

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №3, 2007 Химический журнал Армении

УДК 541.623+541.27

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ПРОТОТРОПНОЙ ТАУТОМЕРИИ

А. В. МХИТАРЯН, Р. Ф. ПАПОЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 2006

На базе ранее выявленных нами принципов определения главных таутомеров шестичленных гетероароматических соединений создана теория прототропной таутомерии. Основные положения этих принципов остаются неизменными и для всех других таутомерных веществ. Поэтому главные таутомеры и другие истинные таутомерные формы любого соединения определяются без привлечения результатов его экспериментальных или теоретических исследований. В предложенной теории прототропной таутомерии впервые даны точные определения понятий “таутомерия” и “таутомерные формы”. Исходя из этого показано, что некоторые явления структурной изомерии ранее были ошибочно отнесены к различным типам таутомерных превращений, т.к. в то время не было четкого определения явления таутомерии. Понятие “таутомерные формы” исходит из теории прототропной таутомерии, в частности из принципа определения главных таутомеров данного соединения. Эта теория позволяет выделить из множества всех структурных изомеров любого соединения те структуры, которые должны называться его главными таутомерами и другими истинными таутомерными формами. Основные положения теории прототропной таутомерии можно применить к исследованию потенциальной реакционной способности данного соединения, т.к. наряду с определением его главных таутомеров дается также и качественная оценка разности энергий между ними. Показано, что с помощью этой теории выявляются как потенциальная реакционная способность, так и механизмы некоторых реакций замещения и перегруппировок представителей различных рядов органических соединений.

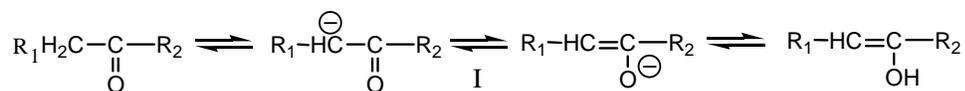
Библ. ссылок 15.

Явление таутомерии известно с конца девятнадцатого века, однако до сих пор нет ни одного четкого определения ее природы и сущности. Некоторые исследователи полагают, что между явлениями изомерии и таутомерии не

существует никакой резкой границы [1]. Однако термин “таутомерия” в соответствии со смыслом этого греческого слова может применяться только к обратимой изомерии между двумя и более структурными изомерами одного и того же соединения. Поэтому взаимные превращения двух веществ, являющихся устойчивыми изомерами, например, винилуксусной и кротоновой кислот в горячем щелочном растворе [1], нельзя относить к явлению таутомерии. Все известные до сих пор определения таутомерии почти не отличаются друг от друга, и потому приведем только одно из них. Таутомерией называется смесь двух или нескольких структурных изомеров данного соединения, которые находятся в состоянии быстрого равновесия [2a]. Когда такое явление имеет место, происходит быстрый перенос атома от одной молекулы к другой и обратно, причем почти во всех случаях таким подвижным атомом является водород. В этом определении не содержатся характерные только для таутомерии особенности, которые могли бы отличить ее от другого подобного явления изомерии, и оно по сути является ошибочным. Скорость переноса атома от одной молекулы к другой и обратно не является характерной особенностью таутомерии, т.к. для некоторых веществ равновесие между их структурными изомерами устанавливается практически мгновенно, а для других – в течение нескольких недель [1]. При установившемся равновесии соотношение структурных изомеров данного соединения может изменяться под действием различных факторов. Например, на положение и скорость таутомерного равновесия сильное влияние могут оказать природа растворителей и катализаторы, и потому они для одного и того же вещества в различных средах будут существенно различаться. Но, самое главное, ни в одном из определений таутомерии не указан механизм, по которому структурные изомеры данного соединения должны переходить друг в друга. Поскольку наиболее важной особенностью любого химического превращения является его механизм, то можно считать, что какого-либо определения таутомерии до сих пор не было вообще.

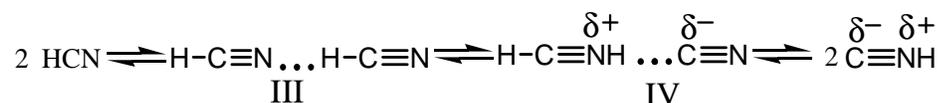
Известно, что реакции галогенирования ацетона в щелочной среде протекают с участием ионов, а не нейтральных молекул. В результате отрыва протона от метильной группы ацетона образуется енолят-анион, который взаимодействует с ионом галогена, давая продукты [3]. Механизм таутомеризации кетонов в условиях катализа этой реакции основанием включает в себя медленную стадию образования амбидентного иона (I), который затем присоединяет протон по одному из его отрицательных центров:

Переходы между двумя таутомерными формами кетонов происходят через



один и тот же интермедиат I. Точно так же осуществляются таутомерные

При так называемой таутомерии синильной кислоты или некоторых кислот фосфора ($>P(O)H \rightleftharpoons >P(O)H$) переходы между двумя их соответствующими изомерными структурами происходят с помощью 1,2-переноса протона. Эти

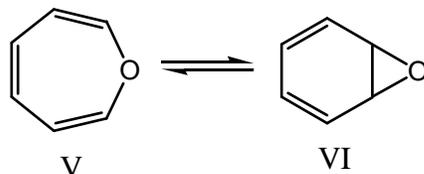


реакции в прямом и обратном направлении идут через разные ассоциаты, например:

Данная реакция протонного переноса осуществляется как переход от одного Н-комплекса (III) к другому (IV), причем движение протона по водородной связи требует преодоления некоторого активационного барьера. Поэтому положение равновесия между нитрильной и изонитрильной формами синильной кислоты зависит от положения и скорости установления равновесия между двумя разными Н-комплексами III и IV. Поскольку в переходах между двумя структурными изомерами как синильной кислоты, так и вышеуказанных кислот фосфора принимают участие разные интермедиаты, такие переходы следует отнести к явлению обратимой изомерии, а не к явлению таутомерии.

Валентной таутомерией называют взаимные превращения двух структур в результате перераспределения связей между их атомами. Такими структурами являются, например, оксепин (V) и бензолксид (VI), которые существуют в равновесии при комнатной температуре [26].

В этой и других обратимых перегруппировках Коупа [26] превращения

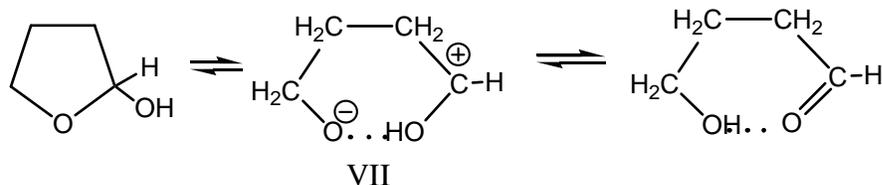


двух структур друг в друга происходят за счет электронных сдвигов в каждой из них, а не в результате образования общего интермедиата. Поэтому такие явления следует называть валентной изомерией, но не валентной таутомерией.

Таким образом, таутомерией называется явление обратимой изомерии, при которой структурные изомеры данного соединения переходят друг в друга через один и тот же интермедиат. Это определение справедливо для всех видов таутомерии независимо от природы мигрирующего атома между двумя изомерными структурами данного соединения.

Подвижное равновесие между ациклическим и циклическим изомерами некоторых соединений называется кольчато-цепной изомерией. Однако в этом особом виде прототропной таутомерии перенос протона происходит в интермедиате, а не между двумя изомерными структурами. При этом интермедиате,

который образуется из циклического и ациклического изомеров данного соединения, является не амбидентным ионом, а цвиттер-ионной формой. Например, в растворах γ -оксимасляного альдегида в равновесии с его циклической формой находится оксо-форма, переходы между которыми происходят через одну и ту же цвиттер-ионную форму (VII).



Факт существования таутомерных форм данного вещества в большинстве случаев доказывается спектральными методами или иногда исходя из его химической реакционной способности. Если данное соединение имеет возможность его изображения в виде трех или более изомерных структур, то, как правило, физические, химические, а иногда и расчетные методы исследования таутомерии не могут дать ответа на следующие вопросы:

1) Какие из этих структур имеют наибольшую вероятность реализации в растворах при комнатной температуре или в условиях катализа химических реакций данного соединения?

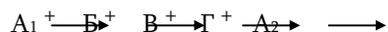
2) Какие из изображенных структур данного соединения могут находиться в равновесии друг с другом и все ли структуры данного множества могут называться его таутомерными формами?

Ответы на эти и многие другие вопросы дает теория прототропной таутомерии, которая создана на базе ранее выявленных принципов определения главных таутомеров (ОГТ) шестичленных гетероароматических соединений [4,5].

В основе принципов ОГТ любых моно-, ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов лежит различие в электроотрицательностях гетероатомов X в одной, двух или трех группах XH (X=O, NH, S), содержащихся в их ароматической форме. Применяя системный подход к теоретическому исследованию таутомерии этих шестичленных гетероциклов, можно получить из ароматической формы A данного соединения одну или несколько последовательностей, членами которых являются его структурные изомеры. Каждый последующий член данной последовательности получается из предыдущего с помощью операции 1,3-переноса протона одной из групп XH методом итерации. Каждая последовательность, полученная из формы A любого шестичленного гетероцикла, ограничена двумя ее резонансными формами A₁ и A₂. Из формы A₁ всех монозамещенных и подавляющего большинства ди- и тризамещенных шестичленных гетероциклов можно

получить соответственно одну, две и три последовательности, каждая из которых состоит из пяти членов.

Обозначим знаками (+) и (-) направления 1,3-переноса протона группы ХН, содержащейся в форме А данного соединения, по часовой и против часовой стрелок, соответственно. Тогда единственную последовательность, которую можно получить из формы А₁ любого монозамещенного пиридина или диазина, представим в виде следующего сонаправленного вектора:



Выбор формы А₁ в качестве первого члена последовательности имеет существенное значение только в том случае, когда группа ХН, содержащаяся в форме А данного соединения, находится в α-положении к кольцевому атому азота. Тогда 1,3-перенос протона этой группы в одном из направлений (+) или (-) приведет к образованию формы Б, которая содержит в молекуле группу NH-C=X (X=O, NH, S). Такая форма Б, взятая в кавычки, названа таутомером “Б” [4]. Формы В и Г почти любого монозамещенного соединения содержат в цикле тетрагональный атом углерода. Поскольку в таутомере “Б” сопряженная система включает в себя все атомы кольца, форма Б данного шестичленного гетероцикла должна быть более устойчивой, чем его формы В и Г. Следовательно, главными таутомерами всех α-монозамещенных шестичленных гетероциклов должны быть их соответствующие формы А и Б.

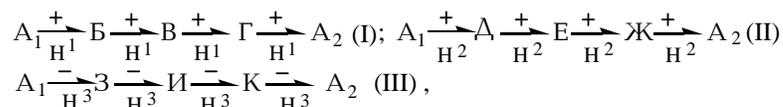
Выбор одной из резонансных форм А₁ или А₂ в качестве первого члена последовательности может быть произвольным, если группа ХН, содержащаяся в форме А данного соединения, не находится в α-положении к азоту кольца. Такие соединения должны существовать в растворах почти полностью в своей форме А, т.к. все остальные три формы Б-Г содержат в цикле тетрагональный атом углерода. Исключение составляют только замещенные в положении 4 пиридины: их главными таутомерами должны быть формы А и В, т.к. форма В содержит группировку NH-CH=CH-C=X, которая является винилом группы NH-C=X [5].

Положение равновесия между главными таутомерами данного α-замещенного шестичленного гетероцикла зависит от протонной подвижности в группах ХН, которая возрастает в ряду SH<NH<OH. Степень делокализации электронов азота в группе NH-C=X, которая содержится в таутомере “Б”, зависит от электроотрицательности гетероатома Х. Форма Б α-гидроксизамещенных шестичленных гетероциклов приобретает ароматический характер, т.к. связь С-Н в ее амидной группе частично двоясвязана. Поэтому разность энергий (ΔΔН) между формами А и Б данного α-гидроксизамещенного соединения должна быть малой. Однако слабый эффект делокализации в группе NH-C=X (X=NH, S), содержащейся в форме Б α-амино- и α-меркаптозамещенных пиридинов и диазинов, не может привести к

существенной стабилизации этой формы. Поэтому форма А всех таких соединений в газовой фазе и в растворах должна быть значительно стабильнее, чем их соответствующая форма Б.

Как было отмечено выше, из формы А подавляющего большинства ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов можно получить соответственно две и три последовательности, каждая из которых содержит пять членов. Каждая последовательность получается из одной и той же формы А₁ данного соединения с помощью операции 1,3-переноса протона одной из его группы ХН, УН и ЗН. Обозначим протоны этих групп символами Н¹, Н² и Н³, соответственно, и представим эти последовательности в следующем виде:

где направления 1,3-переноса протонов Нⁱ (i=1,2,3) произвольны и зависят



только от строения формы А₁ данного соединения.

Выбор формы А₁ в качестве первого члена этих последовательностей определяется возможностью образования из нее таутомера “Б”. Выбор последовательности, в которой будут содержаться главные таутомеры данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла, зависит от природы гетероатомов в группах ХН и УН или ХН, УН и ЗН, соответственно. Если все эти группы будут одинаковыми, то главными таутомерами таких соединений должны быть их формы А и Б, т.к. последняя является таутомером “Б”, который может содержаться только в первой последовательности. При этом ΔН между формами А и Б данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла будет незначительной лишь в том случае, когда таутомерные заместители являются ОН-группой, а не группами NH₂ или SH. Все четыре структуры, являющиеся членами первой последовательности, в некоторых случаях могут быть реализованы, и потому они названы истинными таутомерными формами данного соединения. Из них только две структуры – формы А и Б могут быть установлены спектральными методами, т.к. концентрации двух других форм, как правило, должны быть очень низкими. Однако формы В и Г данного соединения могут реализоваться в условиях катализа его химических реакций, причем вероятность реализации этих форм для гидроксизамещенных шестичленных гетероциклов достаточно большая. Вероятность реализации всех других структур, являющихся членами остальных последовательностей, равна нулю [4]. Поэтому структуры Д-Ж являются квазиформами всех вышеуказанных дизамещенных шестичленных гетероциклов, а структуры Д-Ж и З-К – квазиформами всех таких же тризамещенных аналогов.

Во всех остальных случаях главные таутомеры и другие истинные таутомерные формы данного пиридина или диазина должны содержаться в той

последовательности, которая получена с помощью операции 1,3-переноса протона H^i ($i=1, 2, 3$), связанного с наиболее электроотрицательным гетероатомом. Если таким гетероатомом будет X, то главными таутомерами данного соединения будут его формы А и Б, а квазиформами – структуры остальных последовательностей. Если Y в группе YH является более электроотрицательным гетероатомом, чем X в группе XH, то главные таутомеры и другие истинные таутомерные формы таких дизамещенных пиридинов и диазинов должны содержаться во второй последовательности. В этих случаях главными таутомерами данного соединения будут формы А и Д, а его квазиформами – структуры Б-Г. Если в группах XH, YH и ZH наиболее электроотрицательным гетероатомом будет Y или Z, то истинные таутомерные формы таких тризамещенных шестичленных гетероциклов должны содержаться во второй и третьей последовательностях, соответственно. В первом случае главными таутомерами данного соединения будут формы А и Д, а квазиформами – структуры Б-Г и З-К, а во втором – формы А и З, а квазиформами – Б-Г и Г-Ж.

Все те ди- и тризамещенные шестичленные гетероциклы, которые не содержат какую-нибудь группу XH в α -положении к кольцевому атому азота в их форме А, будут существовать в растворах почти полностью в этой форме. Однако и в этом случае можно выявить последовательность, в которой должны содержаться истинные таутомерные формы данного соединения. Это будет та из последовательностей, которая получена из формы А данного ди- или тризамещенного шестичленного гетероцикла с помощью операции 1,3-переноса протона H^i , связанного с наиболее электроотрицательным гетероатомом.

Структуры, являющиеся членами одной и той же последовательности, находятся в равновесии друг с другом, т.к. каждая из них имеет возможность переноса протона H^i в направлении как (+), так и (-). Квазиформы, как и истинные таутомерные формы данного соединения, также находятся в равновесии друг с другом в пределах данной последовательности. Поскольку вероятность реализации любых квазиформ всегда равна нулю, следует отделить их от истинных таутомерных форм и лишь теперь привести определение последних.

Таутомерными формами любого органического соединения называются только те его структурные изомеры, которые находятся в равновесии друг с другом в пределах данной последовательности, полученной из той его четко определенной структуры, которая содержит группу XH при двойной связи. Наиболее стабильную структуру любого соединения в растворах и в твердом состоянии всегда можно выявить с помощью спектральных методов, и потому выбор его исходной структуры, из которой следует получить данную последовательность, является однозначным.

Достоверность принципов ОГТ шестичленных гетероароматических соединений подтверждена квантово-химическими расчетами теплот образования (ΔH) всех истинных таутомерных форм и всех квазиформ данного соединения. Такие расчеты, проведенные методом РМ-3 [6] для достаточно большого числа различных моно-, ди- и тризамещенных гетероциклов, находятся в полном соответствии с их принципами ОГТ. Поэтому можно утверждать, что основные положения этих принципов являются универсальными не только для всех других шестичленных гетероциклов, но и для любых других органических соединений.

Определение главных таутомеров и других истинных таутомерных форм данного соединения без привлечения результатов его экспериментальных или расчетных методов исследования имеет большое значение по следующим причинам.

1) Исходя из строения продуктов реакции данного соединения нельзя сделать однозначный вывод о реализации его таутомерных форм, т.к. выделенное соединение может оказаться продуктом перегруппировки другого соединения.

2) Если данное соединение можно изобразить в виде трех или более структурных изомеров, то некоторые из них не могут выявляться спектральными методами, т.к. они либо будут отсутствовать в его таутомерной смеси или их концентрации будут очень малы.

3) Расчетные методы исследования таутомерии органических соединений также не могут выявить все таутомерные формы данного соединения, если число его структурных изомеров является достаточно большим. Такие расчеты могут показать энергетическую выгодность квазиформ относительно одной или более истинных таутомерных форм. Поэтому расчеты ΔH всех структурных изомеров данного соединения или их части, выбранных бессистемно, не могут выявить его таутомерные формы. Например, расчеты ΔH шести структурных изомеров урацила показывают энергетическую выгодность квазиформы относительно некоторых его истинных таутомерных форм [7, 8]. При этом среди шести этих структур отсутствует одна из наиболее стабильных таутомерных форм урацила.

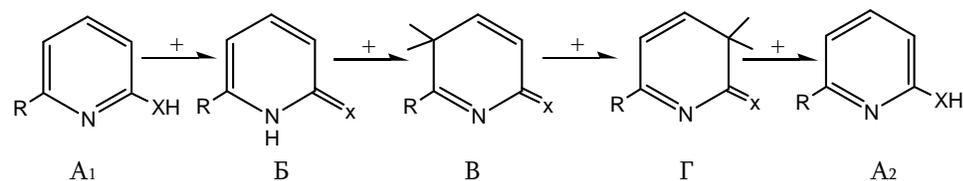
Следовательно, как экспериментальные, так и расчетные методы исследования таутомерии органических соединений не позволяют выделить из множества структурных изомеров данного соединения все его таутомерные формы. Теория прототропной таутомерии дает возможность однозначного определения двух наиболее стабильных и всех остальных таутомерных форм любого соединения. Принципы ОГТ шестичленных гетероциклов и всех других органических соединений остаются неизменными, несмотря на то, что заместители в основной структуре данного соединения и сольватационные эффекты могут изменить ΔH между двумя его главными таутомерами. При

такой возможности вторая по стабильности структура данного соединения в газовой фазе может оказаться доминирующей в растворах или образоваться в определенной среде в условиях катализа его химических реакций. Поэтому определение всех таутомерных форм любого соединения, в особенности двух главных таутомеров, и качественная оценка разности энергий между ними позволяют легко выявить его потенциальную реакционную способность.

Приведем несколько примеров применения теории прототропной таутомерии к исследованию потенциальной реакционной способности монозамещенных шестичленных гетероароматических соединений.

Согласно принципам ОГТ всех тех шестичленных гетероциклов, в которых группа ХН не находится в α -положении к кольцевому атому азота, равновесие между двумя их соответствующими формами А и Б должно быть сильно сминуто в сторону формы А [4]. Поэтому такие соединения, существуя в газовой фазе и в растворах почти полностью в своей форме А, могут вступать в реакции, характерные для ароматических систем. Например, 5-гидроксипиримидин, для которого гидрокси-оксо таутомерия невозможна, подобно фенолу, может реагировать с азотной и серной кислотами, алкилироваться и ацилироваться, давая соответствующие продукты реакции.

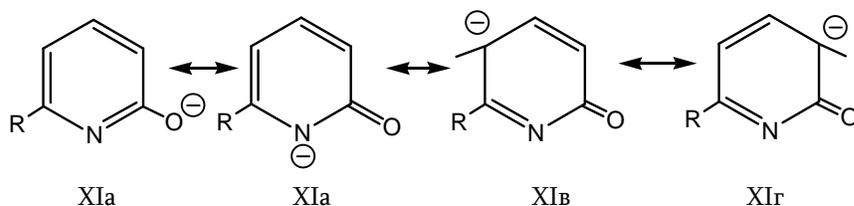
При обсуждении потенциальной реакционной способности α -замещенных (ОН, NH₂, SH) шестичленных гетероциклов необходимо учесть качественную оценку разности энергий между двумя главными таутомерами данного соединения, т.к. именно она определяет возможность реализации его таутомерных форм. Рассмотрим, например, применение теории прототропной таутомерии к исследованию потенциальной реакционной способности α -замещенных пиридинов (VIII-X). С этой целью сначала получим из их формы А₁ следующую последовательность:



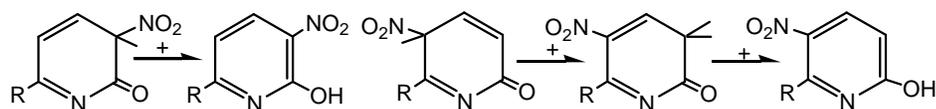
VIII: X=O; IX: X=NH; X: X=S

Согласно принципам ОГТ этих соединений, главными таутомерами каждого из них должны быть формы А и Б независимо от природы и положения заместителя R в кольце данного гетероцикла. При этом $\Delta\Delta H$ между формами А и Б соединений VIII должна быть незначительной, тогда как форма А соединений IX и X должна быть значительно стабильнее, чем их соответствующая форма Б [4]. Расчеты ΔH таутомерных форм А-Г незамещенного соединения VIII (R=H) в газовой фазе показывают, что его формы А и Б действительно являются наиболее стабильными, а форма Б лишь

на 0,16 ккал/моль менее устойчива, чем форма А [4]. Поэтому соединения VIII в растворах должны существовать минимум в двух таутомерных формах А и Б, причем одна из них в зависимости от природы растворителя будет преобладать, а их соотношение будет определять природа и положение заместителя R в кольце данного соединения VIII. Действительно, по спектральным данным в полярных растворителях преобладает форма Б, а в неполярных – форма А, и вместе с тем значительное влияние на положение таутомерного равновесия оказывают и заместители кольца [9]. Следовательно, соединения VIII могут алкилироваться и ацилироваться по азоту или по кислороду в зависимости от выбора реагентов и условий реакции или давать смесь обоих продуктов. Электрофильное замещение соединений VIII, сопровождающееся перемещением двойной связи, может происходить только через амбидентный ион (XI), который представим в виде следующего резонансного гибрида:



Ион XI, образованный из формы Б соединений VIII, будет атакован электрофилом, давая соответствующие продукты реакции. Форма Б этих соединений в полярной среде должна преобладать, и потому она может находиться в равновесии как с формой А, так и с одной из их соответствующих форм В или Г в зависимости от относительной стабильности этих форм. Если форма Г данного соединения VIII будет более устойчивой, чем его форма В, то вклад резонансной формы XIг в электронную структуру иона XI будет

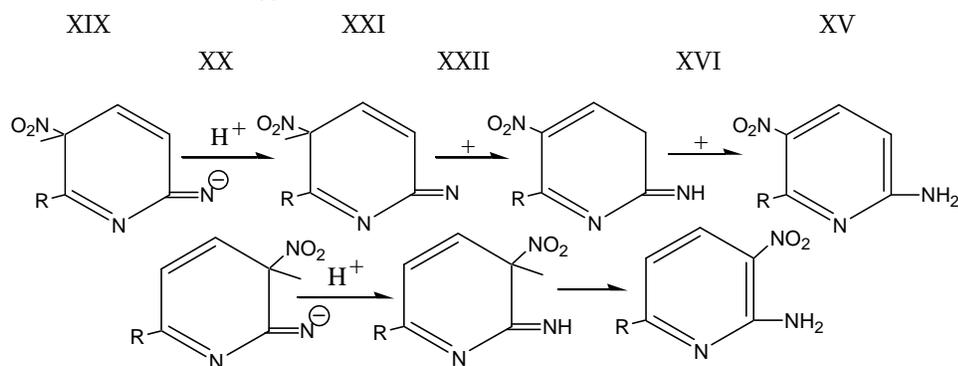


наибольшим. Поэтому электрофильная частица, в частности NO_2^+ , должна атаковать положение С-3 иона IX с образованием 3-нитросоединения (XII). В противном случае атака иона NO_2^+ по углеродному атому С-5 иона XI, полученного из формы В данного соединения VIII, приведет к образованию 5-нитросоединения (XIII). Относительную стабильность форм В и Г каждого из соединений VIII можно определить только с помощью расчетов ΔH всех четырех его таутомерных форм А-Г. Соединения XII и XIII являются интермедиатами в реакциях нитрования соединений VIII, т.к. они в результате их таутомеризации превратятся в более стабильные 3-нитро- или 5-нитро-2-гидроксипиридины, соответственно.

XII

XIII

Присоединение протона кислоты к резонансным формам XVIIIa или XVIIIг приведет к возврату одного из исходных соединений XVII или XIV, соответственно. Однако возможность присоединения этого протона к двум другим резонансным формам XVIIIб и XVIIIв должна быть исключена, т.к. эти отрицательные центры иона будут атакованы более сильной электрофильной частицей NO_2^+ . Движущей силой такой атаки является наличие большого положительного заряда на азоте нитрогруппы, и потому ее миграция в положения С-5 и (или) С-3 иона XVIII должна быть предпочтительнее, чем присоединения протона к этим отрицательным центрам. Трансформация данного иона XVIII в новые два иона (XIX) и (XX) приводит к появлению отрицательного заряда на азоте остальной группы $\text{C}=\text{N}$. Присоединяя протон к этому отрицательному центру, ионы XIX и XX вначале образуют кинетические продукты перегруппировки (XXI) и (XXII), которые быстро превращаются в более стабильные соединения XV и XVI, соответственно:

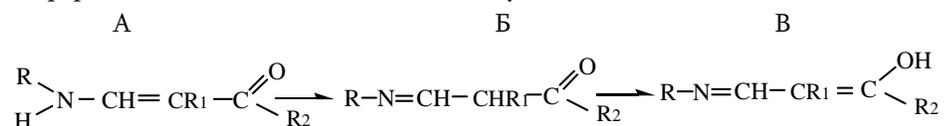


Следовательно, миграция группы NO_2 в положения С-5 и (или) С-3 соединений XIV происходит в соответствующем ионе XVIII, а не в каком-нибудь другом интермедиате, образованном в процессе реакции. Соотношение количеств соединений XV и XVI, которые могут получаться при перегруппировке данного соединения XIV, в основном зависит от электронного строения иона XVIII, т.к. оно определяет направление атаки иона NO_2^+ на его отрицательные центры у атомов С-5 и С-3.

Основные положения теории прототропной таутомерии остаются неизменными для всех других гетероароматических и любых алифатических, алициклических и гетероциклических соединений. Как и прежде, из той таутомерной формы данного соединения, которая содержит группу HN при двойной связи, следует получить последовательность с помощью 1,3-переноса протона этой группы. В отличие от шестичленных гетероароматических соединений, структуры, которые являются первым и последним членами этой последовательности, будут разными. Поэтому выбор исходной структуры данного соединения, из которой должна быть получена последовательность,

имеет существенное значение для определения его главных таутомеров и других истинных таутомерных форм. Неопределенность в таком выборе возникает только тогда, когда среди всех возможных структурных изомеров данного соединения имеются две или более структуры, каждая из которых содержит группу ХН при двойной связи. Поскольку из таких структур можно получить разные последовательности, необходимо сделать однозначный выбор исходной структуры данного вещества, из которой должна быть получена единственная последовательность. Такой выбор можно сделать, например, с помощью его ИК спектров, т.к. в них может содержаться только одна полоса поглощения валентных колебаний определенной группы ХН. Если в ИК спектре данного таутомерного вещества отсутствует полоса поглощения группы ХН, то в нем должна содержаться одна из полос поглощения какой-нибудь группы С=X (X=O, NH, S). Поэтому группа ХН в структуре одного из его главных таутомеров будет однозначно определена с помощью соответствующей группы С=X. После определения исходной структуры, из которой должна быть получена единственная последовательность, можно легко выявить потенциальную реакционную способность любого соединения.

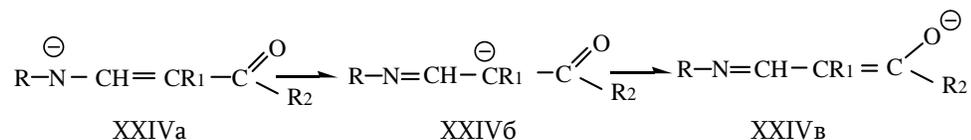
Определим, например, главные таутомеры β-аминовинилкетонов (XXIII) и затем выявим потенциальную реакционную способность и механизмы некоторых химических реакций. Эти соединения в растворах существуют главным образом в соответствующей кетоенаминной таутомерной форме (А), несмотря на то, что теоретически они могут находиться еще в двух таутомерных формах – иминокетонной (Б) и иминоенольной (В) [10]. Последовательность, полученная из формы А соединений XXIII, имеет следующий вид:



Некоторые исследователи полагали, что формы А и В некоторых из соединений типа XXIII находятся в равновесии друг с другом, однако все попытки экспериментального доказательства существования формы В кончались неудачей [11,12]. Причина этой неудачи легко объясняется с помощью принципа ОГТ соединений XXIII, согласно которому, их главными таутомерами должны быть структуры первых двух членов вышеприведенной последовательности. Из вида этой последовательности следует, что форма А данного соединения XXIII может переходить в его форму В только через промежуточную форму Б, которая должна быть более устойчивой, чем форма В. В отсутствие сильного основания в растворах этого соединения форма В не может содержаться в таутомерной смеси, т.к. согласно его принципу ОГТ, равновесие между формами А и Б должно быть смещено в сторону более стабильной формы А. Действительно, расчеты ΔН таутомерных форм А-В

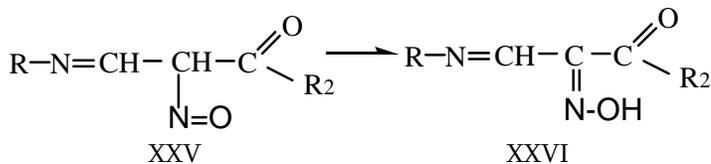
соединения XXIII ($R=R_1=H$; $R_2=CH_3$) подтверждают достоверность его принципа ОГТ и показывают, что $\Delta\Delta H$ между его формами А и Б равны $4,06$ ккал/моль, тогда как $\Delta\Delta H$ между формами А и В составляет более чем 11 ккал/моль.

Реакции соединений XXIII с электрофильными реагентами должны протекать с участием амбидентного иона (XXIV), который также представим в виде гибрида его следующих резонансных форм:



В реакциях алкилирования соединений XXIII, содержащих алкильный заместитель у азота, лимитирующей стадией этой реакции должна быть стадия диссоциации алкилирующего субстрата RX с образованием ионной пары R^+X^- [2в]. Электронная плотность в форме А таких соединений должна быть сильно сдвинута в сторону кислорода, поэтому равновесие между их формами А и Б под действием противоиона X^- будет полностью смещено в сторону форм Б и В до взаимодействия катиона R^+ с нуклеофилом XXIV. В этом случае в зависимости от положения равновесия между этими формами ион XXIV может образоваться только из форм Б или В данного соединения XXIII, и потому продуктами его реакций алкилирования могут быть С- или О-производные. Алкилирование по азоту может происходить в форме А N-ацилированных соединений XXIII, в которых электронное смещение в сторону кислорода ослаблено из-за конкурирующего влияния ацильной группы на неподеленную пару электронов азота.

Условием протекания реакции нитрования или нитрозирования любых соединений типа XXIII является наличие в реакционной смеси электрофильных частиц NO_2^+ и NO^+ , соответственно. Под действием противоиона X^- , образующегося в этих реакциях, равновесие между формами А и Б соединений XXIII, содержащих алкильный заместитель R у азота, также будет сдвинуто в сторону их форм Б и В. Поскольку атака электрофильной частицы NO_2^+ или NO^+ в этом случае может происходить только по углеродному атому иона XXIV, продуктами реакций электрофильного замещения таких соединений XXIII могут быть только их С-производные. В отличие от продуктов реакций нитрования тех соединений XXIII, в которых заместитель у атома углерода является водородом, образующиеся в их реакциях нитрозирования кинетические продукты (XXV) будут таутомеризованы в более устойчивые оксимы (XXVI).



Литературные данные подтверждают выводы о потенциальной реакционной способности соединений XXIII, основанные на их принципе ОГТ. Действительно, эти соединения алкилируются либо по атому углерода, либо по кислороду [13], а в их реакциях нитрования и нитрозирования образуются соответствующие С-производные [14,15].

Таким образом, теория прототропной таутомерии позволяет выявить потенциальную реакционную способность и механизмы некоторых реакций замещения и перегруппировок любого вещества после применения его принципа ОГТ. Эта теория, как и всякая другая новая теория, нуждается в своем развитии. Сейчас уже известно, что принципы ОГТ некоторых ди- и тризамещенных пиридинов и диазинов имеют свои особенности, связанные с расположением и природой групп ХН, содержащихся в форме А данного соединения. Возможно, что свои особенности могут иметь также принципы ОГТ некоторых дизамещенных пуринов. Поэтому потенциальная реакционная способность вышеуказанных соединений может быть выявлена только после определения их главных таутомеров и других истинных таутомерных форм. Однако и в этих случаях основные положения теории прототропной таутомерии остаются неизменными.

ՊՐՈՏՈՏՐՈՊԱԿ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԻԱՅԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԴՐՈՒՅԹՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄԻԽՕԱՐՅԱՆ, Ռ. Ֆ. ՊԱՊՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ավելի վաղ մեր կողմից հայտնաբերված հետերոարոմատիկ միացությունների գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքների բազայի վրա ստեղծվել է պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսություն: Այդ սկզբունքների հիմնական դրույթները մնում են անփոփոխ նաև բոլոր ուրիշ տաուտոմերային նյութերի համար: Ուստի յուրաքանչյուր միացության գլխավոր տաուտոմերները և մյուս ճշմարիտ տաուտոմերային ձևերը որոշվում են առանց նրա փորձարարական կամ տեսական հետազոտությունների ներգրավման: Առաջարկված պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության մեջ առաջին անգամ տրված է "տաուտոմերիա" և "տաուտոմերային ձևեր" հասկացությունների ճշգրիտ սահմանումները: Ելնելով դրանից ցույց է տրված, որ կառուցվածքային իզոմերիայի որոշ երևույթներ ավելի վաղ վերագրվել են տարբեր տիպի տաուտոմերային փոխարկումներին, քանի որ այն ժամանակ չկար տաուտոմերիայի երևույթի հստակ սահմանում: Տաուտոմերային ձևեր հասկացությունը բխում է պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսությունից, մասնավորապես, տվյալ

միացության գլխավոր տաուտոմերների որոշման սկզբունքից: Այդ տեսությունը թույլ է տալիս առանձնացնել յուրաքանչյուր միացության բոլոր կառուցվածքային իզոմերների բազմությունից այն կառուցվածքները, որոնք պետք է անվանել նրա գլխավոր տաուտոմերները և ուրիշ ճշմարիտ տաուտոմերային ձևերը: Պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության հիմնական դրույթները կարելի է կիրառել տվյալ միացության պոտենցիալ ռեակցիոնունակության հետազոտման դեպքում, քանի որ նրա գլխավոր տաուտոմերների որոշման հետ միասին տրվում է նաև նրանց միջև էներգիաների տարբերության որակական գնահատումը: Ցույց է տրված, որ այդ տեսության օգնությամբ բացահայտվում են օրգանական միացությունների տարբեր շարքերի ներկայացուցիչների ինչպես պոտենցիալ ռեակցիոնունակությունը, այնպես էլ տեղակալման և վերախմբավորումների ռեակցիաների մեխանիզմները:

FUNDAMENTAL PROVISIONS OF THE PROTOTROPIC TAUTOMERISM THEORY

A. V. MKHITARYAN, R. F. PAPOYAN and A. A. AVETISSYAN

The prototropic tautomerism theory has been created on the base of the principles of the determination main tautomers of the six-member heteroaromatic compounds revealed by us earlier. The fundamental provisions of these principles remain invariable also for all other tautomeric substances. Therefore, the main tautomers and all other true tautomeric forms of any compound may be determined without involving the results of its experimental or theoretical investigation. The exact definitions of the “tautomerism” and “tautomeric forms” concepts have been given for the first time in the suggested prototropic tautomerism theory. It has been shown issuing from this that some phenomena of the structural isomerism have been wrongly referred earlier to the different types of the tautomeric transformations, since no clear definition of the “tautomerism” phenomenon existed at that time. The conception “tautomeric form” proceeds from the prototropic tautomerism theory, particularly from the principle of the determination main tautomers of the given compound. This theory allows to pick out those structures which must to be named its main tautomers and other true tautomeric forms among the multitude of the whole structural isomers of any compound. The fundamental provisions of the prototropic tautomerism theory may be applied to study potential reaction ability of the present compound so far as alongside with the determination of its main tautomers the qualitative evaluation of the energy difference between them may be given as well. It has been shown that both the potential reaction ability as well as the mechanisms of some substitution and rearrangement reactions of the representatives of the different series of organic compounds may be revealed with the help of this theory.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Реутов О.А.* Теоретические проблемы органической химии. М., МГУ, 1956, с.424.
- [2] *Марч Дж.* Органическая химия. М., Мир, 1987, т.1 с.95(а); т.4 с.199-206 (б); т.2, с.26 (в)
- [3] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. М., МГУ, 2004, т.3, с.88.
- [4] *Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №1, с.21.
- [5] *Мхитарян А.В., Папоян Р.Ф., Аветисян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №4, с. 31.
- [6] *Stewart James J.P.* // Comput.Chem., 1989, v.10, p.221.
- [7] *Katritzky R., Karelson M.* // J.Am.Chem.Soc., 1991, v113, p.1561.
- [8] *Мамарахмонов М.Х., Аширматов М.А., Шаходоятов Х.М.* // ХГС, 2001, №8, с.1082.
- [9] *Смит Д.М.* Общая органическая химия. М., Химия, 1985, т.8, с.15.
- [10] *Dudek G.O., Holm R.H.* // J.Am.Chem.Soc., 1962, v.84, p.2691.
- [11] *Кочетков Н.К., Домбровский Я.* // ЖОХ, 1956, т.26, №10, с.3081.
- [12] *Домбровская У., Пентин Ю.А., Домбровский Я., Тетевский В.М., Кочетков Н.К.* // Ж. физической химии, 1958, т.32, №1, с. 135.
- [13] *Meyers R.J., Reine A.H., Gault R.* // J.Ogr.Chem., 1969, v.34, p.698.
- [14] *Нейланд О.Я.* // Известия АН Латв.ССР, сер.хим., 1964, №5, с.577.
- [15] *Haas P.* // J.Chem.Soc., 1909, p.416.