

Ю. Н. ШЕЙНКЕР, Е. М. ПЕРЕСЛЕНИ, И. С. РЕЗЧИКОВА, Н. П. ЗОСИМОВА

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАКТАМ-ЛАКТИМНОГО ТАУТОМЕРНОГО
РАВНОВЕСИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСИПИРИДИНА

(Представлено академиком М. И. Кабачником 17 XII 1969)

Имеется весьма небольшое число работ, в которых приводятся данные о температурной зависимости положения таутомерных равновесий и о термодинамических характеристиках последних. С этой точки зрения исследовались лишь β -дикарбонильные соединения в газовой фазе (1, 2), ацетил-

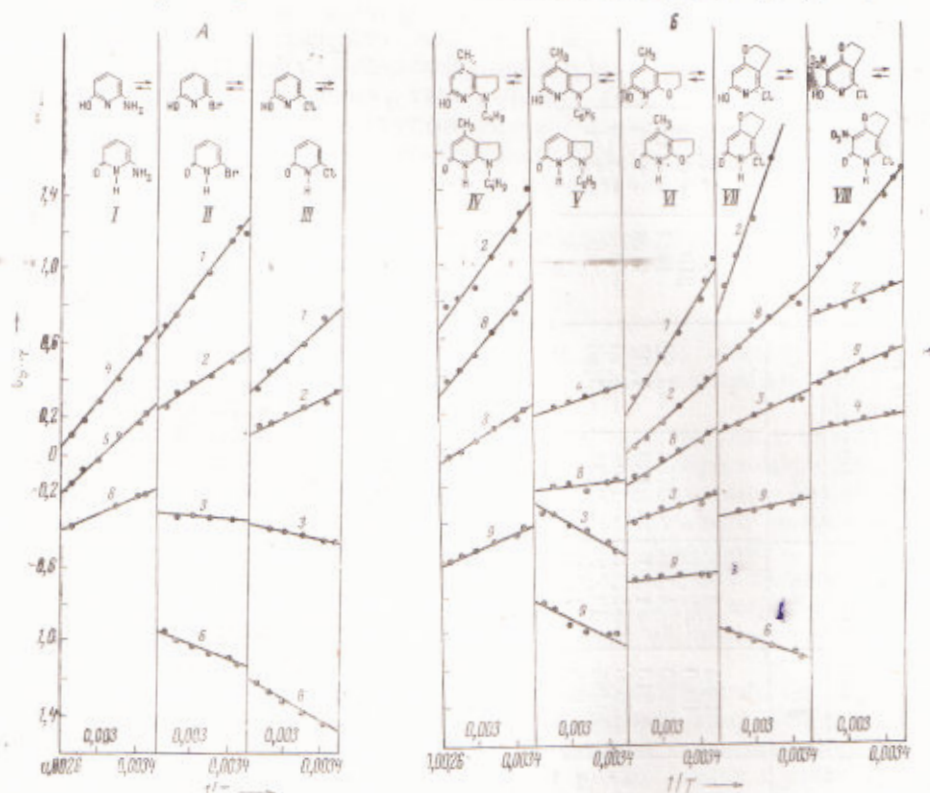


Рис. 1. Зависимость $\lg K_T$ от T^{-1} для лактам-лактимного равновесия в 6-замещенных пиридонах-2 (A) и в их бициклических производных (B) в воде (1), в воде с 50% спирта (2), в спирте (3), в диоксане с 10% спирта (4), в диоксане с 5% спирта (5), в диоксане (6), в воде с 10% спирта (7), в спирте с 25% воды (8), в спирте с 50% диоксана (9)

ацетон (3), N,N-диэтилацетоацетамид (4), ацилированные гетероциклические амины (5) и некоторые гетероциклические оксисоединения (6) (таутомерная оксиформа — внутрионизованная форма). Существенный интерес представляет также возможность оценки положения таутомерных равновесий с помощью квантовохимических расчетов (7). Однако из-за ряда

Таблица 1

Значения ΔH и ΔS в разных растворителях

Вещество*	Вода		50% спирта + +50% воды		75% спирта + +25% воды		Спирт		50% пиоксана + +50% спирта		90% пиоксана + +10% спирта		Диоксан	
	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS	ΔH	ΔS
I	-3293	-5,93	-1464	-2,69	-2760	-5,92	77,7	-1,26	-3115	-8,06	-1115	-4,81		
II	-2035	-3,74	-1050	-2,46	-169	-4,37	319	-0,74			870	-2,07		
III			-2930	-4,56	-4604	-5,23	-1454	-4,12			1385	-1,85		
IV			710	-4,00	-1498	-4,75	4198	1,75						
V			-2050	-5,52	-575	-3,29	4475	-0,64						
VI	-3644	-8,08**	-6495	-13,71	-2197	-3,86	-992	-2,21						
VII														
VIII	-2805	-3,27**	-985	-1,42							-490	-0,92	781	-2,45

* Номера соединений соответствуют приведенным на рис. 1.

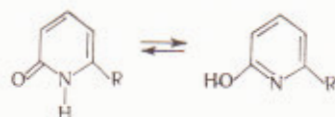
** 90% воды + 10% спирта.

приближенный этим путем удается получить только самые общие закономерности таутомерных равновесий.

В связи с этим сохраняется существенное значение определение термодинамических характеристик таутомерных равновесий из экспериментальной температурной зависимости констант таутомерного равновесия. Подобное исследование лактам-лактимной таутомерии гетероциклических оксисоединений встречается, однако, значительные трудности, поскольку обычно существующие равновесия являются столь сильно смещенными в сторону лактамной формы, что экспериментальная оценка их положения оказывается невозможной.

В выполненных ранее работах⁽⁸⁻¹⁰⁾ нами было показано, что введение гетероатома в α -положение к кольцевому азоту 2-пиридола вызывает смещение лактам-лактимного таутомерного равновесия в сторону лактимной формы в такой степени, что количество последней становится близким к содержанию лактамной формы. Это открывает возможности для подробного изучения закономерностей лактам-лактимной таутомерии и, в частности, для получения термодинамических характеристик этих процессов.

В настоящей работе были найдены термодинамические характеристики ΔZ , ΔH и $T\Delta S$ для лактам-лактимного таутомерного равновесия 6-замещенных производных 2-оксипиридина.



Измерения констант таутомерного равновесия (K_T) исследованных соединений проводились с помощью у.-ф. спектров при разных температурах в интервале 5—95°, аналогично тому, как это делалось ранее⁽⁵⁾. Принималось, что спектры N-метильных и O-метильных производных отвечают 100% лактамной и соответственно лактимной формы и, исходя из этого, оценивалось содержание каждой из форм в таутомерной системе. Из найденных спектроскопическим путем

концентраций лактамной и лактимной форм определялась величина $K_T = [\text{лактам}] / [\text{лактим}]$. Измерения проводились в разбавленных растворах ($2 \cdot 10^{-4}$ моля вещества на 1 моль растворителя), поэтому коэффициент активности можно было принимать за 1.

Найденные значения K_T (в виде $\lg K_T$) относительно T^{-1} приведены на рис. 1. Эта зависимость в рассмотренном интервале температур имеет линейный характер. Таким образом, в исследуемых оксисоединениях (как в ранее изученных ациламинах пиридина⁽³⁾ и N,N-диэтилацетоацетида⁽⁴⁾) не наблюдалось зависимости ΔH от T в отличие от кето-енолов в газовой фазе^(1,2) и таутомерии оксиформа — внутриионизованная форма⁽⁶⁾. Из графика зависимости $\lg K_T(T^{-1})$ и при использовании общеизвестных соотношений вычислены величины энтальпии (ΔH), изобарного потенциала (ΔZ) и энтропийного фактора ($T\Delta S$).

Рассмотрение полученных данных (табл. 1) показывает, что таутомерное превращение лактима в лактам для исследованных оксисоединений в большинстве изученных растворителей является процессом экзотермическим ($\Delta H < 0$). При переходе к менее полярным растворителям экзотермичность падает и в диоксане, где имеется значительное преобладание лактимной формы, процесс становится эндотермическим. Это естественно, поскольку в разных по полярности растворителях преобладающими являются разные таутомерные формы.

Подобная зависимость наблюдалась нами ранее и для гетероциклических ациламинов (если рассматривать аминную форму — аналогичной лактимной, иминную — аналогичной лактамной). Очевидно, это связано с более сильной сольватацией лактамных (иминных) форм за счет водородных связей в полярных гидроксилсодержащих растворителях по сравнению с лактимной (аминной) формой.

Повышение температуры способствует в более полярных растворителях уменьшению содержания лактамных форм, в менее полярных растворителях (см. рис. 1) наблюдается обратная картина.

Это согласуется и с расчетными данными⁽⁷⁾, из которых вытекает, что π -составляющие водородной связи действуют в пользу лактамной формы, причем ее вклад увеличивается при переходе к более полярным гидроксилсодержащим растворителям.

Как известно, на положение кето-енольного таутомерного равновесия существенно влияют такие факторы, как выгодность образования клешневидных водородных связей в енольных формах и сольватация растворителем одной и другой формы. Положение лактам-лактимного равновесия с этой точки зрения определяется лишь последним фактором. С этим, очевидно, и связано то обстоятельство, что превращение енола в кетон обычно представляет собой эндотермическую реакцию, тогда как переход лактима в лактам в большинстве исследованных растворителей является экзотермическим.

Следует отметить, что при превращении лактима в лактам наблюдается уменьшение энтропийного члена ($\Delta S < 0$) аналогично тому, как это имело место для amino-иминных таутомерных равновесий и превращении оксиформа — внутриионная форма. Этот факт, очевидно, связан с увеличением жесткости молекулы в случае лактамных (и соответственно иминных) форм по сравнению с лактимными (и аминными) формами.

В случае amino-иминных таутомерных равновесий отмечалось незначительное изменение члена $T\Delta S$, наряду с заметным изменением величины энтальпии ΔH в разных растворителях и при переходе от одного соединения к другому. В отличие от этого, для исследованных оксисоединений наблюдается примерно одинаковый порядок изменения энтропийного члена ($T\Delta S$) и величины энтальпии (ΔH) для разных соединений. Более заметное изменение члена $T\Delta S$ для оксисоединений, очевидно, может быть обусловлено, довольно значительными различиями в структуре их молекул (рассматриваются моноциклические и бициклические соединения с различ-

ными гетероатомами). В случае же ациламинов пиридина исследовались соединения довольно близкого строения, отличающиеся лишь ацильным остатком.

Всесоюзный научно-исследовательский
химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва

Поступило
4 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Briegleb, W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, **64**, 409 (1952). ² G. Briegleb, W. Strohmeier, V. Höhne, *Zs. Naturforsch.*, **8b**, 219 (1953). ³ J. Powling, H. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4353 (1951). ⁴ R. M. Hamaker, B. A. Gugler, *J. Molec. Spectroscop.*, **17**, 356 (1965). ⁵ Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени, *ЖФХ*, **35**, 2623 (1964). ⁶ S. Masson, *J. Chem. Soc.*, 1957, 5010. ⁷ В. П. Зволлинский, М. Е. Перельсон, Ю. Н. Шейнкер, *ДАН*, **179**, 1137 (1968). ⁸ L. N. Jakhontov, D. M. Krasnokutskaja et al., *Tetrahedron*, **22**, 3233 (1966). ⁹ Е. М. Переслени, Л. Н. Яхонтов и др., *ДАН*, **177**, 592 (1967). ¹⁰ Е. М. Переслени, М. Я. Урицкая и др., *ДАН*, **183**, 1102 (1968).