

И. Ф. Фаляхов, Р. З. Гильманов, В. Г. Никитин,
О. А. Ларионова

СООБЩЕНИЕ IX. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ 2-ГИДРОКСИПИРИДИНОВ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ЯДРЕ

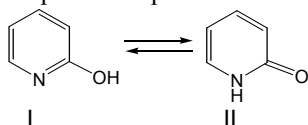
Ключевые слова: пиридин, гидроксипиридин, оксикетонная таутомерия, ИК-спектроскопия.

Исследованы ИК-спектры ряда производных гидроксипиридинов с электроноакцепторными заместителями. Показано, что в большинстве случаев в твердом состоянии преобладает кетонная форма гидроксипиридина. Представлены в виде таблицы данные ИК исследования по установлению таутомерной формы.

Keywords: pyridine, hydroxypyridine, hydroxy ketone tautomerism, IR spectroscopy.

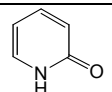
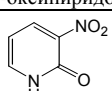
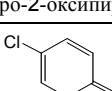
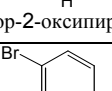
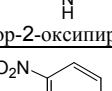
Studied the IR spectra of a number of derivatives with elektronakceptors substituents hydroxypyridine. It is shown that in most cases, in solid form predominant ketone hydroxypyridine. Are shown in the table data of IR research to establish the tautomeric forms.

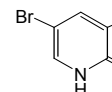
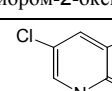
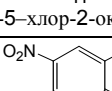
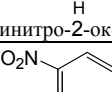
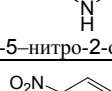
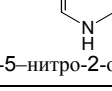
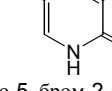
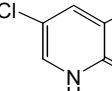
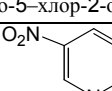
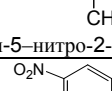
Для 2-гидроксипиридина присуща оксикетонная таутомерия. В зависимости от условий реакции могут быть получены 2-гидроксипроизводные или N-замещенные пиридоны-2 [2]. Нитропроизводные 2-гидроксипиридина представляют интерес в качестве биологически активных веществ [3] и как катализаторы горения энергоемких композиций [4].



В настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучили влияние электроноакцепторных заместителей (нитрогруппы и атомов галогенов) на окси-кетонную таутомерию 2-гидроксипиридина в твердом состоянии. Данные характеристичных частот поглощения изученных с помощью ИК-спектроскопии соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристические частоты замещенных пиридоны-2, см⁻¹

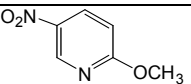
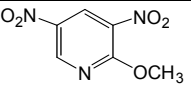
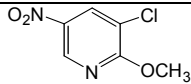
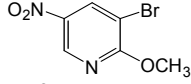
№	Формула соединения	V (N-H)	V (C=O)	Vas(NO ₂)	Vs(NO ₂)
1.	 2-оксипиридон	3100	1680	—	—
2.	 3-нитро-2-оксипиридон	3100	1680	1540	1345
3.	 5-хлор-2-оксипиридон	3250	1680	—	—
4.	 5-хлор-2-оксипиридон	3250	1660	—	—
5.	 5-нитро-2-оксипиридон	2900	1680	1505	1350

6.	 3,5-дибром-2-оксипиридон	3100	1680	—	—
7.	 3-бром-5-хлор-2-оксипиридон	3100	1680	—	—
8.	 3,5-динитро-2-оксипиридон	3250	1680	1525	1355
9.	 3-бром-5-нитро-2-оксипиридон	3430	1650	1510	1350
10.	 3-хлор-5-нитро-2-оксипиридон	3410	1660	1510	1350
11.	 3- нитро-5-бром-2-оксипиридон	3040	1700	1520	1330
12.	 3-нитро-5-хлор-2-оксипиридон	3040	1700	1530	1335
13.	 1-метил-5-нитро-2-оксипиридон	—	1670	1510	1350
14.	 1-метил-3-бром-5-нитро-2-оксипиридон	—	1690	1510	1350
15.	 1-метил-3-нитро-2-оксипиридон	—	1680	1530	1340

В ИК-спектрах изученных соединений 1-12 имеются полосы поглощения в области $1660-1700\text{ см}^{-1}$, характерные для карбонильной группы и $3040-3420\text{ см}^{-1}$, характерные для аминной группы. Полосы валентных колебаний нитрогруппы проявляются в области 1530 и 1340 см^{-1} . Для метилированных по азоту кольца соединениях 13-15 вообще отсутствуют полосы поглощения аминогруппы, в области же 1680 см^{-1} присутствует полоса поглощения карбонильной группы и в области $1510-1350\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения нитрогруппы. Эти данные позволяют утверждать, что соединения 1-12 в твердом состоянии существуют в пиридонной форме [1].

Изучение ИК-спектров метиловых эфиров 2-гидроксипиридина показало, что в спектрах отсутствуют полосы поглощения аминогруппы и карбонильной группы и присутствуют полосы поглощения нитрогрупп $V_{as}(\text{NO}_2)$ и $V_s(\text{NO}_2)$ (табл.2). Следовательно, нитропроизводные 2-метоксипиридина существуют в пиридиновой форме.

Таблица 2 – Характеристические частоты замещенных 2-гидроксипиридина

№	Формула соединения	$V(\text{N-H})$	$V(\text{C=O})$	$V_{as}(\text{NO}_2)$	$V_s(\text{NO}_2)$
1.	 2-метокси-5-нитропиридин	–	–	1510	1350
2.	 2-метокси-3,5-динитропиридин	–	–	1540	1340
3.	 2-метокси-3-хлор-5-нитропиридин	–	–	1510	1340
4.	 2-метокси-3-бром-5-нитропиридин	–	–	1510	1340

© **И. Ф. Фаляхов** – д-р хим. наук, проф. каф. химия и технология органических соединений азота КНИТУ; **Р. З. Гильманов** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **В. Г. Никитин** – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; **О. А. Ларионова** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, sonatamora@mail.ru.

Экспериментальная часть

Нитропроизводные 2-гидроксипиридина были получены по методике [3].

Изучение методом ИК-спектроскопии проводили на приборе ИК-Фурье спектрофотометре

Литература

1. Гильманов Р.З., Фаляхов И.Ф., Хайрутдинов Ф.Г., Петров Е.С., Ахтямова З.Г. Вестник КТУ, №12, 30-32 (2012).
2. Фаляхов И.Ф., Гильманов Р.З., Хайрутдинов Ф.Г., Ларионова О.А. Вестник КТУ, №13, 86-88 (2012).
3. Катрицкий А.Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.: Химия, 1966. – с.44.
4. Джоуль Дж., Смит Г. Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975. – с.398.