

УДК 547.82

С.П. Пономаренко, А.П. Галкин, Т.Е. Сивачек, Ю.Я. Боровиков

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ОКСИДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

Систематически рассмотрены особенности электронного строения N-оксида пиридина и его алкилзамещенных, их молекулярные движения в чистых жидкостях и молекулярное состояние, способность к комплексообразованию с протодонорами и кислотами Льюиса, полупроводниковые свойства. Представленный материал призван служить фундаментом, на основе которого биологические свойства соединений смогут быть интерпретированы в будущем более полно.

ВВЕДЕНИЕ. N-окисленные производные пиридина обладают высокой биологической активностью. Для объяснения причин этого необходимо привлечение результатов их разносторонних физико-химических исследований. Более того, отсутствие соответствующих данных часто рассматривают [1] как одну из основных причин низкой эффективности попыток установления взаимосвязей структура—активность. Всего насчитывают около 20 показателей, влияющих на биологические свойства соединений. Особенно велика роль электронного, пространственного строения молекул; стандартных термодинамических факторов (давления, температуры, концентрации); диэлектрической проницаемости, являющейся мерой "диссоциирующей" способности среды, определяющей положения молекулярных и ионных равновесий; дипольных моментов и рефракций, связанных с интенсивностью ван-дер-ваальсовских взаимодействий молекул; частот их релаксаций, определяющих скорости многих реакций; способности проводить электрический ток, связанной с прохождением сигнальной информации в живых организмах. Комплексное физико-химическое исследование соединений необходимо и для прогнозирования синтеза более активных молекул. При современном состоянии науки лишь в отдельных случаях удается непосредственно связать физико-химические данные с существом биологических процессов. Такая ситуация рассматривается учеными как временное явление [2]. По этой причине представленный ниже материал в основном следует рассматривать как фундамент, который в будущем позволит интерпретировать биологические свойства производных пиридина более полно. Ввиду ограниченности объема обзора опущены работы, посвященные расчетам

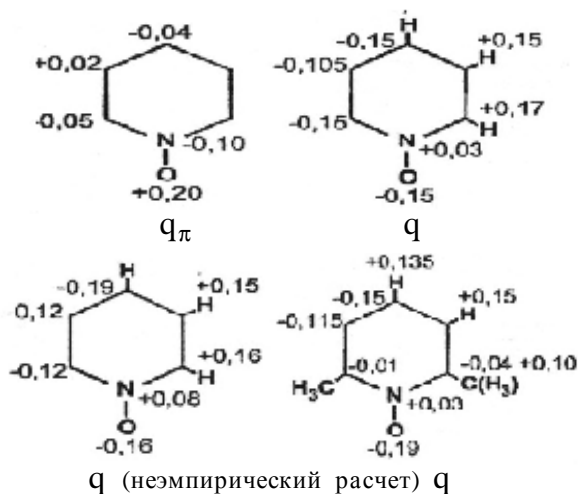
и анализу химсдвигов ЯМР, колебательных частот, интенсивностей полос поглощения, изложенные без тесной связи с другими вопросами химического строения.

Особенности электронного строения N-оксидов пиридиновых соединений. Важнейшей характеристикой электронного строения молекул, влияющей на все аспекты их химического и биологического поведения, является распределение в них зарядов (q). Величины q чаще всего принимаются локализованными на атомах (приближение центрированных связей). Основным источником соответствующей информации по настоящее время являются квантово-химические расчеты и основанные на них корреляции спектральных величин.

В работах [3, 4] проанализированы результаты 10 расчетов зарядов в молекуле N-оксида пиридина. Была отмечена плохая сходимость результатов. Рассчитанные величины дипольного момента молекулы (μ) изменялись в пределах 3.03—7.77 D, заряды на атоме кислорода — в пределах $-0.162... -0.768 e$, на атоме азота — $-0.025...+0.708 e$. Заряды на других атомах часто отличались не только по абсолютной величине, но и по знаку. Не изменили ситуации и более поздние работы [5, 6]. Похоже, что по настоящее время справедливо высказывание М.Фленигена о том, что вследствие положенных в основу теоретических расчетов q очень грубых приближений остается вообще удивляться тому, что они хоть изредка дают верные результаты [7]. В последнее время наметилась тенденция к ослаблению интереса к квантово-химическим расчетам q .

В работе [8] в очередной раз был поднят вопрос о реальности альтернирования π -зарядов в пиридиновых соединениях. Был сделан вывод, что это альтернирование — не погрешности квантово-

химических расчетов, а объективная реальность, подтверждающаяся анализом данных ЯМР и колебательных спектров. Основываясь на этом, авторы работы [4] выделили из опубликованных расчетных диаграмм q_π данные, согласующиеся с гамметовскими σ_c^0 -константами группы NO, соизмеримыми возмущениями заместителями 2- и 4-положений кольца, использовали последние данные о дипольных моментах молекул и моментах неподеленных электронных пар, спектроскопически определенные значения $\mu(\text{C}-\text{H})$, данные спектроскопии ЯМР¹³C, закономерности распространения индукционных эффектов. В итоге были получены следующие диаграммы распределения зарядов в N-оксидах пиридина и 2,6-лутидина:



Отмечено случайное хорошее соответствие данных для N-оксида пиридина результатам одного из неэмпирических расчетов.

Результаты расчетов порядков связей (γ) лучше согласуются между собой, чем результаты расчетов зарядов. Для связей C-C в N-оксиде пиридина получены индексы Виберга, близкие к 1.40, для связи C-N ~ 1.27. Существенное расхождение было получено для связи NO. Следует в связи с этим отметить, что давно стала очевидной неверность представлений о том, что в PyO и большинстве его замещенных она близка к координационной. Данным спектроскопии ИК, ЯМР [9], длине связи NO в газе (0.129 нм), частоте ее валентных колебаний (~ 1240 cm^{-1}), дипольному моменту [10] и приведенной выше величине q (O) отвечает γ (NO) 1.9, то есть данная связь в PyO почти двойная.

Расчитанные квантово-химически энергии орбиталей еще лучше согласуются между собой, чем

расчитанные порядки связей. Обычно наблюдается также неплохое совпадение расчетных данных с данными фотоэлектронной спектроскопии (см., например, результаты работы [11]). Хорошим дополнением к данным фотоэлектронной спектроскопии являются результаты рентгеноспектральных исследований. Изучался [12] эмиссионный спектр кислорода N-оксида пиридина. Была оценена энергия 1s-уровня атома O — 536.6 эВ, что лишь на 1.6 эВ меньше энергии соответствующего уровня в *n*-нитротолуоле. На основании этого и подобия других деталей спектров сделан вывод о том, что характер взаимодействия кислорода с азотом в обоих соединениях одинаков.

Исследовалось распределение электростатических потенциалов в окрестностях атома кислорода связи NO N-оксида пиридина [10]. Авторы пришли к выводу, что молекулы CHCl_3 присоединяются к этой связи под углом 120°. Это соответствует представлениям об sp^2 -гибридизации атома кислорода, которая в свободной молекуле и в комплексе была одинаковой. Позднее было установлено, что при взаимодействии с сильными комплексобразователями гибридность кислорода может измениться [13]. В молекулах пиридина и алифатических альдегидов наблюдается сопряжение sp^2 -гибридизованных неподеленных электронных пар азота и кислорода с соседними связями C-H, сопровождающееся переносом на них электронной плотности. Данные работы [12] дают основания предполагать, что такое же сопряжение реализуется в N-оксиде пиридина.

В работе [14] рассчитывалась "зарядовая" составляющая дипольного момента группы NO в N-оксиде пиридина:

$$\mu(\text{NO}) = \mu(\text{PyO}) - \mu(\text{Py}) + \mu_{\text{НП}}(\text{N}) .$$

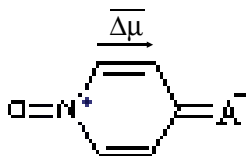
Атом кислорода принимался негибридизованным. С учетом изложенного это является неверным. Из полученного значения μ (NO) необходимо вычесть суммарный дипольный момент неподеленных пар кислорода (0.95 D). Исследовалась чувствительность момента связи NO к электронному влиянию соседних заместителей, взаимосвязь этого момента с колебательными частотами и длинами связей [14]. Качественно можно заключить, что лабильность μ (NO) довольно велика. Это подтверждается заметной вариабельностью измеренных калориметрически [15, 16] энергий связей NO в различных производных N-оксида пиридина в газовой фазе. Например, в PyO величина этой энергии ра-

вна 61.7 ккал/моль, а в N-оксиде 2,4,6-тринитропиридина — 42.1 ккал/моль. Исследованы характеристики полярности молекул N-оксидов 4-нитропиридина, 3-метил-4-нитропиридина и ряда более сложных замещенных пиридинов [17—20]. Впоследствии [10] было показано, что все измеренные ранее величины μ N-окисленных производных пиридина сильно искажены флуктуациями концентраций и погрешностями использовавшейся расчетной формулы. Уточненные дипольные моменты N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина составили 3.5 и 3.45 D. Предшествующие данные для каждого из них были приблизительно на 1 D большими.

Большое внимание уделялось вопросам проводимости электронных влияний пиридиновым кольцом. Было установлено, что у замещенных пиридинов она примерно такая же, как у производных бензола [21]. Можно ожидать, что то же будет справедливо и для замещенных N-оксидов пиридиновых соединений. Интересные результаты получены при изучении ИК-спектров 3R-замещенных N-оксидов пиридина [22]. Введение в 4-положение кольца этих соединений нитрогруппы сенсбилизировало электронную структуру гетероцикла. Проводимость электронных влияний R на группу NO в образовавшемся новом ряду соединений возрастала в несколько раз.

Получены зависимости $\nu(\text{NO})-\sigma^+$ для свободных молекул 4-замещенных N-оксидов пиридина и для тех же молекул, связанных в комплексы $\text{RC}_5\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{TiF}_4$ и $\text{RC}_5\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{ZrF}_4$ [23]. Во втором случае угловой коэффициент зависимости оказался почти втрое меньшим. Нет сомнений, что это является следствием снижения подвижности электронов кислорода в связанных молекулах оснований.

Гетерозаместители в пиридине и его N-оксиде проявляют по отношению к ароматическим кольцам отчетливо выраженные M-эффекты. Группа NO является π -электронодонором. В связи с этим неоднократно обсуждался вопрос о возможности в 4-замещенных молекулах прямого полярного сопряжения, описываемого вкладом резонансной структуры:



(A — π -акцептор). Убедительных результатов в ранних работах получено не было из-за больших погрешностей экспериментов. В работе [24] этот воп-

рос решен на основании измерений дипольных моментов. Из сопоставления рассчитанных моментов взаимодействия с константами $\sigma_{\text{ппс}}$ (рис. 1) однозначно следует, что прямое полярное сопряжение в соединениях имеет место. В отсутствие такого сопряжения величины $\Delta\mu$ во всех случаях были бы близки к нулю. В прямом полярном сопряжении участвует группа OCH_3 , в то время как в невозмущен-

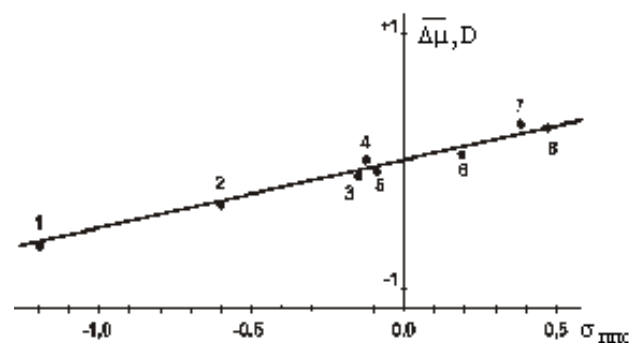


Рис. 1. Зависимость момента взаимодействия от константы прямого полярного сопряжения в 4-замещенных N-оксидах пиридиновых соединений. Заместители: 1 — $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 2 — OCH_3 ; 3 — Cl ; 4 — CH_3 ; 5 — Br ; 6 — COOCH_3 ; 7 — COCH_3 ; 8 — NO_2 .

ном состоянии *n*-дизамещенных бензолов она обычно оказывалась к нему неспособной. И, наконец, самая главная особенность: аналогия с производными бензола требовала, чтобы правая часть зависимости шла параллельно оси абсцисс. В действительности никакого излома зависимости в точке $\Delta\mu=0$ не наблюдалось. Это явление не укладывается в рамки формалистики резонансных структур. Следует также отметить, что этими структурами не описывается и высокая двосвязность связи NO в N-оксидах пиридиновых соединений.

По тангенсу угла наклона зависимости на рис. 1 авторы рассчитали константу $\sigma_{\text{ппс}}$ группы NO. Приводим полную сводку σ -констант этой группы и для сравнения атома N в замещенных пиридинах (табл. 1). Полинговская электроотрицательность группы NO практически совпадает с χ наиболее электроотрицательного атома F, σ_c^0 -константа группы близка к соответствующим константам атомов Cl, Br, константа σ_I в полтора раза превышает индукционную константу нитрогруппы. Впоследствии было установлено, что введение в кольцо N-оксида 4-нитропиридина метильных заместителей существенно влияет на полярное сопряжение групп NO и NO_2 [25], установлены линейная корре-

Т а б л и ц а 1

Значения σ -констант и электроотрицательностей гетерозаместителей в пиридиновых и N-окисленных пиридиновых соединениях

Константа	N	NO	Константа	N	NO
σ_α	0.8	1.2	$\sigma_{\text{ппс}}$	0.23	-0.12
σ_β	0.5	0.75	σ_γ^-	0.9	0.6
σ_γ^0	0.7	0.7	σ_c^-	0.5	-0.3
σ_c^0	0.25	-0.21	$\chi_{\text{полиинг}}$	2.9	4.0
σ_I	0.4	0.9			

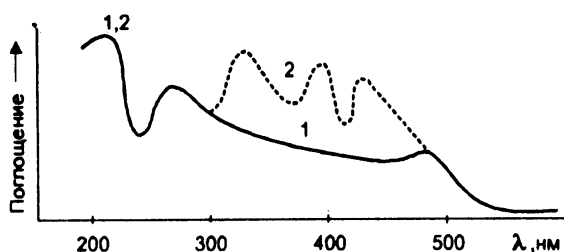


Рис. 2. Электронные спектры поглощения поликристаллической пленки эквимольного комплекса 2-РисО с I_2 (толщина 0.1 мм), полученной на основе свежеприготовленной смеси компонентов: 1 — до облучения; 2 — после 10-минутного облучения УФ-светом.

ляция величин $\Delta\mu$ с частотами полос переноса заряда в электронных спектрах и нелинейная корреляция $\Delta\mu$ с химическими сдвигами атома углерода в 4-м положении кольца.

Методом ЯМР ^{14}N исследовано [26] влияние на свойства N-оксида пиридина полярности растворителя. Отмечено, что возрастание его диэлектрической проницаемости (ϵ) приводит к увеличению экранирования ядер ^{14}N и, соответственно, к росту на атоме азота электронной плотности. Методами ИК- и КР-спектроскопии исследовано влияние на состояние N-оксида 4-нитропиридина четырех инертных и двух активных растворителей — воды и метанола [27]. Сделан вывод, что образование водородных связей по группе NO цикла приводит к ощутимой миграции электронной плотности в молекуле основания в сторону атома кислорода, в электронодонорных растворителях наблюдается миграция заряда в связи NO в противоположном направлении [28].

Изучено влияние на электронное строение молекул замещенных РуО их возбуждения фотонами [29]. Было установлено, что в инициированных ими

электронных переходах участвовали неподеленные электронные пары кислорода. Электронная плотность в процессе перехода мигрировала в направлении атома C_4 кольца, соответственно μ молекулы уменьшался.

Комплексы N-оксидов пиридиновых соединений с I_2 , ZnI_2 , $MnCl_2$ тоже оказались чувствительными к освещению их солнечным или УФ-светом. Под влиянием освещения они временно изменяли свою окраску, что связано с селективным поглощением света образовавшимися в веществе F-центрами, которые представляют собой "комплексы" фотоэлектронов с положительными ионами или "дырками". На рис. 2 показано в качестве примера влияние облучения на электронный спектр одного из веществ [30]. Под действием облучения в твердой фазе образовались F-центры трех видов.

Молекулярные движения и молекулярные состояния в ряду N-оксидов пиридиновых соединений. У простейшего представителя данного ряда N-оксида пиридина молекулярное тепловое движение в жидкости является аномальным [10]. Это следует из установленного отсутствия у него дипольной ассоциации и непостоянства в интервале температур дипольного момента, рассчитываемого по физическим константам чистой жидкости (рис. 3). Было показано, что причиной этого является реализация в элементар-

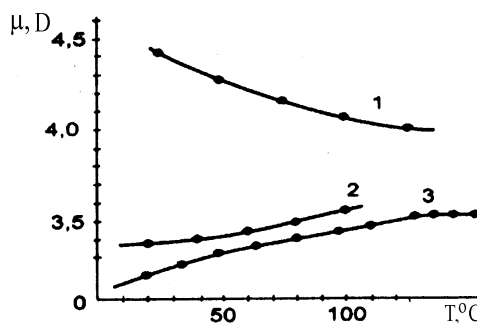


Рис. 3. Эффективные дипольные моменты N-оксидов 2,6-лутидина (1), пиридина (2), пиколина (3).

ных ячейках жидкости заторможенного инерциального вращения молекул, усиливающегося с повышением температуры. В принципе этого следовало ожидать, учитывая сравнительно небольшой ван-дер-ваальсовский радиус группы NO и то, что в жидком пиридине реализуется практически незаторможенное инерциальное вращение молекул относительно оси, перпендикулярной плоскости кольца [10], то есть, что жидкий пиридин является "газоподобным".

Рассчитываемый аналогичным образом дипо-

льный момент 2-пиколиноксида в широком интервале температур постоянен и соответствует дипольному моменту свободной молекулы [10], полоса ν (NO) в ИК-спектре его чистой жидкости узка и одиночна. То же наблюдается в спектрах растворов соединения в хлористом метиле. В спектрах бензольных растворов полоса расщеплена в неравноплечий дублет. Из этого следует, что в первых двух случаях реализуется "нормальное" тепловое движение молекул пиколиноксида, ограничивающееся тремя степенями свободы их трансляций, в бензольных растворах тепловое движение становится газоподобным [31].

Жидкий 2,6-лутидиноксид во всем температурном интервале существования жидкой фазы является газоподобным [10]. Несоответствие этих данных данным для пиридинооксида объясняется тем, что после введения в 2,6-положения молекулы RuO метильных групп форма молекулы становится более "обтекаемой", соответственно уменьшается торможение ее вращению. Снижение эффективного дипольного момента с ростом температуры (рис. 3) связано с изменением характера вращения молекул. При низких температурах они вращаются относительно нескольких осей, при высоких температурах — в основном относительно одной оси, перпендикулярной плоскости кольца. При переходе к бензольным растворам наблюдается картина, обратная наблюдавшейся в случае пиколиноксида. Бензольное окружение не инициирует, а, наоборот, тормозит вращение молекул 2,6-LutO. Впоследствии было установлено, что газоподобным является тепловое движение свободных молекул LutO в их твердых частично диссоциированных комплексах с $MnCl_2$, $ZnCl_2$, HBr , иодом, бромом, салициловой, лимонной, яблочной кислотами. Газоподобными являются твердый комплекс $MnCl_2 \cdot H_2O \cdot 2LutO$, твердый внешний комплекс $LutO \cdot Br_2$, тепловое движение комплексов $H_2O \cdot 2LutO$ в жидкой воде [24, 32].

Динамика молекул связана с химической и биологической активностями соединений посредством энергии активации элементарного акта соответствующего превращения [33]. Для большой группы реакций эти энергии численно равны энергиям активации теплового движения молекул, в нормальном варианте — энергиям активации их трансляций ($\Delta H_{тр}$). В случае газоподобного теплового движения реакции могут инициироваться элементарными актами инерциального вращения, энергии активации которых ($\Delta H_{вр}$) в соответствующих средах примерно на порядок меньше. Таким образом,

возможно, что именно газоподобный характер теплового движения молекул гидратированного N-оксида 2,6-лутидина ответственен за его известную повышенную ростостимулирующую активность.

Энергии активации теплового движения молекул в принципе можно определить, изучая характеристики их релаксации (механической, диэлектрической, спин-решеточной и т.д.), температурную зависимость вязкости, ИК-, КР-спектры и пр. В работе [34] определены энергии активации вязкого течения N-оксидов пиридина, 2-пиколина, 3-пиколина, 2,6-диметилпиридина: 4.3, 4.5, 5.0 и 4.2 ккал/ моль. Для молекул таких размеров эти энергии обычно в полтора раза больше величин $\Delta H_{тр}$.

Важной характеристикой молекулярного теплового движения, лимитирующей скорости многих реакций, является также частота релаксации (f_0) молекул, связанная с временем их релаксации (τ) соотношением:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_0}.$$

Наиболее точно величины f_0 определяются методом диэлектromетрии. При $\sim 20^\circ C$ изучалась диэлектрическая релаксация комплексов $FeCl_3 \cdot 2C_5H_5NO$, $FeCl_3 \cdot 2(2,6-C_5H_4NO)$ [35], $ZnCl_2 \cdot 2(3-CH_3C_5H_4NO)$ [36]. Средние частоты релаксаций получены равными соответственно 500, 220 и 8000 Гц. Одновременно в некоторых случаях определялись времена релаксации блоков монокристаллов. Величины их τ менялись в пределах от двух часов до двух суток.

Исследовался диэлектрический отклик твердых образцов N-оксидов пиридина и 4-метилпиридина на наложенные на них прямоугольные импульсы напряжения [37]. Полученный диэлектрический спектр первого из них приведен на рис. 4. Наряду с малыми релаксационными поглощениями, связанными с трансляциями и вращением свободных молекул, у

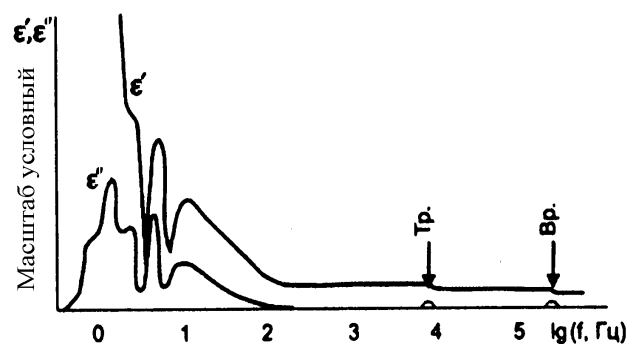


Рис. 4. Частотные зависимости составляющих диэлектрической проницаемости твердого N-оксида пиридина при $-60^\circ C$.

них были обнаружены интенсивные резонансные поглощения в области инфранизких частот. Наиболее вероятной причиной этих поглощений является наличие в веществах сольватированных "свободных" электронов и дырок. Количество молекул в таких "сольватах", именуемых поляронами, может исчисляться многими сотнями. Из рис. 4 видно, что поляроны неоднородны по составу, число молекул в них может отличаться на порядок. У N-оксида 4-метилпиридина область данных поглощений при 79 °С смещена примерно на полтора порядка в область меньших частот. Наличие этих поглощений соответствует тому, что ростоактивирующая активность N-оксидов алкилпиридинов, по литературным данным, оказалась очень чувствительной к воздействию на растения инфразвука. Столь же высокой должна быть чувствительность физических свойств твердых соединений к инициирующим медленные колебания механическим воздействиям — встряхиваниям, перемешиваниям и т.п. Образование поляронов следует учитывать при интерпретации химических данных. Трудноинициируемые реакции могут практически нацело протекать за счет молекул, сольватированных захваченными зарядами.

Дальнейшее изучение диэлектрических спектров твердых производных пиридина показало, что у них могут реализоваться также медленные релаксационные процессы ($\lg f_0 < 0$). Это соответствует тому, что физические свойства этих соединений, выведенных из состояния равновесия, часто устанавливаются сутками, неделями и даже месяцами [38]. Соответствующие реакции часто имеют колебательный характер, наблюдается их прохождение через множество точек эквивалентных термодинамических решений (точек бифуркации [39]). Примером последнего может быть поведение образца одного из комплексов, показанное на рис. 5. В течение 10 дней наблюдений прослеживались непрерывные бессистемные изменения его χ и ϵ , преобладали реакции нулевого порядка со средним периодом 15 мин.

В работе [40] наблюдали сложные реориентационные движения молекул в твердом 4-метилпиридин N-оксиде, а в работе [41] — динамику протонов сильной хелатной водородной связи в кристаллах N-оксида пиколиновой кислоты.

Методом микроволновой спектроскопии изучалась [42, 43] релаксация, связанная с заторможенным внутренним вращением в газовой фазе групп CH_3 N-оксида 2-пиколина. Барьер вращения най-

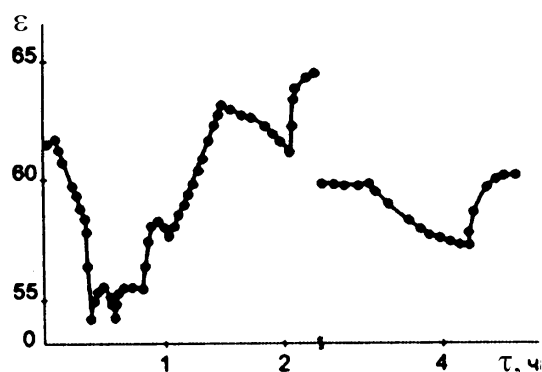


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости пресованного образца соединения $\text{ZnCl}_2 \cdot 2(2\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$ от времени на третий день наблюдений.

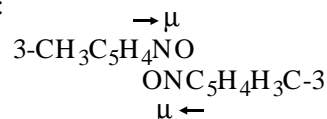
ден равным 2.3 ккал/моль. Для сравнения отметим, что у толуола он составляет всего 0.014 ккал/моль. Большая величина барьера у 2-PicO может быть связана с упрочнением сверхсопряжения группы CH_3 с кольцом под влиянием сильного индукционного эффекта группы NO.

Важной характеристикой динамики молекул являются их моменты инерции. Для пиридина и N-оксида пиридина их значения относительно трех осей вращения соответственно равны ($r \cdot \text{см}^2 \cdot 10^6$) [44]:

Пиридин	0.83701	0.87081	1.70814
N-оксид пиридина	0.85661	1.80840	2.66512

Методом КР-спектроскопии определены среднеквадратичные амплитуды тепловых колебаний длин связей в полностью дейтерированных и недейтерированных молекулах пиридина и N-оксида пиридина [45]. Для связей NC_2 второго из них эти амплитуды оказались равными $1.5 \cdot 10^{-4}$ нм, для связи NO — $5.1 \cdot 10^{-4}$ нм, в дейтерированной молекуле — $3.8 \cdot 10^{-4}$ нм.

Дипольный момент N-оксида 3-метилпиридина, как и соединений 1, 2 на рис. 3, в интервале температур не постоянен. Было установлено, что причиной этого является не заторможенное инерциальное вращение, а присутствие в чистой жидкости кинетически самостоятельных ассоциатов с антипараллельно ориентированными дипольными моментами [10]:



При 20 °С их объемная доля составляет 15 %, при 60 °С — 10, при 100 °С — 5 %. Выше 130 °С ассоциация отсутствует. Химические превращения в

рассматриваемом соединении соответственно будут несколько затруднены из-за дополнительных затрат энергии на разрыв димеров. Причиной того, что данное соединение частично ассоциировано на фоне отсутствия ассоциатов в жидких N-оксидах пиридина и 2,6-лутидина является его более низкая диэлектрическая проницаемость, пропорционально которой ослабляются силы диполь-дипольного притяжения молекул.

В твердых фазах ассоциация типа показанной на приведенной выше схеме у рассматриваемых соединений типична. Следствием этого является низкая величина их ϵ . Заметная диссоциация ассоциатов, сопровождающаяся ростом ϵ , становится заметной, начиная с температуры, приблизительно на 20 °C меньшей температуры плавления. На рис. 6 это проиллюстрировано данными для N-оксида 2,6-лутидина. Исключением из этого правила является

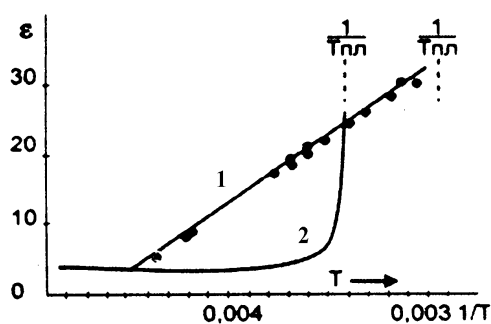


Рис. 6. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых N-оксидов пиридина (1) и 2,6-лутидина (2).

ся N-оксид пиридина. Существенная диссоциация его кристаллической решетки была заметна при температуре, на 120 °C меньшей температуры плавления. В водородносвязанных системах антипараллельно ориентированными часто оказываются не пары молекул, а их "бесконечные" цепи. Такое явление, в частности, характерно для твердого комплекса N-оксида 2,6-лутидина с янтарной кислотой [46].

Небезынтересны следующие явления. При изучении электрических свойств твердого N-оксида 2-пиридинкарбоновой кислоты исследователи столкнулись с разным поведением прессованных образцов, приготовленных идентичным образом из одной порции вещества. В одних случаях удавалось снять зависимости его $\epsilon(T)$ вплоть до табличного значения температуры плавления, в других случаях вещество возгонялось задолго до плавления. У одного из исследованных образцов твердого компле-

кса N-оксида 2,6-лутидина с HCl прогрессирующее нарастание кинетически самостоятельных молекул комплексов наблюдалось вблизи температуры плавления (219 °C). У полученного таким же способом второго образца оно начало быстро нарастать с $T \sim 120$ °C. Образцы визуально ничем не различались. Причиной данных явлений может быть прохождение соответствующих систем в процессах вторичного формирования структуры кристаллов через точки бифуркации. Результатом их реализации может быть несколько вариантов тонкой структуры вещества в одних и тех же условиях опытов. Данные явления могут иметь отношение к практике применения твердых биопрепаратов. Известны случаи, когда полученные идентичным образом в разных сериях лекарственные вещества оказывали на пациентов сильное отличающееся контактное действие.

Особенностью некоторых ассоциированных соединений является формирование на поверхности кристаллов особых поверхностных состояний молекул и их периодические перестройки. Чаще всего это удается наблюдать при изучении веществ с сильной развитой поверхностью — у мелкодисперсных порошков. На рис. 7 приведены данные, полученные для комплекса N-оксида 2,6-лутидина с янтарной кислотой [46]. Перестройки поверхностной полярной сетки водородных связей в энергетически эквивалентную неполярную сетку модулировали температурную зависимость ϵ . Переходы осуществлялись за промежутки времени, меньшие 1 с. Такие же осцилляции ϵ наблюдались на временных зависимостях диэлектрической проницаемости. Приблизительно то же наблюдали при изучении комплексов N-окисленных пиридиновых соединений с

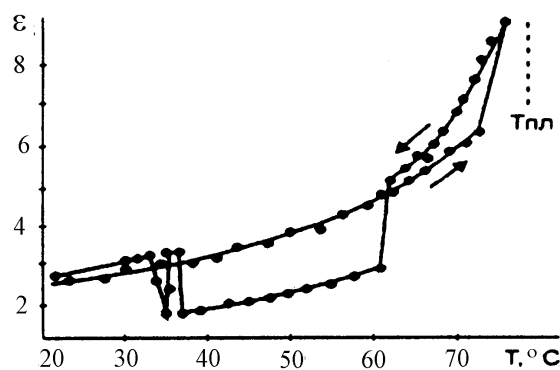
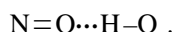


Рис. 7. Температурная зависимость ϵ порошкообразного эквимольного комплекса 2,6-лутидина с янтарной кислотой (частота 1 кГц, $T=200$ °C, средний размер частиц 0.1 мм).

MnCl₂ [32]. В ряду данных комплексов отмечена возможность реализации в твердой фазе гармоничных колебаний. В одном из опытов при 18 °С ε прессованного образца комплекса RuO·MnCl₂·H₂O изменялась по синусоидальному закону от 2.1 до 6 с периодом 15 мин. В другом опыте ε образца при 19 °С равнялась 30, через 17 ч она уменьшилась до 5 и далее медленно возрастала. В некоторых опытах на "кривых нагревания" неожиданно появлялись максимумы ε, которые медленно нивелировались после стабилизации температуры. Данные явления, по видимому, связаны с временной перестройкой структуры ассоциатов в веществе под влиянием каких-то достаточно мощных внутренних импульсов.

Протоноакцепторная способность N-оксидов пиридиновых соединений. Водородные связи играют важную роль в биологии и химии. Достаточно, например, вспомнить о том, что ДНК является не чем иным, как сложным водородносвязанным комплексом. Под влиянием водородного связывания часто меняется конформация ядерного хроматина, осуществляется специфичность действия гормонов и т.п.

Одной из фундаментальных характеристик водородной связи является ее геометрия. Присоединение протонодоноров к молекулам рассматриваемых оснований в большинстве случаев происходит по атому кислорода группы NO. Анализируя дипольные моменты комплексов, авторы работы [47] получили среднестатистическое значение угла между связью NO и направлением μ молекулы N-окисленного основания 75 ± 10°. Позднее [48] на основании более строгого изучения дипольных моментов и рассмотрения результатов теоретических работ был сделан вывод, что в жидких фазах рассматриваемые N-связи должны быть линейными:



Увеличение концентрации гидроксилсодержащей кислоты последовательно приводит к образованию комплексов составов 1:1, 1:2, 1:3 ..., которые обычно имеют цепочечное строение, а предельное число молекул (n) в них в малоионизирующих средах лимитируется соотношением В. К. Семенченко:

$$\Delta H = n \cdot 3/2RT .$$

Исследовалась электронная природа эквивалентных комплексов рассматриваемых оснований с наиболее распространенными протонодонорами. На рис. 8 приведены данные, полученные [24] для N-оксида 2,6-лутидина и для сравнения — для

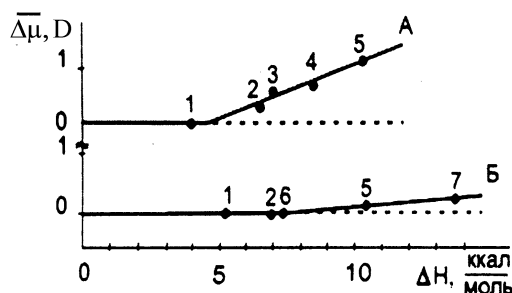


Рис. 8. Зависимости моментов взаимодействия от энтальпий водородных связей в молекулярных комплексах пиридина (А) и N-оксида 2,6-лутидина (Б). Кислоты: 1 — C₃H₇OH; 2 — C₆H₅OH; 3 — CH₃COOH; 4 — C₆H₅COOH; 5 — CH₂ClCOOH; 6 — C₃H₇COOH; 7 — CHCl₂COOH.

пиридина. Комплексы 1, 2, 6 характеризуются нулевыми моментами взаимодействия, то есть они имеют чисто электростатическую природу. Для комплексов 5, 7 уже характерен некоторый вклад в энтальпии донорно-акцепторного взаимодействия. У комплекса 5 он составляет ~2 %, у комплекса 7 ~20 %. Выше пороговой энтальпии скорость нарастания этого вклада с увеличением ΔH у комплексов лутидинооксида в несколько раз меньше, чем у комплексов пиридина.

Начиная с некоторых значений ΔH в полярных средах проявляются переходы протонов от молекул кислот к молекулам оснований. Была исследована ионизация некоторых комплексов в среде жидкого N-оксида 2,6-лутидина [49]. Из рис. 9 видно, что при указанной концентрации переходы протонов у комплексов 1—3 практически не наблюдаются, комплекс 6 ионизирован почти нацело, комплекс 5 является переходным. С увеличением кон-

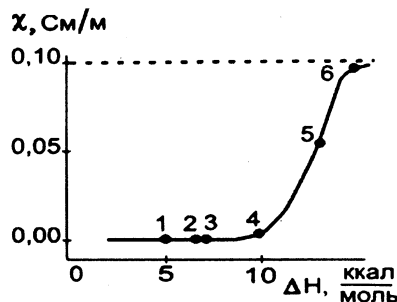


Рис. 9. Зависимость удельной электропроводности 1 М растворов комплексов 2,6-(CH₃)₂C₃H₃NO·ROH в жидком основании при 20 °С от энтальпии водородной связи. ROH=C₃H₇OH (1); C₆H₅OH (2); C₃H₇COOH (3); CH₂ClCOOH (4); CHCl₂COOH (5); CCl₃COOH (6). Пунктир — ориентировочный диффузионный предел.

центрации доля его ионизированной формы в среде основания быстро уменьшалась. Комплексы N-оксидов пиридина и 2,6-лутидина состава 1:2 CHCl_2COOH в бинарных жидких смесях были ионными. Разбавление их бензолом приводило к появлению и постепенному увеличению доли молекулярных комплексов. Комплексы N-оксида пиридина и 2-пиколина с хлоруксусной и азотной кислотами в твердых фазах являются молекулярными [50, 51]. Твердые комплексы $\text{PuO} \cdot \text{HCl}$ и $2,6\text{-LuO} \cdot \text{HCl}$ при 20°C являются переходными [52]. Энтальпии H-связей в их молекулярных формах близки к 7 ккал/моль, в ионных формах $\text{NOH}^+ \cdots \text{Cl}^-$ — к 12.5 ккал/моль. Энтальпия H-связи в ионном комплексе PuO с HBr близка к 11.5 ккал/моль. При нагревании на открытом воздухе комплексы быстро разлагаются при температурах, намного меньших температур плавления после значительных индукционных периодов [52]. Переходными являются твердые комплексы N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с янтарной кислотой [53]. Энтальпии H-связей в их ионных формах близки к 13.5 ккал/моль, в молекулярных формах энтальпии существенно меньше и зависят от вида реализующейся кристаллической фазы.

В работе [54] определяли геометрические характеристики ионной связи $\text{O} \cdots \text{H}^+ \text{ON}$. В случае N-оксидов пиридиновых оснований длины связей кислород-водород получены равными 1.0 и 1.4 Å. Протонодонорная способность салициловой и ацетилсалициловой кислот по отношению к рассматриваемым соединениям оказалась меньше, чем протонодонорная способность бензойной кислоты [56], хотя, учитывая индукционные влияния заместителей, следовало ожидать обратного явления. Протонодонорная способность лимонной и яблочной кислот в рассматриваемом ряду неожиданно оказалась одинаковой. Эти наблюдения соответствуют сделанным ранее выводам о том, что взаимодействие в сложных молекулах индукционных, мезомерных эффектов и эффектов сверхсопряжения может трансформировать данное свойство непредсказуемым образом.

В растворах салициловой кислоты в лутидин-оксиде наблюдались медленные структурные перестройки образовавшегося эквимольного комплекса, которые сопровождалась изменением его конформации и упрочнением водородной связи. В растворах ацетилсалициловой кислоты в лутидин-оксиде наблюдалась тенденция к параллельной ориентации дипольных моментов комплексов [55].

Исследовано комплексообразование N-оксидов пиридина, 2-пиколина и 2,6-лутидина с аминоксусной и аминопропионовой кислотами [56]. Удлинение углеводородной цепи молекулы и гидратация кислот не отражались на величинах ΔH . Присоединение оснований к кислотам происходило вдоль оси симметрии C_{3v} группы NH_3 . Абсолютные значения ΔH в твердых фазах оказались в полтора раза большими ожидаемых величин ΔH в комплексах оснований с дифениламино и пирролом. Выход комплексообразования при взаимодействии лутидиноксида с аминоксусной кислотой был не менее 80 %. Ниже приведена сводка энтальпий образования эквимольных молекулярных комплексов PuO с наиболее распространенными протонодонорами (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Энтальпии образования одинарных водородных связей в эквимольных молекулярных комплексах PuO с протонодонорами

Кислота	ΔH , ккал/моль	Литература
H_2O	3.5	—
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	3.7	[49]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	6.9	[49]
CH_3COOH	7.0	[57]
CH_2ClCOOH	10.0	[57]
CHCl_2COOH	13.3	[57]
CCl_3COOH	15.0	[57]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	10.0	[58]
$2\text{-НОС}_6\text{H}_4\text{COOH}$	8.5	[55]
$2\text{-CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	9.1	[55]
Лимонная	10.4	—
Яблочная	10.5	—
HCl	7.0	[52]

Сопоставление частот $\nu(\text{NO})$ с энтальпиями H-связей [57] привело в рассматриваемом ряду к криволинейным зависимостям (рис. 10). Введение в 2,6-положения к группе NO метильных групп несколько повышало чувствительность $\nu(\text{NO})$ к изменению ΔH . На оси абсцисс зависимость отсекает отрезок ~ 3 ккал/моль, меньше которого величины $\nu(\text{NO})$ должны быть нечувствительными к образованию водородной связи. Данные зависимости в дальнейшем были многократно использованы для определения энтальпий образования других комплексов N-окисленных пиридиновых соединений. В частности, с их помощью были определены величины ΔH связей $\text{NO} \cdots \text{HO}$ в ряде цепочечных комплексов $\text{NO} \cdot 2\text{ROH}$

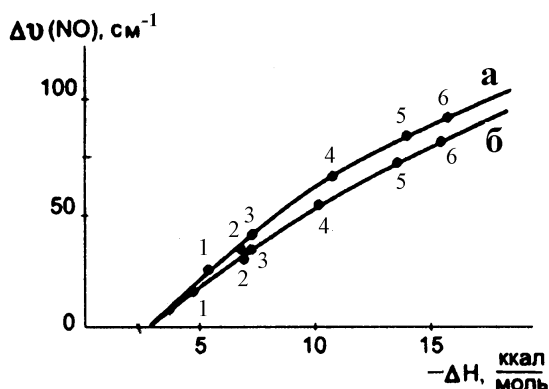
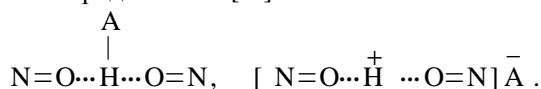


Рис. 10. Зависимости низкочастотных смещений полос $\nu(\text{NO})$ от энтальпий водородных связей для комплексов N-оксидов 2,6-лутидина (а) и пиридина (б). Кислоты: 1 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 3 — CH_3COOH ; 4 — CH_2ClCOOH ; 5 — CHCl_2COOH ; 6 — CCl_3COOH .

[57]. Эти энтальпии оказались в 1.33 раза большими энтальпий связей в эквимольных комплексах. Явление усиления концевой водородной связи за счет индукционного влияния присоединяющейся к молекуле кислоты другой такой же молекулы в литературе известно под названием кооперативного эффекта.

Наряду с указанным явлением представляет интерес процесс взаимодействия эквимольного комплекса со второй молекулой основания, получивший название гомоконъюгации. Данное комплексобразование чаще всего заканчивается образованием симметричной водородной связи в рассматриваемых рядах связей [59]:



Была изучена гомоконъюгация в системах, содержащих N-оксид пиридина, его замещенные, ионизированные и неионизированные кислоты [59—61]. Энтальпии реализующихся H-связей в конъюгатах первого типа были приблизительно на 20 % меньше энтальпий тех же связей в эквимольных комплексах. Методом ППДП/2 рассчитывали энергии образования гомоконъюгированных катионов, изменения зарядов на атомах, спектральные проявления гомоконъюгации [59].

Наряду с энтальпиями и спектральными характеристиками комплексобразования со стандартными кислотами протондонорную способность соединений характеризуют также константы их основности K_B , обычно определяемые с использованием уравнений:



$$K_B = \frac{[\text{BH}]^+ [\text{OH}]^-}{[\text{B}]}.$$

На практике чаще пользуются не величинами K_B , а константами диссоциации сопряженных кислот K_A . При $T \sim 25^\circ\text{C}$

$$pK_A = 14 - pK_B.$$

В табл. 3 приведены значения pK_A ряда замещенных пиридинов и N-оксидов пиридина [62—64]. В работе [65] эти константы сопоставлялись с $\Delta\nu(\text{OH})$ при комплексобразовании с фенолом, величинами ΔH , σ -константами. Получены линейные корреляции $pK_A - \Delta\nu(\text{OH})$, $pK_A - \sigma(R)$. Впоследствии были установлены линейные корреляции между pK_A , измеренными в водных и ацетонитриловых растворах [66, 67].

Т а б л и ц а 3

Величины pK_A некоторых производных пиридина в воде

R	B=Py	B=PyO	R	B=Py	B=PyO
4-(CH_3) ₂ N	—	3.88	4-COOH	3.51	-0.48
4-NH ₂	9.17	3.65	4-CN	1.86	-1.17
4-CH ₃ O	6.58	2.05	4-NO ₂	1.39	-1.70
4-HO	—	2.36	3-NH ₂	6.09	1.47
4-CH ₃	6.11	1.29	3-CH ₃	5.82	1.08
H	5.29	0.79	3-COOH	—	0.09
4-Cl	3.83	0.36	3-CN	1.45	—
4-COOCH ₃	3.49	-0.41			

В работе [68] основности замещенных PyO были исследованы методом ионного циклотронного резонанса в газовой фазе. Для изученных этим методом ранее неокисленных соединений последовательность членов в ряду оказалась несколько иной, чем в случае водных растворов.

Еще одной характеристикой протонакцепторности соединений являются энергии их протонирования. В газовой фазе значения этих энергий для N-оксида пиридина, его 4-метил-, 4-метокси-, 4-нитро- и 4-диметиламино-замещенных соответственно равны 14, 15, 17, 39 и 22 ккал/моль [69]. Во всех случаях оказалось наиболее выгодным протонирование соединений по кислороду группы NO пиридинового цикла.

Квантово-химически показано, что протонирование существенно меняет заряды на всех атомах молекулы основания. Несколькими экспериментальными методами изучено протонирование изомеров

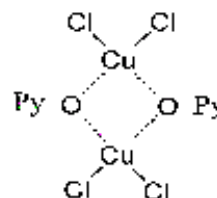
амино-, метиламино-, диметиламино-пиридинов и их N-оксидов по экзоциклическому атому азота. Энергии протонирования изменялись в пределах 18—25 ккал/моль [70].

Комплексообразование N-оксидов пиридиновых соединений с кислотами Льюиса. С льюисовской кислотностью связаны такие жизненно важные функции организмов, как их интоксикация и детоксикация, взаимная ориентация субстратов и молекул ферментов, активация ферментов, транспорт молекул и ионов через клеточные мембраны и пр. Координационные связи содержат молекулы многих лекарственных веществ, молекулы гемоглобина, хлорофилла, витамина B₁₂ и др. Предполагалось, что активность некоторых росторегуляторов связана с их способностью образовывать хелаты с ионами металлов [71]. Обнаружена взаимосвязь между комплексообразующей способностью некоторых соединений и их пестицидной активностью [72].

Как и в случае водородного связывания, взаимодействие льюисовских кислот с рассматриваемыми основаниями чаще всего происходит по кислороду группы NO. Связывание по кольцу по мнению авторов [73] может наблюдаться при взаимодействии оснований с клеточными мембранами в биологических средах.

В ранних работах исследовалось комплексообразование N-оксида пиридина и его замещенных с галогенами, галогенидами, нитратами, перхлоратами меди, ртути, алюминия, скандия, урана, титана, циркония, кадмия, никеля, хрома, железа, цинка, лантанидов. Полученные результаты обстоятельно проанализированы в обзоре [74] и в работе [75]. Приблизительно треть опубликованных работ посвящена изучению строения комплексов методом рентгеноструктурного анализа, большая часть — исследованиям проявления взаимодействий в инфракрасных и электронных спектрах. Сделаны выводы, что образующиеся комплексы часто имеют сложное, иногда нестехиометрическое, строение. Во внутреннюю и внешнюю координационные сферы иона могут входить до 8 молекул основания. Во внутреннюю сферу могут входить молекулы растворителя. В ряду эквимольных комплексов рас-ространены пирамидальные структуры, в ряду комплексов АВ₂ — октаэдрические структуры. У комплексов возможна изомерия. Примером этого могут быть результаты исследования строения комплексов РуО и его замещенных с SnF₄ состава 2:1 [76]. Авторы получали устойчивые октаэдрические конфигурации комплексов с цис- и транс-расположения-

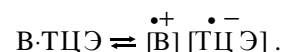
ми молекул оснований. Нередко в твердой фазе формировались димерные структуры. Такое строение имеет, например, комплекс оксида пиридина с хлоридом меди:



При комплексообразовании часто появлялись новые полосы поглощения, сдвиги полос $\nu(\text{NO})$ обычно исчислялись десятками см^{-1} . Установлены линейные корреляции $\nu(\text{NO})-\sigma(\text{R})$, для образующейся при взаимодействии связи SnO — корреляция $\nu(\text{SnO})-\Sigma\sigma(\text{R})$ [77, 78]. Для оценки донорной способности N-оксидов предлагалось использовать величины потенциалов полуволн электрохимического окисления. Обнаружена линейная зависимость между ними и σ^+ -константами заместителей. Во всех случаях комплексообразование сопровождалось уменьшением порядка связи NO. Например, в комплексе $(2\text{PyO})\cdot(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ она уже была не почти двойной, как в свободной молекуле PyO, а одинарной [79].

Позднее [80] было изучено комплексообразование N-оксидов производных пиридина с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов в водной среде. Из-за конкуренции за обладание неподеленными парами молекул оснований между молекулами воды и гидратированными ионами металлов взаимодействие было очень слабым.

Спектрофотометрически изучено [29] взаимодействие замещенных N-оксидов пиридина с хлоранилом, броманилом и тетрацианэтиленом в растворах. Комплексы тоже характеризовались небольшими константами равновесия и энтальпиями образования. Например, для реакции $4\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$ с ТЦЭ в хлороформе $K_{\text{равн}}$ при 22 °С равнялась 6,0, величина ΔH — 1,0 ккал/моль, величины $\nu(\text{NO})$ при комплексообразовании менялись незначительно. Полярности связей NO, соответственно отрицательные заряды на атомах кислорода, при этом немного уменьшались, что было несколько неожиданным. До этого было установлено [74], что комплексы с ТЦЭ при стоянии претерпевают изменения, молекулярные комплексы постепенно перегруппировываются в ионные комплексы:



В работе [30] было продолжено изучение комплексообразования N-оксидов замещенных пиридинов с иодом. В бензольных растворах наблюдали образование эквимольных комплексов. В бинарных твердых растворах наряду с ними могли быть получены комплексы составов 1:2 и 2:1. Твердые комплексы были полиморфны, обычно сосуществовали их три кристаллические модификации. Энтальпии образования комплексов в разных модификациях различались. В твердых фазах получали так называемые "внешние" комплексы, а в 1,2-дихлорэтане и ацетоне — "внутренние" комплексы, характеризующиеся большим сближением взаимодействующих орбиталей. В жидких средах с меньшей ϵ наблюдали постепенные переходы внешних комплексов во внутренние комплексы. На рис. 11 приведены две полученные кинетические зависимости.

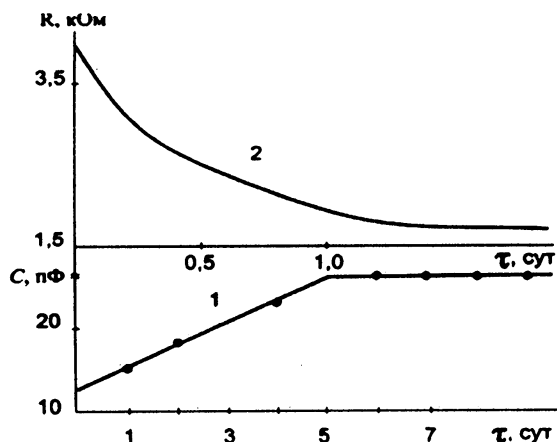
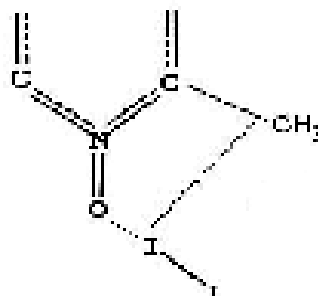


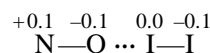
Рис. 11. Переходы внешнего комплекса 2,6-LutO·I₂ во внутренний комплекс при 20 °C: 1 — в бензоле, аналитическая концентрация 12,1 % мас.; 2 — в равновольной смеси бензола с 1,2-дихлорэтаном, концентрация 11,5 % мас. C — электрическая емкость ячейки с раствором; R — ее омическое сопротивление.

мости. Времена завершения переходов исчислялись сутками, переходы катализировались присутствующими в растворах следами воды и были обратимыми: в определенных условиях опытов из внутренних комплексов можно было вновь получить внешние комплексы. Энтальпии образования внутренних комплексов были примерно вдвое больше энтальпий образования внешних комплексов. В одном из опытов наблюдали необычное прохождение реакции. Образовавшийся на начальном этапе в бензоле внутренний комплекс через небольшой промежуток времени быстро перегруппировался во внешний комплекс.

Аномально большой в ряду оказалась во всех твердых фазах энтальпия образования комплекса 2-PicO·I₂. Это было объяснено особенностями упаковки молекул в кристаллах. По всей вероятности, кристаллические силы приводят в данном случае к отклонению связи NO...I—I от линейности и образованию в комплексе показанной пунктиром (см. схему) дополнительной гиперконъюгационной связи. Квантово-химические расчеты в приближении AM 1 указали на образование подобной связи в изолированном комплексе 2,6-LutO·HI.



Был измерен дипольный момент внешнего комплекса 2,6-LutO·I₂ — 5,5D, рассчитан его поляризационный дипольный момент — 1,15D, межмолекулярный перенос заряда — 0,10 e. Оцененное распределение зарядов во фрагменте комплекса



оказалось близким к результатам расчетов в одном из приближений метода MO.

В системах N-оксиды производных пиридина—Br₂—бензол на первой стадии получали молекулярные внешние комплексы [81]. Их образование зачастую протекало в несколько стадий. При длительном стоянии из растворов выпадали кристаллы ионных комплексов [RC₃H₄NOBr]⁺Br⁻. Такие же комплексы получались при сильном разогреве при непосредственном смешении оснований с бромом. В растворах хлористого метилена, как и в бензоле, получали молекулярные комплексы, которые, однако, характеризовались большими сдвигами полос $\nu(\text{NO})$ и в полтора раза большими энтальпиями образования. В некоторых опытах наблюдали дальнейшее превращение этих комплексов в ионные комплексы, как это показано на рис. 12 (участок *ab*). Таким образом, в рассматриваемых системах возможно образование внешнего молекулярного, внутреннего молекулярного и ионного комплексов. То же наблюдали в системах замещенные пиридины—I₂—хлороформ [82].

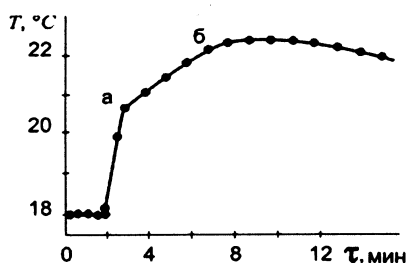


Рис. 12. Изменение температуры в калориметре после смешения в нем растворов N-оксида пиридина и брома в хлористом метиле. Количество молей основания 0.00431, количество молей брома 0.0126, общий вес раствора 39.4 г.

Энтальпии образования молекулярных внешних комплексов брома в среднем в 1.2 раза меньше энтальпий образования аналогичных комплексов иода. Это согласуется с положениями брома и иода в ряду "силы" кислот Льюиса. В отличие от комплексов иода переходы молекулярных комплексов брома в ионные комплексы оказались необратимыми. Расчетным путем было получено, что межмолекулярные переносы заряда в молекулярных внешнем и внутреннем комплексах $\text{PyO} \cdot \text{Br}_2$ составляют 0.08 и 0.14 e, вклады электростатических и донорно-акцепторных сил в их стабилизацию соизмеримы. Вклады последних сил соответственно равны 3 и 6 ккал/моль.

Рассматриваемые основания и их комплексы способны к образованию прочных аддуктов с молекулами активных газов, в основном кислорода и паров воды. Аддукты, согласно [83], могут иметь ионное строение. Было установлено [84], что они могут диссоциировать в переменном электрическом поле даже в тех случаях, когда напряженность поля сравнительно невелика. На рис. 13 показана реакция на это поле одного из образцов соединения $\text{ZnI}_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$, пришедшего в равновесие с окружающей средой. Разрыв на зависимости 2 соответствует временному отключению поля на 15 мин. До достижения равновесия приблизительно через 5 ч в веществе последовательно прошли реакция нулевого порядка, реакция, не изменяющая величины ϵ , и реакция первого порядка.

N-окисленные пиридиновые соединения образуют комплексы с металлами. При контакте образцов N-окислов 4-метилпиридина и оксипиридинов с железом наблюдается почернение их поверхности при температурах, больших 100°C . Сорбция на поверхности металлов (Ti, Fe, Nb, Mn и др.) неокисленных соединений исследовалась в

большом количестве работ. При этом наблюдали взаимодействие металлов как с неподеленными парами N [85], так и с π -связями кольца [86].

В заключение раздела приводим сводку энтальпий координационных связей $\text{PyO} \cdots \text{A}$ (табл. 4). В большинстве указанных в ней работ определяли также энтальпии связей A с N-оксидами 2-пиколина и 2,6-лутидина. Эти значения ΔH были примерно в 1.12 и 1.22 раза большими энтальпий связей в комплексах с пиридиноксидом за счет положительных электронных эффектов групп CH_3 .

В некоторых работах определены также энтальпии межмолекулярных связей в комплексах, вышедших из узлов кристаллических решеток. Величины ΔH в этих случаях были заметно меньшими. Приведенная таблица может быть существенно дополнена после обработки данных в работах [74, 75] с использованием графической зависимости, приведенной на рис. 10. Комментируя данные работы [88], можно отметить, что предпринятое в ней определение ΔH по температурной зависимости константы равновесия в хлористом метиле неизбежно должно было привести к заниженным результатам. К растворам в полярных растворителях данный метод неприменим.

Полупроводниковые свойства N-окислов пиридиновых соединений. В биологии с полупроводниковыми свойствами тесно связаны имеющее электрическую природу прохождение нервных импульсов, основанное на генерации и миграции экситонов восприятие света рецепторами, явление канцерогенеза, фотохимические превращения и пр. К полупроводникам обычно относят вещества, имеющие

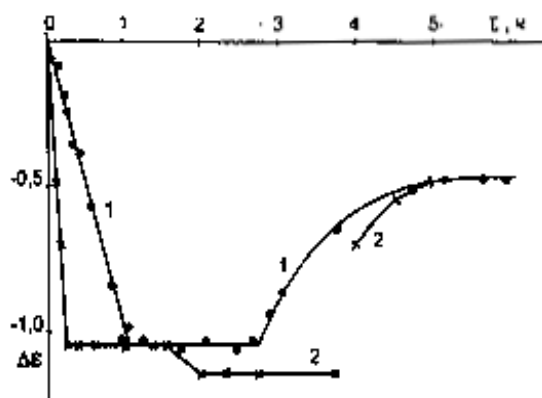


Рис. 13. Влияние переменного электрического поля ($f=1$ кГц, пиковая напряженность 23 В/см) на диэлектрическую проницаемость образца соединения $\text{ZnI}_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$: 1 — свежеприготовленный образец; 2 — через 1 мес после неоднократного нагревания образца до 130°C .

Т а б л и ц а 4

Энтальпии образования одинарных координационных связей $\text{PyO}\cdots\text{A}$

Комплекс	ΔH , ккал/моль	Литера- тура	Примечания
$\text{PyO}\cdot\text{I}_2$	8.7	[30]	В C_6H_6
	5.85	[87]	В CCl_4
	6.82	[88]	В CH_2Cl_2
	8.9, 10.5	[30]	Разные кристаллические модификации
$(2\text{PyO})\cdot\text{I}_2$	6.2	[30]	Тв
$\text{PyO}\cdot\text{Br}_2$	6.2	[81]	Внешний комплекс в C_6H_6 и Тв
	10.6	[81]	Внутренний комплекс в CH_2Cl_2
$\text{PyO}\cdot\text{MnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	6.7	[32]	Тв
$(2\text{PyO})\cdot\text{ZnCl}_2$	8.6	[36]	Тв
$(2\text{PyO})\cdot\text{ZnI}_2$	6.5, 7.6, 9.3	[84]	Разные кристаллические модификации
$(2\text{PyO})\cdot\text{FeCl}_3$	6.8, 7.0, 9.5	[35]	„
$(2\text{PyO})\cdot\text{SnCl}_4$	6.3	—	В CH_3CN , рассчитано по [78]
$(2\text{PyO})\cdot\text{ZnI}_4$	5.8	—	„

активационный характер проводимости и величину k , лежащую в пределах $0.1\text{--}10^{-10}$ См/м.

По данным работы [37] к полупроводникам должен быть отнесен уже первый представитель рассматриваемого ряда — N-оксид пиридина. То же справедливо для его алкилзамещенных. На рис. 14, а приведены температурные зависимости к жидкого N-оксида 2,6-диметилпиридина и твердого N-оксида 4-метилпиридина. Выше зависимости 1 приблизительно на 2 порядка к проходит зависимость для жидкого пиридина. Электропроводность обоих соединений была ионной. Отсутствие ее скачка в точке плавления указывало на то, что к является эстафетной. Рассчитанная средняя энергия генерации ионов проводимости (W_i) равнялась 0.8 эВ. Был сделан вывод, что основным механизмом ионизации соединений является автопротолиз — их отчетливо проявляющаяся СН-кислотность. Электропроводность N-оксида 4-метилпиридина при низких температурах была преимущественно ионной. Искривление зависимости связано с проявлением при высоких температурах электронной проводимости. Данный вывод был подтвержден исследованием эффекта Зеебека — при нагревании одного из электродов в системе появлялась довольно высокая тер-

мо-ЭДС. Более подвижными в веществе были не "свободные" электроны, а дырки. Энергия генерации электронно-дырочных пар (W_g) получена равной 3.5 эВ. При исследовании вольт-амперных характеристик веществ наблюдали явления, связанные с замедленным разрядом ионов водорода, насыщением тока и инъекцией зарядов в вещество при высоких напряженностях поля. У лутидиноксида эта инъекция, приводящая к прогрессирующему нарастанию тока, становилась заметной выше напряженности поля 400 В/см.

Электропроводность твердых N-оксидов 3-цианопиридина [89] и 4-оксипиридина [90] оказалась электронной. Для первого из них наблюдается [81] классическое соответствие найденной величины ($W_g = 3.3$ эВ) низкочастотному краю поглощения в электронном спектре. У второго соединения энергия длинноволновых $n\text{-}\pi^*$ -электронных переходов оказалась недостаточной для инициирования электропровод-

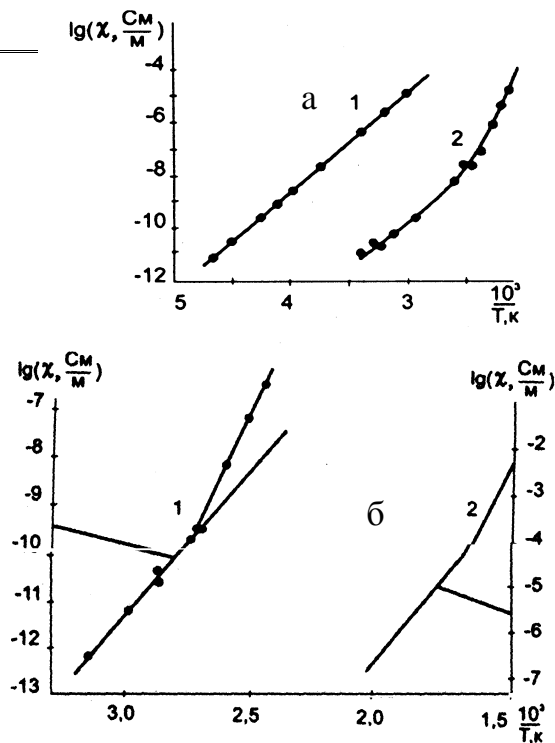


Рис. 14. Зависимости логарифмов удельной электропроводности от обратной температуры: 1 — N-оксид 2,6-лутидина, 2 — N-оксид 4-метилпиридина (а); 1 — комплекс N-оксида 2,6-лутидина с HCl ; 2 — NaCl (б).

ности. Ее генерация ($W_3=4.5$ эВ) была сопряжена с коротковолновыми $\pi-\pi^*$ -переходами. Такие случаи в исследовательской практике довольно редки.

У комплексов N-оксидов пиридина и 2,6-лутидина с HCl реализуется ионная проводимость [52]. Для второго из них была получена диаграмма $\lg\kappa-1/T$ с "изломом", подобная диаграмме, полученной ранее для NaCl (рис. 14, б). Причиной появления изломов является несовпадение энергий активации парциальных вкладов в электропроводность положительных и отрицательных ионов. Вследствие этого в области низких температур у комплекса преобладала проводимость, обусловленная положительно заряженными ионами, а в области высоких температур — галогенная проводимость. Найденные величины $W_i^{(+)}$ и $W_i^{(-)}$ у комплекса соответственно равны 0.91 и 2.43 эВ, у NaCl — 0.91 и 2.70 эВ.

Подобные результаты были получены для комплексов рассматриваемых оснований с $ZnCl_2$ [36], ZnI_2 [84]. У комплексов с хлористым цинком установление электропроводности после нагревания часто сопровождалось ее прохождением спустя несколько десятков секунд через максимум. Это указывало на заметную долю в протекающем электрическом токе электронного тока и на образование в веществе "поляронов большого радиуса". Рассчитанная подвижность полярона составила при 110°C $5.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. По порядку величины это соответствует окружению заряженной (квази)частицы тысячами молекул вещества.

Своеобразно вели себя гидратированные комплексы PuO и его алкилзамещенных с $MnCl_2$ [32]. Для них получали плохо воспроизводимые результаты, что указывало на прохождения систем при нагревании через ряд точек бифуркации. На некоторых диаграммах получали "разрывы" электропроводности, подобные показанному на рис. 15. Для комплексов иода с теми же основаниями была характерна соизмеримость электронной и ионной электропроводностей [30]. Было определено изменение к комплекса 2,6- $C_5H_3NO \cdot I_2$ при плавлении. Ее скачок составил 1.5 порядка.

Наряду с комплексами $MnCl_2$ (рис. 15) "гистерезис" к наблюдался при изучении большинства других рассмотренных в данном разделе соединений с электронной электропроводностью. Причиной этого обычно была рекомбинация носителей зарядов через промежуточные центры, именуемые "ловушками" зарядов. Определялась "глубина" этих ловушек, которая в отдельных случаях превышала 3 эВ. В некоторых опытах проявлялись два меха-

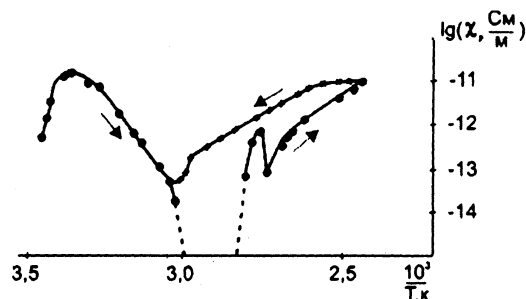


Рис. 15. Зависимость логарифма удельной электропроводности комплекса $2\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{MnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ от обратной температуры.

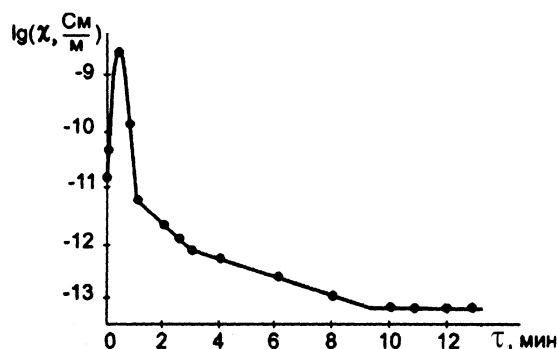


Рис. 16. Зависимость логарифма удельной электропроводности прессованного образца соединения $ZnI_2 \cdot 2(3\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})$ на постоянном токе от времени после его нагревания в течение 5 мин от 19 до 42°C .

низма термической генерации электронно-дырочных пар, что, как и на рис. 14, б, приводило к появлению "изломов" на диаграммах $\lg\kappa-1/T$.

Быстрое нагревание образцов соединений, пришедших в равновесие с окружающей средой, часто приводило к обратимому лавинообразному выбросу в них заряженных частиц. На рис. 16 приведен один из примеров. Электропроводность образца увеличилась после нагревания почти на 5 порядков. Последующая рекомбинация носителей зарядов осуществлялась ступенчато, две из протекавших реакций имели нулевой порядок.

РЕЗЮМЕ. Системно розглянуто особливості електронної будови N-оксиду піридину та його алкілзаміщених, їх молекулярні рухи в чистих рідинах і молекулярний стан, здатність до комплексоутворення із протонодонорами та кислотами Льюїса, напівпровідникові властивості.

SUMMARY. In view systematically are considered important for biotechnology peculiarities of electronic structure of N-oxide of pyridine and alkyl-substituted, the-

irs molecular motions in pure liquids and molecular state, ability to complex formation with proton-donor and Lewis acids, semiconductivity properties.

1. Карцев В.Г. // Материалы Всесоюз. конф. "Химия и технология пиридинсодержащих пестицидов". -Черноголовка: Изд. ИХФ АН СССР, 1988. -С. 9—44.
2. Химия биорегуляторных процессов / Под ред. В.П. Кухаря, А.И. Луйко. -Киев: Наук. думка, 1991.
3. Scholz M. // J. pract. Chem. -1981. -**323**, № 4. -С. 571—577.
4. Боровиков Ю.Я., Пономаренко С.П., Николаенко Т.К. и др. // Журн. общ. химии. -1992. -**62**, вып. 6. -С. 1372—1377.
5. Prezdo V.V., Vaschenko E.V., Prezdo O.V., Puszko A. // J. Molec. Structur. -1988. -**471**, № 1-3. -Р. 127—137.
6. Березин К.В., Нечаев В.В. // Оптика и спектроскопия. -2005. -**99**, № 4. -С. 574—581.
7. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж.Сигала. -М.: Мир, 1980. -Т. 2.
8. Пожарский А.С. // Химия гетероцикл. соединений. -1979. -№ 9. -С. 1155—1175.
9. Pandler W., Jovanovic M. // Heterocycles. -1982. -**19**, № 1. -Р. 93—109.
10. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 1. -С. 56—62.
11. Турчанинов В.К., Данович Д.К., Ерминов А.Ф., Андриянов М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. -1992. -№ 4. -С. 872—879.
12. Жданов Ю.А., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т., Мазалов А.Н. // Журн. структур. химии. -1978. -**19**, № 5. -С. 779—785.
13. Андреев В.П., Вапиров В.В., Нижник Я.П. и др. // Журн.общ. химии. -2008. -**78**, вып. 5. -С. 830—840.
14. Арбузов Б.А., Николаев А.Д., Ильязова Н.Р. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1981. -№ 4. -С. 790—791.
15. Shaofang Li, Pilcher G. // J. Chem Thermodyn. -1988. -**20**, № 4. -Р. 463—465.
16. Лебедев В.П., Чиронов В.В., Кизин Н.Н., Фаляхов И.Ф. // Изв. РАН. Сер. хим. -1995. -№ 4. -С. 660—662.
17. Acree W.E., Tucker S., Ribeiro S.M.D. et al. // J. Chem. Thermodyn. -1995. -**27**, № 4. -Р. 391—398.
18. Glaser R., Chen G. // Chem. Materials. -1997. -**9**, № 1. -Р. 28—35.
19. Berthier C., Defranceschi M., Lazzeretti P. et al. // J. Molec. Structur. Theochem. -1992. -**254**. -Р. 205—218.
20. Преждо В.В., Ващенко Е.В., Преждо О.В. и др. // Журн. общ. химии. -1997. -**67**, вып. 6. -С. 1009—1021.
21. Мамаев В.П., Шкурко О.П. // Изв. СО АН СССР. -1980. -Вып. 1. № 2. -С. 22—37.
22. Rasala D., Gawinecki R. // Bull. Soc. Chim. France. -1991. -№ 2. -Р. 201—206.
23. Dickson F. Baker E. Bently F. // J. inorg. nucl. chem. -1969. -**31**, № 2. -Р. 559—562.
24. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Боровикова Г.С. и др. // Укр. хим. журн. -1993. -**59**, № 8. -С. 883—888.
25. Puszko A., Wasylina L., Pawelka H., Mokrzan G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -1997. -№ 5. -Р. 785—788.
26. Witanowski M., Sicinska W., Biemat S., Webb G. // J. Magn. Res. -1989. -**83**, № 2. -Р. 351—357.
27. Joyeux M., Menard J., Dao Nguen Quy // J. Raman Spectr. -1988. -**19**, № 8. -Р. 499—508.
28. Joyeux M.J., Dao Nguen Quy // Spectrochim. acta. -1988. -**44**, № 12. -Р. 1447—1455.
29. Жукова Т.В., Алексеева О.О., Родина Л.Л., Свердлов О.В. // Журн. орган. химии. -1997. -**33**, № 9. -С. 1390—1394.
30. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -**74**, вып. 12. -С. 2048—2055.
31. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. -М.: Госиздат физматлит, 1962.
32. Боровиков Ю.Я., Дульнев П.Г., Пономаренко С.П. и др. // Журн. общ. химии. -2001. -**71**, вып. 5. -С. 842—847.
33. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. -М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
34. Castel J., Sears P. // J. Chem. Eng. Data. -1974. -№ 4. -Р. 303—305.
35. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Журн. общ. химии. -2002. -**72**, вып. 11. -С. 1847—1853.
36. Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 3. -С. 34—39.
37. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Николаенко Т.К. и др. // Журн. общ. химии. -1993. -**63**, вып. 5. -С. 1026—1033.
38. Украинцева Э.А., Солдатов Д.В., Дядин Ю.А. // Журн. неорган. химии. -1997. -**42**, № 2. -С. 283—286.
39. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Наука, 1985.
40. Damay F., Carretero-Genevriev A., Cousson A. et al. // Acta crystallogr. B. -2006. -**62**, № 4. -Р. 627—633.
41. Stare J., Panek J., Eckert J. et al. // J. Phys. Chem. A. -2008. -**112**, № 7. -Р. 1576—1586.
42. Heineking N., Dreizler H., Endo K., Kamura V. // Z. Naturforsch. -1989. -**44**, № 12. -Р. 1196—1200.
43. Heineking N., Caminati W., Di Bernardo S. // Chem. Phys. Lett. -1990. -**171**, № 1-2. -Р. 39—41.
44. Brown R., Burden F., Garland W. // Ibid. -1970. -**7**, № 4. -Р. 461—462.
45. Березин К.В., Костерина Э.К. // Журн. прикл. спектроскопии. -1998. -**65**, № 2. -С. 192—195.
46. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Кухарь В.П. // Журн. общ. химии. -2000. -**70**, вып.11. -С. 1915—1919.
47. Huyskens P., Cleuren W., Van Brabant-Govaerts H., Vuyleteve M. // J. Phys. Chem. -1980. -**84**, № 21. -Р. 2740—2748.
48. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. -Киев: Наук. думка, 1987.
49. Пономаренко С.П., Николаенко Т.К., Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 9. -С. 966—971.

50. *Hadzi D.* // J. Chem. Soc. -1962. -№ 10. -P. 5128—5138.
51. *Hadzi D., Smerkoly R.* // J. Chem. Soc. Far. Trans. Pt I. -1976. -72, № 5. -P. 1188—1191.
52. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Кухарь В.П. и др.* // Журн. общ. химии. -1998. -68, вып. 8. -С. 1332—1337.
53. *Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 9. -С. 7—11.
54. *Makowski M., Liwo A., Wrobel R., Chmurzynski L.* // J. Phys. Chem. -1999. -103, № 50. -P. 11104—11108.
55. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. и др.* // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 11—12. -С. 86—90.
56. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е.* // Вопросы химии и хим.технологии. -2009. -№ 2. -С. 49—52.
57. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Пивоварова Н.С.и др.* // Журн.общ. химии. -1993. -63, вып. 8. -С. 1872—1877.
58. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 11. -С. 47—50.
59. *Chmurzynski L., Liwo A* // Z. Naturforsch. -1990. -B 45, № 5. -P. 717—720.
60. *Wawrzynow A., Sokolowski K., Chmurzynski L., Liwo A.* // J. Molec. Structur. -1988. -174. -P. 235—240.
61. *Augustin-Novacka D., Chmurzynski L.* // Lectures address on 16 Congress of Polish chem. soc.,Vrotslav, 1998.
62. *Jaffe H., Doak G.* // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -77, № 17. -P. 4441—4444.
63. *Nelson J., Carvey R., Ragsdale R.* // J. Heterocycl. Chem. -1967. -4, № 4. -P. 591—597.
64. *Fisher A., Gallowan W., Vaughan J.* // J. Chem. Soc. -1964. -Pt 4. -P. 3591—3599.
65. *Nelson J., Nathan L., Radsdale R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1968. -90, № 21.-P. 5754—5757.
66. *Hamaya T.* // J. Chem. Soc. Japan. -1997. -№ 10. -P. 712—716 (по РЖХим 15Б388-1998).
67. *Ikohoon Lee, Chang Kon Kim, In Suk Han et al.* // J. Phys. B. -1999. -103, № 34. -P. 7302—7307.
68. *Mishima M., Terasaki T., Fujio M., Tsuno Y.* // Chem. Lett. -1992. - № 6. -P. 1081—1084.
69. *Chmurzynski L., Liwo A., Tempczyk A.* // Z. Naturforsch. -1989. -B 44, № 10. -P. 1263—1270.
70. *Dega-Szafran Z., Kania A., Novak-Wydra S., Szafran M.* // J. Chem. Res (S). -1994. -№ 12. -P. 460—461.
71. *Бовыкин Б.А., Карцев В.Г., Омельченко А.М. и др.* Бионеорганическая химия защиты растений. -Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. гортипографии, 1991.
72. *Стьюпер Э., Брюггер У., Джурс П.* Машинный анализ связи химической структуры и биологической активности. -М.: Мир, 1982.
73. *Uruska I., Koschmidder M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II.- 1987. -№ 12. -P. 1713—1715.
74. *Андреев В.П., Рыжачков А.В., Морозов А.К. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. -1995. -№ 6. -С. 760—773.
75. *Kida S., Quagliano J.V., Walmsley J.A., Tyree S.V.* // Spectrochim acta. -1963. -19, № 1. -P. 189—199.
76. *Michelson S., Radsdall R.* // Inorg. Chem. -1970. -9, № 12. -P. 2718—2721.
77. *Wilkins C., Haendler H.* // J. Chem. Soc. -1965. -№ 5. -P. 3174—3179.
78. *Kawasaki Y., Hori M., Uenaka K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1967. -40, № 11.-P. 2463—2467.
79. *Blom C., Penfold B., Robinson W.* // J. Chem. Soc. A. -1969. -№ 6. -P. 913—917.
80. *Рыжачков А.В., Андреев В.П.* // Журн. общ. химии. -2005. -75, вып. 1. -С. 133—136.
81. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н.* // Вопр. химии и хим. технологии. -2008. -№ 2. -С. 30—33.
82. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П.* // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 75—80.
83. *Гутман Ф., Лойонс Л.* Органические полупроводники. -М.: Мир, 1970.
84. *Пономаренко С.П., Дульнев П.Г., Боровиков Ю.Я. и др.* // Журн. общ. химии. -2001. -71, вып. 11. -С. 1788—1794.
85. *Yamada H., Yamamoto V.* // Surf. Sci. -1983. -134, № 1. -P. 71—90.
86. *Kishi K., Ikeda S.* // J. Phys. Chem. -1969. -73, № 8. -P. 2559—2564.
87. *Kubota I.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -87, № 3. -P. 458—468.
88. *Kulevsky N., Severson R.G.* // J. Phys. Chem. -1971. -75, № 16. -P. 2504—2506.
89. *Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Дульнев П.Г. и др.* // Журн. общ. химии. -1993. -63, вып. 10. -С. 2212—2319.
90. *Боровиков Ю.Я., Маковецкий В.П., Боровикова Г.С. и др.* // Там же. -1994. -64, вып. 12. -С. 2026—2031.