

УДК 541.623:547.442:539.143.43

ХИМИЯ

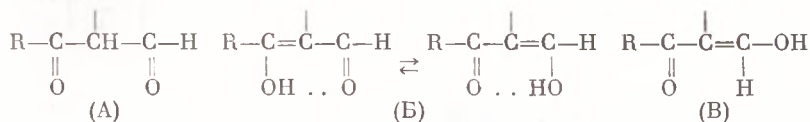
В. А. ГИНДИН, Б. А. ЕРШОВ, А. И. КОЛЬЦОВ, Р. С. НОИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРАНС-ЕНОЛИЗАЦИИ АЦИКЛИЧЕСКИХ β -КЕТОАЛЬДЕГИДОВ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 24 IV 1973)

Неоднократные сообщения о присутствии устойчивых транс-енольных форм ациклических * 1,3-дикарбонильных соединений в значительных количествах (¹⁻³) позднее опровергались (^{4-7, 8}). Транс-енольную форму в равновесных условиях наблюдали только в серии формилацетатов ** с электроотрицательными заместителями в положении 2 (¹⁰⁻¹¹). Термодинамические параметры транс-енолизации не изучались, но было высказано предположение о стабилизации транс-енольной формы за счет энтропийного выигрыша (¹¹).

Нами проведено исследование таутомерного равновесия между альдо- (А), цис- (Б) и транс-енольной (В) формами ряда алифатических и жирноароматических β -кетоальдегидов (I-III) и альдоэфира (IV) (табл. 1) с помощью спектроскопии п.м.р.



В основных растворителях, таких как ацетон, диметилацетамид (ДМАА), диметилформамид (ДМФА) и др., большинство изученных соединений существует в виде равновесной смеси таутомеров (А), (Б) и (В), из которых транс-енольная форма (В) нередко оказывается доминирующей (табл. 1). В инертных растворителях (CCl₄, толуол) транс-енольная форма обнаружена только для альдоэфира (IV) ***.

Характер спектров транс-енольной формы (табл. 2) (относительно сильное экранирование формильных протонов и большие значения констант спин-спинового взаимодействия (к.с.с.в.) последних с енольными и олефиновыми протонами) однозначно указывает на енолизацию по формильной группе, ведущую к оксиметиленкетонной структуре (В) ****.

Из температурных зависимостей констант альдо-цис-транс-енольного равновесия определены его термодинамические параметры (табл. 1). В противоположность точке зрения, высказанной в работе (¹⁰), переход от цис-енола (Б) к транс-енолу (В) сопровождается значительным понижением энтропии, причем для всех соединений в любых растворителях величины $S_B - S_B$ близки к 10 э.е. Полученный результат можно объяснить существенным ограничением трансляционной свободы молекул транс-еноль-

* Енолизация транс-фиксированных шестичленных циклических 1,3-дикетонов, а также 3-формилкамфоры хорошо изучена (⁸).

** Данные п.м.р., свидетельствующие о наличии транс-енольного таутомера, получены также для водных растворов малондальдегида и формилацетона (⁹).

*** Содержание транс-енольной формы в этом случае сильно зависит от концентрации вещества и наличия полярных примесей.

**** Цис-енолизация формилбензоилметанов (I) изучена нами ранее (¹²).

ной формы в результате их связывания с молекулами растворителя* водородными мостиками типа $=\text{CH}-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C} \angle$. Образование таких межмолекулярных водородных связей (м.м.в.с.) является, по-видимому, необходимым условием устойчивости транс-енольных форм. В противном случае переход (Б) $\rightarrow$ (В), сопровождающийся раскрытием хелатного цикла

Таблица 1

Таутомерный состав и термодинамические характеристики дис-транс-енолизации β -кетоальдегидов

Соединение	Растворитель	Содержание форм, % при 26°			$\bar{G}_B - \bar{G}_V$, ккал/моль	$\bar{H}_B - \bar{H}_V$, ккал/моль	$\bar{S}_B - \bar{S}_V$, э. е.	δ_e^B	$J_{\text{эф}}^B$
		А	Б	В					
(I) $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CHO}$ X=N(CH ₃) ₂ X=OCH ₃ X=CH ₃ X=H X=Br X=NO ₂	ДМФА	—	100	—	—	—	—	16,27	8,5
	ДМФА	—	82	18	-0,91	2,3 $\pm$ 0,1	11	15,89	8,5
	ДМФА	—	79	21	-0,80	2,0 $\pm$ 0,5	9	15,85	8,2
	ДМФА	—	78	23	-0,66	2,5 $\pm$ 0,2	11	15,81	8,0
	ДМФА	—	63	37	-0,32	2,6 $\pm$ 0,2	10	15,63	7,7
	ДМФА	—	58	42	-0,19	2,7 $\pm$ 0,1	10	15,60	7,0
	ДМФА	—	58	42	-0,19	2,7 $\pm$ 0,1	10	15,60	7,0
(II) RCOCH_2CHO R=трет.-C ₄ H ₉ R=изо-C ₄ H ₉	Ацетон	11	89	—	—	—	—	15,08	8,9
	ДМФА	16	68	16	-0,86	2,4 $\pm$ 0,1	11	—	—
	Ацетон	13	79	8	-1,33	1,0 $\pm$ 0,1	—	14,85	8,0
	ДМФА	9	47	44	-0,04	3,3 $\pm$ 0,1	11	—	—
	Ацетон	17	75	8	-1,30	1,0 $\pm$ 0,1	—	14,80	8,0
	ДМФА	10	40	50	0,10	3,6 $\pm$ 0,3	12	—	—
	ДМФА	10	40	50	0,10	3,6 $\pm$ 0,3	12	—	—
(III) $\text{RCOCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ R=изо-C ₄ H ₉	Ацетон	20	40	36	-0,12	2,9 $\pm$ 0,3	10	14,94	8,9
	ДМФА	—	—	100	—	—	—	—	—
	Ацетон	17	57	26	-0,46	2,2 $\pm$ 0,1	9	14,51	10,2
	ДМФА	—	—	100	—	—	—	—	—
	Ацетон	11	53	36	-0,23	2,6 $\pm$ 0,3	9	14,71	9,3
	Пропандиол-1,2-карбонат	11	55	34	-0,29	1,0 $\pm$ 0,1	—	—	—
	ДМФА	—	—	100	—	—	—	—	—
(IV) $\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	Ацетон	33	—	67	—	—	—	—	—
	Ацетон	33	23	44	0,40	3,8 $\pm$ 0,3	11	11,40	13,0
	ДМФА	12	3	85	2,00	5,3 $\pm$ 0,3	11	—	—
	ДМФА	12	3	85	2,00	5,3 $\pm$ 0,3	11	—	—

* Величины δ_e^B и $J_{\text{эф}}^B$ — для растворов в ацетоне при температуре -70°.

и появлением новых конформационных степеней свободы, должен был привести к повышению энтропии.

Проигрыш в энтропии при переходе (Б) $\rightarrow$ (В) компенсируется выигрышем в энтальпии. Для всех изученных соединений содержание транс-енольной формы растет при понижении температуры, а разность $\bar{H}_B - \bar{H}_V$ положительна и превышает 2 ккал/моль. В отличие от разности $\bar{S}_B - \bar{S}_V$ величина $\bar{H}_B - \bar{H}_V$ существенно зависит от строения таутомерного соединения. Структурные факторы, ослабляющие в.м.в.с., способствуют увеличению разности $\bar{H}_B - \bar{H}_V$ и доли транс-енольной формы. Например, для растворов в ДМФА величина $\bar{H}_B - \bar{H}_V$ меняется от 2,4 ккал/моль для (II) (R=C(CH₃)₃) — соединения с прочной в.м.в.с., до 5,3 ккал/моль для (IV), где в.м.в.с. наименее прочна. Наблюдается грубая корреляция между склонностью соединения к транс-енолизации и величиной химического сдвига дис-енольных протонов (δ_e^B), которая в ряду родственных соединений может служить критерием прочности в.м.в.с. (¹³). Более того, внутри каждой группы кетоальдегидов понижению доли транс-енола соответствует рост к.с.с.в. между формильным и дис-енольным протонами ($J_{\text{эф}}^B$) (табл. 1), т. е. смещение внутривхелатного равновесия в сторону более устойчивого таутомера с енолизированной формильной группой (¹²).

* В инертных растворителях возможна м.м.в.с. между молекулами таутомерного соединения.

Природа растворителя сильно влияет на положение цис-транс-енольного равновесия, изменяя величины $\bar{H}_B - \bar{H}_V$. С ростом основности растворителя ⁽¹⁴⁾ равновесие смещается в сторону транс-енольной формы. В случае альдозифира (IV) разность энтальпий $\bar{H}_B - \bar{H}_V$ возрастает приблизительно на 2 ккал/моль при переходе от ацетона к ДМАА. В то же время полярность среды не оказывает значительного влияния на положение равновесия $(B) \rightleftharpoons (V)$, как это видно на примере формил-*n*-нитробензоилметана (I, X=NO₂) (табл. 3). Отсюда следует, что из всех видов взаимодействий таутомерного соединения с растворителем определяющим (с точки зрения стабилизации транс-енольной формы) является м.м.в.с., прочность которой

Т а б л и ц а 2

Интервалы значений основных параметров * п.м.р. цис- (Б) и транс-енольных (В) форм β-кетоальдегидов (I—III) и альдозифира (IV), растворенных в ацетоне

Соединение	T, °C	δ _ф , м.д.		δ _е , м.д.	
		Б	В	Б	В
(I) <i>n</i> -XC ₆ H ₄ COCH ₂ CHO **	—50	8,2—8,45	8,2—8,45	15,5—16,3	12,2—13,7
(II) RCOCH ₂ CHO	—80	7,9—8,0	7,75—7,8	14,8—15,1	11,0—12,2
(III) RCOCH(CH ₃)CHO	26 ÷ (—50)	7,45—7,75	7,8—8,0	14,5—15,0	9,1—11,4
(IV) CH ₃ OCOSCH(CH ₃)CHO	26 ÷ (—50)	7,1—7,2	7,75—7,8	11,3—11,4	7,5—10,0

(продолжение)

Соединение	T, °C	J _{оф} , Гц		J _{еф} , Гц	
		Б	В	Б	В
(I) <i>n</i> -XC ₆ H ₄ COCH ₂ CHO **	—50	4,5—5,0	11,0—12,3	7,0—8,5	8,0
(II) RCOCH ₂ CHO	—80	4,3—4,7	12	8,0—9,0	9,0
(III) RCOCH(CH ₃)CHO	26 ÷ (—50)	0,9—1,2 ***	0,9—1,2 ***	8,0—10,2	6,0
(IV) CH ₃ OCOSCH(CH ₃)CHO	26 ÷ (—50)	—	—	13,0	6,2

* Химические сдвиги формильных (δ_ф) и енольных протонов (δ_е); константы спин-спинового взаимодействия формильных протонов с олефиновыми (J_{оф}) и енольными (J_{еф}) протонами.

** Растворы в ДМФА.

*** Между формильным и метильными протонами.

Т а б л и ц а 3

Содержание транс-енольной формы (В) формил-*n*-нитробензоилметана I (X = NO₂) в различных растворителях при 30° C

Растворитель	DN _{SbCl₅} *	ε	В, %	Растворитель	DN _{SbCl₅} *	ε	В, %
Пиридин	33,1	12,3	75	Пропандиол-1,2-карбо-	15,1	69	0
ДМСО	29,8	45	73	нат			
ДМФА	26,6	36,1	42	Ацетонитрил	14,1	38	0
Ацетон	17,0	20,7	0				

* Довольные числа, характеризующие относительную основность растворителя ⁽¹⁴⁾.

возрастает с ростом основности растворителя. Таким образом, в первом приближении положение цис-транс-енольного равновесия определяется конкуренцией между внутри- и межмолекулярными водородными связями. В соответствии с правилом Кабачника ⁽¹⁵⁾ доминирующая транс-енольная форма должна быть менее «кислой», чем цис-енольная. В таких случаях можно предполагать большую прочность м.м.в.с. между транс-енольным таутомером и основным растворителем по сравнению с в.м.в.с. в цис-енольном таутомере.

Полученные результаты позволили уточнить необходимые условия устойчивости транс-енольных форм ациклических 1,3-дикарбонильных соединений ^(16, 10, 11).

Спектры п.м.р. сняты на спектрометрах «Вариан НА-100Д-15» и «ДЖЕОЛ С-60НЛ». Химические сдвиги измерены относительно внутреннего эталона — ГМДС. Таутомерный состав определен путем электронного интегрирования сигналов, если таутомерные формы были долгоживущими и давали отдельные спектры (при низких температурах). При более высоких температурах, когда сигналы цис- и транс-енольной форм сливаются, константа цис-транс-енольного равновесия определялась по величине наблюдаемой к.с.с.в. между формильным и олефиновым протонами по формуле ⁽⁸⁾:

$$K = (J_{\text{оф}}^{\text{B}} - J_{\text{оф}}) / (J_{\text{оф}} - J_{\text{оф}}^{\text{B}}),$$

где $J_{\text{оф}}^{\text{B}}$ и $J_{\text{оф}}$ — к.с.с.в. цис- и транс-форм, измеренные при низких температурах (табл. 2). Абсолютная погрешность определения таутомерного состава составляет 0,5–3,0%. В основных растворителях положение равновесия не зависит от концентрации в интервале 3–10 мол.%. Измерения таутомерного состава проведены в интервалах температур (°C) 60 ÷ –20 (ДМАА и CCl_4), 75 ÷ –55 (ДМФА) и 60 ÷ –80 (ацетон).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24 IV 1973

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. I. Kabachnik, S. T. Yoffe, K. V. Vatsuro, *Tetrahedron*, **1**, 317 (1957).
- ² A. A. Bothner-by, R. K. Harris, *J. Org. Chem.*, **30**, 254 (1965). ³ T. Shono et al., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **88**, 1068 (1967). ⁴ S. J. Roads, R. W. Hasbrouck et al., *Tetrahedron Letters*, 1963, 669. ⁵ S. T. Yoffe, E. I. Fedin et al., *ibid.*, 1966, 2661. ⁶ Н. Н. Шапетько, А. В. Кесенних и др., *Теоретич. и эксп. хим.*, **2**, 757 (1966). ⁷ С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро, М. И. Кабачник, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968, 2024. ⁸ А. И. Кольцов, Г. М. Хейфец, *Усп. хим.*, **40**, 1661 (1971). ⁹ W. O. George, V. G. Mansell, *J. Chem. Soc., B*, 1968, 132. ¹⁰ С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро и др., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 731. ¹¹ S. T. Yoffe, P. V. Petrovskii et al., *Tetrahedron*, **28**, 2873 (1972). ¹² V. A. Gindin, I. A. Chripun et al., *Org. Magn. Resonance*, **4**, 63 (1972). ¹³ Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, *Спектроскопия ЯМР высокого разрешения*, 1968, **1**, стр. 506. ¹⁴ В. Гутман, *Химия координационных соединений в неводных растворах*, 1971, стр. 30.
- ¹⁵ М. И. Кабачник, *Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева*, **7**, 263 (1962).
- ¹⁶ Р. С. Ной, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов, *Журн. орг. хим.*, **9**, 426 (1973).