

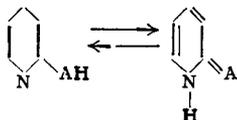
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Е. ДЯТКИНА

ТАУТОМЕРИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 16 VI 1947)

Замещенные азотистых гетероциклов характеризуются склонностью к таутомерии типа



где A = O; NH; CH₂. Для таких систем характерно прежде всего то, что по аддитивным энергиям таутомерные формы в этих случаях выгоднее обычных или эквивалентны им (см. табл. 1).

Но вместе с тем очевидно, что таутомеризация сопряжена с потерей резонанса, так как в основных формах имеются циклические системы сопряженных связей, а в таутомерных формах эти системы переходят в открытые. Очевидно, что в случае оксипроизводных можно ожидать таутомерии даже при заметной потере энергии резонанса; у метилпроизводных таутомерия должна быть ограничена случаями, когда потеря энергии резонанса меньше; еще дальше находится граница возможной потери в случае аминокпроизводных.

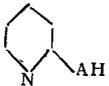
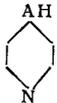
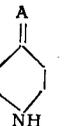
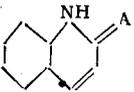
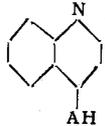
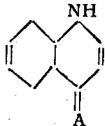
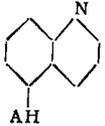
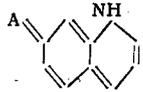
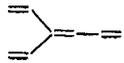
Таблица 1

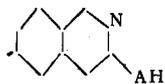
Р а в н о в е с и е	Рвущиеся связи и их энергия, ккал.	Возникающие связи и их энергия, ккал.	Разность, ккал.
	C = N 84 C - O 75 O - H 110	C - N 53 C = O 150 N - H 83	- 31 + 75 - 27
	C = N 84 C - C 63 C - H 86	C - N 53 C = C 101 N - H 83	+ 17 - 31 + 38 - 3
	C = N C - N N - H	C - N C = N N - H	+ 4 0

Для обсуждения вопроса о возможности таутомеризации следует сопоставить значения энергий резонанса в основных и таутомерных формах (1). При этом возможны два предельных случая. Если замещающей группой является CH₃, то в изомерной форме сверх системы сопряженных связей в кольце появляется еще двойная связь с группой =CH₂, включающаяся в сопряженную систему, и энергию делокализации π-связей в изоформе можно считать равной энергии резонанса системы из связей в кольце и связи C=CH₂. Если заместителем является группа OH или NH₂, то в изоформе помимо двойных связей CC в кольце имеется кратная связь C=O или C=NH с гетероатомом на конце цепи сопряженных связей. Такая связь сопряжена с системой связей C=C. Но, как показывают наши данные (2), в таких системах

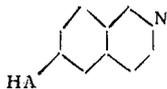
Таблица 2

Энергия резонанса системы двойных связей в изомерной форме и потеря энергии при таутомеризации (β)

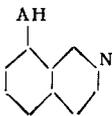
Основная форма	Энергия гетероциклического кольца при $\gamma = \sqrt{2}$	Таутомерная форма	При связи C = CH ₂	Потеря по сравнению с основной формой	При локализованной связи C = A	Потеря по сравнению с основной формой
	2,29		гексатриен 0,99	1,30	бутадиен 0,47	1,82
	2,29		2 винилбутадиен 0,90	1,39	изолир. дв. связи 0	2,29
	3,93		1 фенилбутадиен 2,90	1,03	стирол 2,42	1,51
	3,93		2 винилбутадиен 2,78	1,15	бензол 2	1,93
	3,93		винилортохинодиметан 2,52	1,41	октатетраен 1,52	2,41
	3,93		винилпарахинодиметан 2,48	1,45	 1,42	2,51



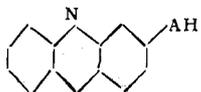
3,97



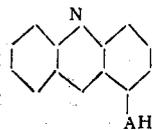
3,97



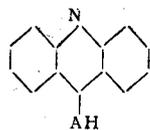
3,97



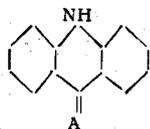
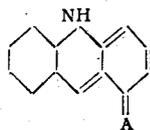
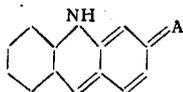
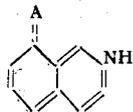
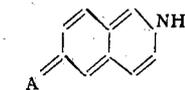
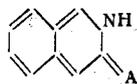
5,54



5,54



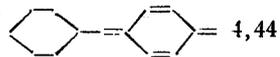
5,54



винилортохинодиметан 2,52

—

—



4,44

—

изостильбен

4,81

1,45

—

—

1,10

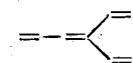
—

0,73

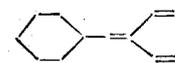
ортохинодиметан 1,96



1,32



1,42



3,40

1 фенилгексатриен 3,46

2 бензола 4

4

2,01

2,65

2,55

2,14

2,08

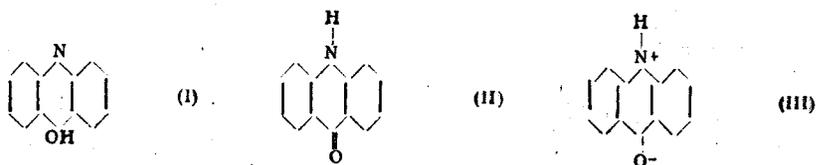
1,54

энергии резонанса должны быть меньше, чем в соответствующих углеводородах. В пределе эту связь можно считать локализованной и энергию делокализации π -связей равной энергии резонанса связей в кольце. В табл. 2 приведены значения энергии резонанса систем сопряженных связей в основных и изоформах в обоих предельных случаях. Существенно, что в обоих приближениях ход энергии резонанса в изоформах одинаков.

Из рассмотрения приведенных данных можно сделать следующие выводы. Во-первых, величины потерь энергии резонанса при таутомеризации производных гетероциклов больше величин изменения энергии резонанса при таутомеризации производных углеводородов, вычисленных Сыркиным и Дяткиной⁽³⁾. Поэтому можно ожидать, что заметная склонность к таутомеризации будет наблюдаться только у оксипроизводных за счет большого выигрыша энергии связей. У метилпроизводных гетероциклов положение, по нашим данным, должно быть примерно таким же, как у метилпроизводных углеводородов, так как хотя в производных гетероциклах потеря энергии резонанса больше, но это приблизительно компенсируется небольшим выигрышем в энергии связей.

У аминопроизводных, где таутомеризация происходит без изменения энергии связей, потеря энергии резонанса должна препятствовать переходу в пиридониминную форму. Можно полагать, что тенденция аминопиридина к таутомеризации должна быть меньше, чем у толуола. Действительно, по данным Барденштейн и Сыркина⁽⁴⁾, дипольный момент аминопиридина (2,06 D) не намного превосходит векторную сумму (1,98 D), тогда как при наличии пиридониминной формы можно было бы ожидать резкого увеличения момента.

В α -замещенных склонность к таутомеризации должна быть больше, чем в γ -замещенных. Среди производных хинолина наибольшей склонностью к таутомеризации должны обладать производные, содержащие замещающую группу в одном кольце с гетероатомом. Это подтверждается спектральными данными⁽⁵⁾, согласно которым 2 и 4 гидроксихинолинолины и 1 и 3 гидроксизохинолинолины являются хинолонами и изохинолонами, а в оксипроизводных с группой OH во втором кольце (в 5 или 7 хинолинолах и изохинолиноле) таутомеризация не наблюдается. Точно так же у (I), содержащего заместитель в одном кольце с гетероатомом, тенденция к таутомеризации должна быть больше, чем у изомера с группой AN в другом кольце в положениях 4 или 2. Это подтверждается тем фактом, что 4-оксиакридин обладает основными свойствами, а 9-изомер (I) не является основанием из-за перехода в форму акридина (II)⁽⁶⁾. В последней представлена резонансная структура (III), в которой азот уже положителен.



Автор выражает глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Поступило
16 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Е. Дяткина, ЖФХ, 21, в. 9 (1947). ² М. Е. Дяткина, ДАН, 58, № 6 (1947). ³ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Изв. АН СССР, ОХН, 153 (1946). ⁴ С. Б. Барденштейн и Я. К. Сыркин, ДАН, 56, № 9 (1947). ⁵ G. W. Ewing and E. Steck, JACS, 68, 2181 (1946). ⁶ A. Albert and R. Goldacre, J. Chem. Soc., 454 (1943).