	2,3097	0,4691	1,0298	2,2797
0,6149	0,8813	2,3384	0,9567	0,8754	2,3108	0,7206	1,0302	2,3064
0,7454	0,8832	2,3517	1,2269	0,8760	2,3166	0,9448	1,0305	2,3296
						1,1820	1,0310	2,3516
$\alpha = 10,899, \beta = 1,40$			$\alpha = 3,359, \beta = 0,36$			$\alpha = 13,53, \beta = 0,17$		

3-нитропиридин			Этиловый эфир никотиновой кислоты			4-фениламинопиридин (при 40°)		
<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>
0,3310	0,8742	2,3261	0,6255	0,8748	2,3216	0,1849	0,8579	2,2729
0,5810	0,8754	2,3677	0,9729	0,8761	2,3504	0,2668	0,8583	2,2880
0,8317	0,8766	2,4096	1,3723	0,8775	2,3834	0,3440	0,8585	2,3011
1,0429	0,8776	2,4445	1,5870	0,8783	2,4010			
1,2227	0,8784	2,4743						
$\alpha = 16,62, \beta = 0,467$			$\alpha = 8,16, \beta = 0,353$			$\alpha = 18,40, \beta = 0,40$		

Никотин			α-аминоникотин			α'-аминоникотин		
<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>
0,6799	0,8742	2,3385	0,3356	0,8737	2,3122	0,3980	0,8740	2,2950
0,9850	0,8756	2,3668	0,5122	0,8744	2,3327	0,5216	0,8744	2,2992
1,3139	0,8758	2,3988	0,7171	0,8752	2,3573	0,6537	0,8750	2,3073
1,7285	0,8769	2,4382	0,8533	0,8757	2,3726	0,7961	0,8755	2,3152
$\alpha = 9,659, \beta = 0,248$			$\alpha = 11,778, \beta = 0,379$			$\alpha = 5,579, \beta = 0,367$		

α-оксиникотин			α'-оксиникотин			5-бром, 2-аминоникотин		
<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>
0,3593	0,8743	2,2866	0,2047	0,8736	2,2840	0,2720	0,8755	2,3234
0,5413	0,8749	2,2899	0,3582	0,8742	2,2917	0,3963	0,8770	2,3477
0,7327	0,8757	2,2917	0,4880	0,8748	2,2985	0,5300	0,8784	2,3721
0,9208	0,8766	2,2997	0,6680	0,8754	2,3077	0,6558	0,8797	2,3945
$\alpha = 3,15, \beta = 0,401$			$\alpha = 5,52, \beta = 0,368$			$\alpha = 18,91, \beta = 1,067$		

α-бензоламиноникотин			α'-бензоламиноникотин		
<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>	<i>f</i> ·100	<i>d</i> <sub>12</sub>	ε <sub>12</sub>
0,2984	0,8752	2,4250	0,3369	0,8753	2,2974
0,4056	0,8760	2,4809	0,4586	0,8762	2,3056
0,5033	0,8769	2,5317	0,5521	0,8768	2,3117
0,6041	0,8776	2,5846	0,6410	0,8776	2,3142
$\alpha = 51,94, \beta = 0,803$			$\alpha = 7,33, \beta = 0,747$		

Авторы выражают благодарность Я. Л. Гольдфарбу и А. Ф. Вомпе за предоставленные препараты и В. Г. Васильеву за ценную помощь при проведении этой работы.

Институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило  
18 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> C. Goethals, Rec. des Trav. Chim. des Pays. Bas, **54**, 299 (1935); D. Leiss and C. Curran, J. Am. Chem. Soc., **67**, 79 (1945). <sup>2</sup> O. Fuchs u. K. Wolf, Dielektrische Polarisation, Leipzig, Akad. Verl., 1935, S. 365. <sup>3</sup> J. Syrkin and E. Shott-Lvova, Acta Phys. Chim. URSS, **20**, 397 (1945). <sup>4</sup> G. Hedestrand, Z. Phys. Chem., **2**, 428 (1929).