

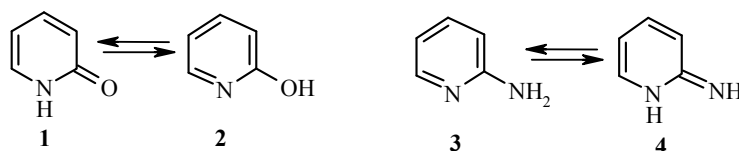
Дж. А. Кереселидзе, Т. Ш. Заркуа

ОСОБЕННОСТИ ТАУТОМЕРИИ
НЕКОТОРЫХ α -ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНА

Квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 рассчитаны значения энthalпии активации (ΔH^\ddagger), теплоты реакции (ΔH) и константы таутомерного равновесия (K_T) некоторых α -замещенных пиридина. Показано, что кето-енольное таутомерное превращение в α -пиридоне протекает легче, чем amino-иминное превращение в 2-аминопиридине, а в 2-метилпиридине таутомерное равновесие вообще не осуществляется.

Ключевые слова: кето-енольная и amino-иминная таутомерия, пиридон-2, 2-амино-, 2-метилпиридин, квантово-химические расчеты, константы таутомерного равновесия.

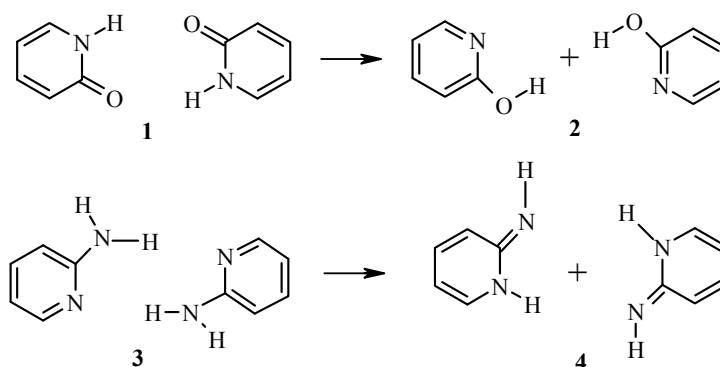
Кето-енольное таутомерное равновесие между α -пиридоном (**1**) и 2-оксипиридином (**2**) и amino-иминное равновесие между 2-амино- (**3**) и 2-иминопиридином (**4**) считаются классическими примерами таутомерных превращений шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений.



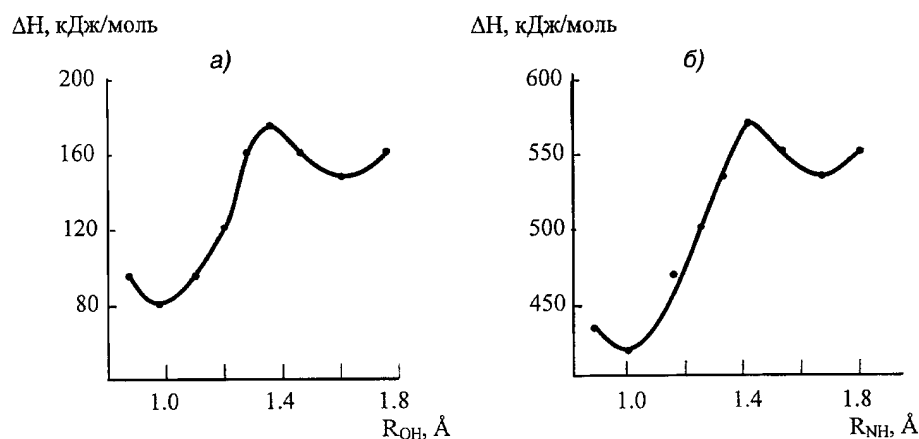
По спектральным данным, равновесие **1** \rightleftharpoons **2** в более полярных растворителях смещено в сторону кетонной формы **1** [1], а в менее полярных — в сторону енольной формы **2** [2]. Отмечается также [1], что 2-аминопиридин в основном существует в аминной форме **3**. Эти равновесия изучались также квантово-химическими методами [3], однако какие-либо количественные результаты не были получены.

С целью количественного описания таутомерных превращений α -пиридоны, 2-амино- и 2-метилпиридина квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 были рассчитаны значения энthalпии (ΔH) этих процессов и порядков разрывающихся и образующихся связей (P_{ij}). Расчеты проводили в режиме координаты реакции с шагом 0.05 Å. Оптимальное расстояние между крайними атомами триадной группы межмолекулярной водородной связи (МВС) $R_{\text{НОС}}$ и $R_{\text{NHН}}$ 2.70 Å.

В соответствии с нашим предположением [4], а также данными работы [5] перенос протона в таутомерном процессе может осуществляться посредством МВС в циклических димерах. Аналогичный подход предлагается и для α -замещенных пиридина.



На рисунке приведены энергетические кривые таутомernih процессов $1 \rightleftharpoons 2$ и $3 \rightleftharpoons 4$ – зависимость ΔH от координат реакции (R_{OH} , R_{NH}). Значения энтальпии активации (ΔH^\ddagger) для кето-енольного (рис., *a*) и аминно-иминного (рис., *b*) таутомernih процессов соответственно 109.5 и 148.8 кДж/моль, а теплота реакции (ΔH) 67.7 и 109.1 кДж/моль.



Зависимость энтальпии (ΔH) процесса таутомального равновесия между α -пиридоном (1) и 2-оксипиридином (2) (*a*) и 2-амино- (3) и 2-иминопиридином (4) (*б*) от координат реакции (R_{OH} , R_{NH})

Предложенная нами в работе [4] формула константы таутомального равновесия для равновесий $1 \rightleftharpoons 2$ и $3 \rightleftharpoons 4$ принимает вид:

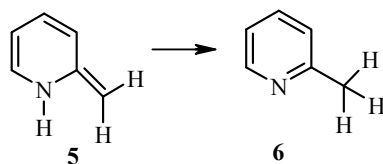
$$K_T (1 \rightleftharpoons 2) = \frac{P_{NH}^2 P_{OC^2} (P_{CN^1} P_{HO^2} - P_{HO^1} P_{CN^2})}{P_{CN^2} P_{HO^2} (P_{NH^1} P_{OC^2} - P_{OC^1} P_{NH^2})} \quad (1)$$

$$K_T (3 \rightleftharpoons 4) = \frac{P_{NH}^2 P_{N=C^2} (P_{CN^1} P_{HN^2} - P_{HN^1} P_{CN^2})}{P_{CN^2} P_{HN^2} (P_{NH^1} P_{N=C^2} - P_{N=C^1} P_{NH^2})} \quad (2)$$

где P_{ij}^1 и P_{ij}^2 — значения порядков связей в первом и втором термах.

Согласно этим формулам, $K_T(1 \rightleftharpoons 2) = 0.106$, а $K_T(3 \rightleftharpoons 4) = 0.071$. Кето-енольное равновесие $1 \rightleftharpoons 2$ характеризуется относительно низким значением энергетического барьера и теплоты реакции по сравнению с аминокетимным равновесием $3 \rightleftharpoons 4$. Следовательно, кето-енольное таутомерное превращение должно осуществляться легче, чем аминокетимное, что подтверждается значениями констант равновесия.

В результате декарбоксилирования (α -пиридил)уксусной кислоты образуется 2-метилпиридин [6]. Последняя стадия этой реакции включает таутомерное превращение 2-метилен-1,2-дигидро-1Н-пиридина (**5**) в 2-метилпиридин (**6**):



Была предпринята попытка количественного описания ожидаемого таутомерного равновесия $5 \rightleftharpoons 6$, однако вследствие высокого значения теплоты реакции ($\Delta\Delta H \approx \Delta\Delta H^\ddagger$) это равновесие оказалось неосуществимым.

Мы полагаем, что предложенный подход количественного описания таутомерного равновесия α -замещенных пиридина может быть обобщен для аналогичных процессов в других гетероциклических системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Департамента науки и технологий Республики Грузия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. R. Katritzky, J. M. Lagovski, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1**, 339 (1963).
2. J. Frank, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1428 (1976).
3. M. I. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 685 (1965).
4. Дж. А. Кереселидзе, *XTC*, 752 (1999).
5. K. Inuzuka, A. Fujimoto, *Spectrochim. acta*, **40A**, 7, 623 (1984).
6. А. Катрицкий, Дж. Логовская, *Химия гетероциклических соединений*, ИЛ, Москва, 1963.

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

Поступило в редакцию 24.04.2000