

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОЛОЖЕНИЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ
И ОТНОСИТЕЛЬНУЮ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ 2-
ГИДРОКСИПИРАЗИНОВ**

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

Ереванский государственный университет

Поступило 15 VI 2007

Исследовано влияние различного типа заместителей, содержащихся в положении 6 кольца 2-гидроксипиразинов, на их относительные реакционноспособности в одной и той же реакции электрофильного замещения. Определены константы таутомерного равновесия между главными таутомерами этих соединений в газовой фазе. Установлено, что относительные реакционноспособности 2-гидроксипиразинов, содержащих заместители в каком-нибудь одном из положений кольца, определяются относительными константами скоростей реакций образования ионов, полученных из наиболее стабильной таутомерной формы данного соединения в полярной среде. Показано, что реакционноспособности рассматриваемых соединений зависят от индуктивных эффектов групп, содержащихся в одном из их главных таутомеров. Донорные заместители понижают, а акцепторные увеличивают скорости реакций образования соответствующих ионов по сравнению с ионом, полученным из наиболее стабильной формы незамещенного соединения. Относительные реакционноспособности 2-гидроксипиразинов, содержащих акцепторные заместители в положении 6 их кольца, должны быть тем больше, чем больше будет сила индуктивного эффекта заместителей.

Табл. 3, библиографические ссылки 7.

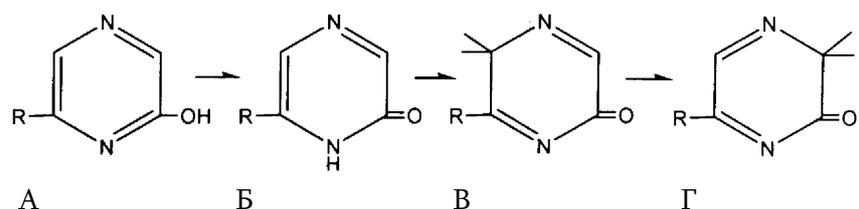
Теория прототропной таутомерии предсказывает две наиболее стабильные и все другие таутомерные формы любого органического вещества без привлечения каких-либо экспериментальных данных или результатов квантовохимических расчетов теплот образования (ΔH) всех возможных его изомерных структур [1]. В основе этой теории лежат принципы определения главных таутомеров (ОГТ) шестичленных

гетероароматических соединений, содержащих в их ароматической форме А одну, две или три группы ХН (Х=О, NH,S) [2,3].

В теории таутомерии утверждается, что введение заместителей, отличных от групп ХН, в кольцо любого шестичленного гетероароматического соединения не изменяет его принцип ОГТ. Заместители кольца могут влиять только на относительную стабильность таутомерных форм данного гетероцикла и, следовательно, на его потенциальную реакционную способность. Согласно принципу ОГТ пиридинов и диазинов, содержащих группу ОН в α -положении к кольцевому атому азота, разность энергий (ΔH) между их главными таутомерами должна быть незначительной [1-3]. Однако заместители различного типа в одном из положений кольца данного α -гидроксизамещенного шестичленного гетероцикла будут в различной степени влиять на положение таутомерного равновесия и потенциальную реакционную способность ряда подобных соединений. Согласно принципам ОГТ α -амино- и α -меркаптозамещенных шестичленных гетероциклов, ΔH между их главными таутомерами должна быть значительной, причем форма А является наиболее устойчивой [1-3]. Поэтому исследование влияния заместителей на вышеуказанные характеристики для α -гидроксизамещенных пиридинов и диазинов представляют значительно больший интерес, чем для их α -амино- и α -меркаптозамещенных аналогов.

В настоящей статье исследовано влияние различного типа заместителей, содержащихся в положении 6 кольца 2-гидроксипиразина (I), на относительную стабильность таутомерных форм и относительную реакционную способность некоторого ряда аналогичных соединений.

Согласно принципу ОГТ соединений I, их наиболее стабильными структурами должны быть первые два члена последовательности, полученной из определенной резонансной формы А с помощью операции 1,3-переноса протона группы ОН методом итерации [1-3]. Эту последовательность представим в виде следующего сонаправленного вектора:



R=H(а); CH₃(б); C₂H₅(в); C(CH₃)₃(г); Ph(д); OCH₃(е); Br(ж); Cl(з); CN(и); NO₂(к)

Результаты расчетов ΔH таутомерных форм А-Г соединений Ia-к в газовой фазе, проведенные методом РМ-3 [4], показывают, что их главными таутомерами, как и ожидалось, являются формы А и Б, а величина ΔH между ними не больше, чем 2,11 ккал/моль. При этом относительные стабильности форм В и Г каждого из этих

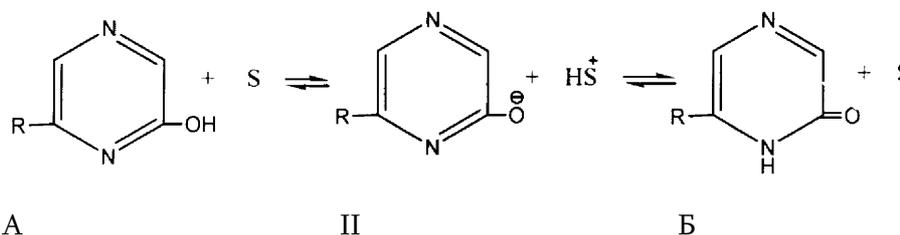
соединений, отсчитанные от их наиболее стабильной формы А, больше 10 ккал/моль (табл. 1). Поэтому концентрации главных таутомеров соединений Ia-к в растворах должны быть намного больше, чем концентрации их соответствующих форм В и Г независимо от характера растворителя или катализа прототропных превращений основанием.

Таблица 1

Теплоты образования ПН (ккал/моль) таутомерных форм А-Г соединений Ia-к и дипольные моменты (μ, Д) их форм А и Б.

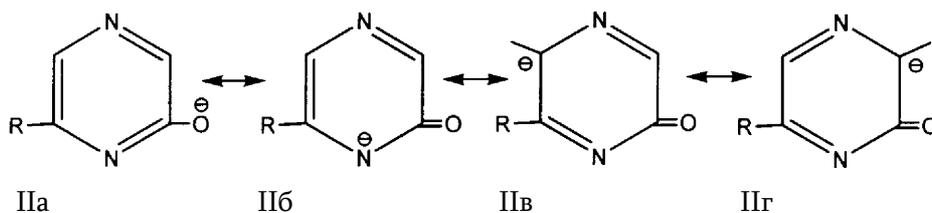
Соединение	R	À	Á	Â	Ã	μ _А	μ _Б
Ia	H	-8,5	-6,67	4,8	3,88	1,14	3,47
Iб	CH ₃	-18,02	-17,17	-4,65	-6,14	1,54	3,9
Iв	C ₂ H ₅	-22,51	-21,84	-9,56	-10,68	1,55	3,95
Iг	C(CH ₃) ₃	-30,98	-30,2	-17,34	-18,05	1,62	4,14
Iд	Ph	16,31	16,88	29,56	28,25	1,77	4,39
Iе	OCH ₃	-48,68	-47,89	-35,93	-36,33	2,3	4,31
Iж	Br	0,01	1,86	12,06	11,49	0,61	2,78
Iз	Cl	-14,92	-12,99	-1,74	-2,79	0,69	2,9
Iи	CN	29,36	31,47	43,97	43,04	2,37	0,65
Iк	NO ₂	-12,51	-10,6	2,53	1,26	3,99	1,75

Механизм установления равновесия между формами А и Б соединений Ia-к может быть представлен следующей схемой:



где S – основание, HS⁺ – сопряженная кислота, а II – амбидентный ион, общий для форм А и Б данного соединения I.

Роль основания в этих таутомерных превращениях может играть как прототропный растворитель, так и ион II, который является гибридом его следующих резонансных структур:



R=H(а); CH₃(б); C₂H₅(в); C(CH₃)₃(г); Ph(д); OCH₃(е); Br(ж); Cl(з); CN(и); NO₂(к)

Присоединяя протон к отрицательным центрам этого иона, формально получим все четыре таутомерные формы А-Г данного соединения I. Однако ионы Па-к будут получены в растворах соединений Ia-к из их соответствующих форм А или Б, т. к. только они могут находиться в состоянии подвижного равновесия. Поскольку эти ионы могут реагировать также с любой другой электрофильной частицей, положение равновесия между главными таутомерами соединений Ia-к будет определять их потенциальную реакционную способность.

Константы протолиза K_{AS} и K_{BS} форм А и Б данного соединения I можно записать в следующем виде:



$$K_{AS} = K_1 = \frac{[\Pi][HS^+]}{[A][S]} \quad K_{BS} = K_2 = \frac{[\Pi][HS^+]}{[B][S]},$$

где величины, взятые в скобки, – концентрации реагентов и продуктов, S – протофильный растворитель, HS^+ – ион лиония.

Константа таутомерного равновесия K_{TS} равна отношению констант протолиза форм А и Б одного и того же соединения I в данном растворителе S [5].

$$K_{TS} = \frac{K_{AS}}{K_{BS}} = \frac{[B]}{[A]}$$

Величины K_{TS} для соединений Ia-к равны отношению концентраций их соответствующих форм Б и А в данной среде S, поэтому чем они будут больше, тем больше будет содержание их формы Б в таутомерной смеси, и наоборот.

Константы равновесия K_1 и K_2 для двух процессов образования одного и того же иона Π из форм А и Б данного соединения I можно выразить с помощью термодинамических функций, а их отношение представить следующим образом:

$$-RT \ln K_1/K_2 = (\Delta H_1 - \Delta H_2) - T(\Delta S_1 - \Delta S_2),$$

где ΔH_1 и ΔH_2 – теплоты реакций образования данного иона Π , ΔS_1 и ΔS_2 – изменение энтропий первой и второй реакций, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Можно ожидать, что ΔS_1 и ΔS_2 для двух реакций образования одного и того же иона II из форм А и Б данного соединения I будут одинаковыми. Если принять, что $\Delta S_1 = \Delta S_2$, то константы K_{TS} для соединений I а-к в данном растворителе S можно вычислить с помощью следующего уравнения:

$$K_{TS}(n) = \frac{K_1}{K_2} = e^{(\Delta H_2 - \Delta H_1)/RT},$$

где n – номер данного соединения I (n=1-10).

В расчетах теплот реакций образования ионов II а-к, полученных в данном растворителе S, вклады теплот образования ΔH_s и ΔH_{ns+} можно не учитывать, т. к. они будут одинаковыми.

Положения равновесия между формами А и Б соединений Ia-к в неполярном растворителе и газовой фазе должны быть почти одинаковым, поскольку влияние такого растворителя на скорости реакций образования соответствующих ионов IIa-к будет незначительным. Поэтому константы K_T для этих соединений в газовой фазе и константы K_{TS} в неполярной среде также должны изменяться соответствующим образом. Теплоты образования ионов II а-к и теплоты их реакций образования из соответствующих форм А и Б соединений Ia-к в газовой фазе приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теплоты образования ΔH (ккал/моль) и теплоты реакций образования ΔH_1 и ΔH_2 (ккал/моль) ионов IIa-к

Ион	R	n	ΔH	ΔH_1	ΔH_2
IIa	H	1	-43,77	-35,27	-37,1
IIб	CH ₃	2	-52,5	-34,48	-35,33
IIв	C ₂ H ₅	3	-57,31	-34,8	-35,47
IIг	C(CH ₃) ₃	4	-65,8	-34,82	-35,6
IIд	Ph	5	-21,12	-37,43	-38,0
IIе	OCH ₃	6	-86,61	-37,93	-38,72
IIж	Br	7	-40,36	-40,37	-42,22
IIз	Cl	8	-56,01	-41,09	-43,02
IIи	CN	9	-17,1	-46,46	-48,57
IIк	NO ₂	10	-63,88	-51,37	-53,28

Результаты расчетов констант K_T для соединений Ia-к показывают, что их величины различаются друг от друга иногда в малой мере, а иногда в большой (табл. 3). Влияние заместителей на положение равновесия между формами А и Б соединений IIб-к колеблется от слабого до сильного в зависимости от донорных или акцепторных свойств данной группы R. Соединения IIж-к, содержащие акцепторные заместители, и соединение Ia будут существовать в растворах почти целиком в их форме А, т.к. величины констант K_T для этих соединений имеют порядок 10^{-2} . Однако соединения

Iб-е должны существовать в растворах в двух таутомерных формах А и Б, поскольку величина K_t для них порядка 10^{-1} (табл. 3).

Таблица 3

Константы равновесия K_t между главными таутомерами соединений Ia-к и относительные константы скоростей $k[A]$ и $k[B]$ реакций образования ионов IIа-к и ионов IIа-е

Соединение	R	n	K_t	$k[A]$	$k[B]$
Ia	H	1	$4,5 \cdot 10^{-2}$	1	1
Iб	CH ₃	2	$2,4 \cdot 10^{-1}$	0,76	0,55
Iв	C ₂ H ₅	3	$3,2 \cdot 10^{-1}$	0,85	0,57
Iг	C(CH ₃) ₃	4	$2,7 \cdot 10^{-1}$	0,86	0,6
Iд	Ph	5	$3,8 \cdot 10^{-1}$	2,08	1,35
Iе	OCH ₃	6	$2,6 \cdot 10^{-1}$	2,46	1,73
Iж	Br	7	$4,3 \cdot 10^{-2}$	5,63	
Iз	Cl	8	$3,8 \cdot 10^{-2}$	7,19	
Iи	CN	9	$2,8 \cdot 10^{-2}$	44,4	
Iк	NO ₂	10	$3,9 \cdot 10^{-2}$	234,54	

Положение равновесия между главными тауомерами соединений Ia-к в газовой фазе будет меняться в полярном растворителе в зависимости от дипольных моментов форм А и Б данного соединения I (табл. 1). При переходе из газовой фазы в полярную среду более полярная форма этих соединений будет стабилизирована в большей степени, чем их менее полярная форма. Содержание формы Б в таутомерной смеси соединений Iб-е в газовой фазе составляет 24-38% (табл. 3). Концентрация этой формы в полярном растворителе должна увеличиваться, т.к. она более полярна, чем форма А (табл.1). Поэтому не исключено, что в некоторых случаях форма Б соединений Iб-е в полярной среде может оказаться доминирующей. В реакциях электрофильного замещения соединений Ia-к должен участвовать амбидентный ион II, полученный из наиболее стабильной формы данного соединения. Этот ион будет получен из формы А соединений Ia и Iж-к, т.к. она должна быть значительно стабильнее, чем их соответствующие формы Б независимо от характера растворителя или реакционной среды. Однако ион II может быть получен из формы Б соединений Iб-е в полярной среде, если она окажется наиболее стабильной формой какого-либо из этих соединений. Поэтому соединения Ia и Iж-к, например, могут алкилироваться только по кислороду, а соединения Iб-е – по кислороду или азоту в зависимости от выбора реагентов и условий реакции.

Таутомерное равновесие характеризуется положением и скоростью его установления в различных средах. Если известны термодинамические свойства какой-

либо обратимой реакции, то можно определить относительные реакцион-носпособности ряда сходных соединений в пределах их одной и той же реакции. Однако кинетические данные для реакций электрофильного замещения соединений Ia-к представляют значительно больший интерес, чем термодинамические, т.к. независимо от того, сколь выгодным является равновесие, реакция не будет практически полезной, если ее скорость ничтожно мала. Для количественной оценки реакционной способности соединений Ia-к необходимо определить относительные константы скоростей их однотипной реакции, проводимой в одинаковых условиях.

Реакция электрофильного замещения для большинства ароматических соединений начинается с атаки электрофила на π -систему с образованием положительно заряженного интермедиата, из которого затем отщепляется уходящая группа, давая продукт данной реакции. Вторая стадия, как правило, идет быстрее, чем первая, поэтому скорость реакции определяется стадией образования интермедиата [6a]. Такой же механизм, очевидно, должен реализоваться и в реакциях электрофильного замещения всех тех пиридинов и диазинов, которые не содержат в кольце ни одного таутомерного заместителя XH (X=O, NH,S). Однако α -гидроксизамещенные шестичленные гетероциклы, согласно их принципам ОГТ, в растворах должны существовать минимум в двух таутомерных формах А и Б. Поэтому в реакциях электрофильного замещения таких гетероциклов, в частности соединений Ia-к, будет получен ион типа II, который может реагировать с любой электрофильной частицей X^+ , содержащейся в реакционной смеси. После установления равновесия между главными таутомерами соединений Ia-к соответствующие ионы II-к будут получены из их наиболее стабильных форм с помощью нуклеофила Y, образующегося при ионизации электрофильного реагента. Реакции с участием ионов идут намного быстрее, чем взаимодействия между молекулами и ионом. Поэтому лимитирующей стадией в реакциях электрофильного замещения соединений Ia-к должна быть стадия образования соответствующего иона II.

Ряд реакций, в том числе и реакции электрофильного замещения соединений Ia-к, можно представить в виде процессов независимого разрыва и образования связей. Для таких реакций, согласно принципам Белла-Эванса-Поляни, существует почти линейная зависимость между энергией активации ΔE^\ddagger и теплотой реакции ΔH [7]:

$$\Delta E^\ddagger = A + B\Delta H,$$

где А и В – константы.

Выше отмечалось, что скорости реакций электрофильного замещения соединений Ia-к в основном зависят от скоростей реакций образования соответствующих ионов II-к. Поэтому для выявления относительной реакционной способности этих соединений необходимо предсказать, как будут изменяться скорости реакций образования ионов II-к при изменении структуры молекул. Отношение констант

скоростей k_n и k_1 для двух реакций образования одного из ионов Пб-к ($n=2,3,\dots,10$) и иона Па ($n=1$) записывается в следующем виде:

$$-RT \ln k_n/k_1 = \Delta E_{n^\ddagger} - \Delta E_{1^\ddagger} = B(\Delta H_n - \Delta H_1) \quad k_n/k_1 = e^{B(\Delta H_1 - \Delta H_n)/RT},$$

где ΔH_1 и ΔH_n – теплоты реакций образования иона Па и одного из ионов Пб-к, B – фактор пропорциональности, который в данном случае равен 0,2.

Это отношение позволяет количественно характеризовать относительную реакционную способность соединений Ia-к в их реакциях электрофильного замещения, проводимых в одинаковых условиях (концентрация, растворитель, температура и электрофильный реагент). Скорости образования продуктов данной реакции будут по существу такими же, как скорости реакций образования ионов Па-к. Влияние механизма реакции должно быть исключено, т. к. константы k (k_n/k_1) определяют общую скорость любой реакции электрофильного замещения соединений Ia-к.

Электрофильная частица X^+ может присоединяться к отрицательным центрам на углеродных атомах C(5) и C(3) кольца иона П, давая один из продуктов C-замещения данного соединения I. Ионы Па-к могут получаться только из наиболее стабильных форм соединений Ia-к в полярной среде. Если форма А этих соединений в определенной реакционной среде будет доминирующей, то скорости реакций образования соответствующих ионов Па-к должны быть пропорциональны изменению концентрации их форм А за время t :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A],$$

где $k[A]$ – константа скорости реакции образования иона П, полученного из формы А данного соединения I.

Поскольку форма А соединений Ia и Iж-к должна быть доминирующей в любой реакционной среде, их относительная реакционная способность определяется константами $k[A]$. Этими же константами будет определяться относительная реакционная способность соединений Ib-е, если их форма А в данной реакционной среде, общей для всех соединений Ia-к, будет наиболее стабильной. Однако форма Б соединений Ib-е в этой же среде может оказаться доминирующей, т.к. константы K_t для этих соединений порядка 10^{-1} (табл. 3). Поэтому относительные реакционные способности соединений Ib-е могут определяться также константами скоростей $k[B]$ реакций образования соответствующих ионов Пб-е. При расчете констант $k[A]$ использованы величины ΔH_1 для ионов Па-к, а констант $k[B]$ – величины ΔH_2 для ионов Пб-е и Па, которые условно могут быть получены из форм А соединений Ia-к и форм Б соединений Ib-е и Ia в газовой фазе, соответственно (табл. 2).

Результаты расчетов относительных констант скоростей $k[A]$ для ионов IIa-к и констант $k[B]$ для ионов IIa-е показывают, что ионы IIд-к будут получены быстрее, а ионы IIб-г – медленнее, чем ион IIa (табл. 3). Следовательно, относительные реакционноспособности соединений IIд-к должны быть больше, чем реакционноспособности соединений IIa-г в одной и той же реакции их электрофильного замещения. При этом выходы продуктов реакции соединений IIи и, особенно, IIк должны быть наибольшими, т.к. ионы IIи и IIк будут получены значительно быстрее, чем ионы IIд-з (табл. 3).

Влияние заместителей на относительные скорости реакций образования ионов IIб-к зависит, в частности, от индуктивного эффекта (I) групп, содержащихся в формах А соединений IIб-к или в формах Б соединений IIб-е. Эти группы в зависимости от поляризации связи между заместителем R и атомом C(6) кольца соединений IIб-к можно разделить на электродонорные и электроакцепторные группы. Поляризация связи C(6)–R должна приводить к соответствующим изменениям электронной плотности в кольце этих соединений и в структурах переходных состояний реакции образования каждого из ионов IIб-к. Донорные группы в соединениях IIб-г должны поляризовать эту связь в направлении атома C(6) (+I-группы), а акцепторные группы в соединениях IIд-к – в направлении их соответствующих заместителей R (-I-группы).

При рассмотрении величин констант скоростей $k[A]$ образования ионов IIд-к можно заметить, что они увеличиваются в соответствии с силой -I-эффекта заместителей R, которая понижается в ряду $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{Cl}, \text{Br} > \text{OCH}_3 > \text{Ph}$ [66].

Из этого следует, что относительные реакционноспособности любых 2-гидроксипиразинов, содержащих акцепторные заместители в положении 6 их кольца, должны быть тем больше, чем больше будет сила -I-эффекта заместителей. С другой стороны, величины констант скоростей $k[A]$ и $k[B]$ реакций образования ионов IIб-г увеличиваются в соответствии с силой +I-эффекта заместителей R, которая понижается в ряду $\text{C}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ [66]. Следовательно, относительные реакционноспособности 2-гидроксипиразинов, содержащих любые алкильные группы в положении 6 их кольца, должны быть тем меньше, чем меньше будет сила их +I-эффекта.

Таким образом, реакции электрофильного замещения 2-гидроксипиразинов, содержащих заместители в каком-нибудь одном из положений кольца ряда подобных соединений, можно рассматривать как одностадийные процессы, в которых скорости реакций определяются стадией образования ионов типа II. Поэтому исследование констант K_T для таких соединений и относительных констант скоростей $k[A]$ или $k[B]$ реакций образования соответствующих амбидентных ионов, полученных условно из форм А и Б ряда сходных соединений I в газовой фазе, позволяет предвидеть особенности их реакций электрофильного замещения.

**ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱՁԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ԶԻՂՐՕՔՍԻՊԻՐԱԶԻՆՆԵՐԻ ՏԱՌԻՏՈՄԵՐԱՑԻՆ
ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅԱՆ ԴԻՐՔԻ ԵՎ ՀԱՐԱԲԵՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ
ՎՐԱ**

Ա. Վ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Ֆ. ՊԱՊՈՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Պրոտոտրոպ տաուտոմերիայի տեսության օգնությամբ բացահայտվել են 2-հիդրօքսիպիրազինների (որոնք իրենց օղակի 6-րդ դիրքում պարունակում են տեղակալիչներ) հարաբերական ռեակցիոնունակությունները: Որոշվել են այդ միացությունների գլխավոր տաուտոմերների միջև հավասարակշռության հաստատունները: Հետազոտվել է տարբեր տիպի տեղակալիչների ազդեցությունը մի շարք նման միացությունների հարաբերական ռեակցիոնունակության վրա՝ միննույն էլեկտրոֆիլ տեղակալման ռեակցիայում: Այդպիսի ռեակցիայի որոշվող արագությունը հանդիսանում է պոլյար միջավայրում տվյալ միացության առավել կայուն տաուտոմերային ձևից ստացվող ամբիդենտ իոնի առաջացման փուլը: Ուստի օղակի որևէ դիրքերից մեկում տեղակալիչներ պարունակող 2-հիդրօքսիպիրազինների հարաբերական ռեակցիոնունակությունները որոշվում են այդ իոնների առաջացման ռեակցիաների արագության հարաբերական կոնստանտներով: Ցույց է տրված, որ քննարկվող միացությունների ռեակցիոնունակությունները կախված են նրանց գլխավոր տաուտոմերներից մեկում պարունակվող խմբերի ինդուկտիվ էֆեկտից: Դոնորային տեղակալիչները իջեցնում են, իսկ ակցեպտորային տեղակալիչները բարձրացնում են համապատասխան իոնների առաջացման ռեակցիաների արագությունները, համեմատած չտեղակալված միացության առավել կայուն ձևից ստացվող իոնի հետ: Օղակի 6-րդ դիրքում ակցեպտորային տեղակալիչներ պարունակող 2-հիդրօքսիպիրազինների հարաբերական ռեակցիոնունակությունները պետք է լինեն այնքան ավելի մեծ, ինչքան ավելի մեծ է տեղակալիչների ինդուկտիվ էֆեկտի ուժը:

**THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ON THE TAUTOMERISM EQUILLIBRIUM STATE
AND THE RELATIVE REACTION ABILITY
OF 2-HYDROXYPYRAZINES**

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

The relative reaction abilities of 2-hydroxypyrazines containing substituents in the position 6 of their ring have been revealed by means of the theory of prototropic tautomerism. The equilibrium constants between main tautomers of these compounds in the gas phase have been determined. The influence of the substituents of different types on the relative reaction ability of the series of similar compounds in the same electrophilic substitution reaction has been investigated. The rate limiting stage of this reaction is the stage of the formation of the corresponding ambident ion obtained from the most stable tautomeric form of the given compound. So, the relative reaction abilities of 2-hydroxypyrazines containing substituents in any definite position of the ring are determined by the relative rate constants of the reactions of the formation of these ions. It has been shown that the reaction abilities of the considered ions depend on the inductive effects of the groups, contained in one of the main tautomers. The donor substituents decrease and the acceptor substituents increase the rates of the reaction of the formation of corresponding ions as compared with the ion obtained from the most stable form of the non-substituted compound. The relative reaction abilities of 2-hydroxypyrazines

containing acceptor substituents in the position 6 of the ring must to be as greater as greater will the force of the substituents' inductive effect.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М., мар н А.В., Папо н Р.Ф., Авет, с н А.А. // Хим. ж. Армен, , , т007, т. 60, 3, с. 415.
- [Т] М., мар н А.В., Папо н Р.Ф., Авет, с н А.А. // Х, м. ж. Армен, , , т006, т. 59, 1, с. т1.
- [3] М., мар н А.В., Папо н Р.Ф., Авет, с н А.А. // Х, м. ж. Армен, , , т006, т. 59, 4, с. 31.
- [4] Stewart James J.P. // Comput.Chem., 1989, v. 10, p. тт1.
- [5] Кабачн, к М.И. // ДАН СССР, 195т, т. 83, с. 407.
- [6] Марч Дж. Орган, ческаяя, м, яжМхяМ, р,я1981,ягжт,яж304(а),ягж1,яж34(б)я
- [7] Дьюар М.яТеор, яямолекулярныхяорб, талейяврган, ческойя, м, , жМхяМ, р,я 197т,яжуб0я