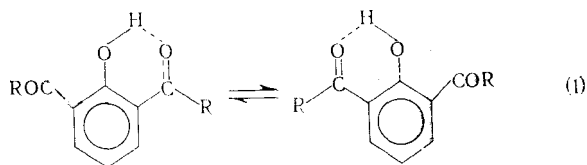


Н. С. ГОЛУБЕВ, Г. С. ДЕНИСОВ

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ
И ЗАТОРМОЖЕННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ
В 2,6-ДИКАРБОНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛАХ**

(Представлено академиком Б. П. Никольским 6 XI 1974)

Метод п.м.р.-спектроскопии давно с успехом применяется для исследования кинетики процессов внутреннего вращения и других конформационных переходов в молекулах. Обычно скорость вращения вокруг связи С—О в фенолах слишком велика для измерений методом п.м.р., и информацию об этом процессе получают из микроволновых спектров или из спектров диэлектрических потерь^(1, 2). Введение протонакцепторного заместителя в орто-положение увеличивает глубину потенциальной ямы за счет образования внутримолекулярной водородной связи (в.м.в.с.), так что скорость внутреннего вращения должна уменьшаться. В симметричных 2,6-дикарбонилзамещенных фенолах имеются две эквивалентные конформации, переход между которыми происходит с разрывом в.м.в.с.:



Потенциальная кривая внутреннего вращения в таких соединениях имеет два минимума равной глубины; этим обеспечивается одинаковая их заселенность при всех температурах и создаются благоприятные условия для наблюдения кинетики методом п.м.р.

В настоящей работе исследованы спектры 2,6-диформилфенола (ДФФ); 2,6-дикарбметоксифенола (ДКМФ) и 2,6-диацетил-4-метилфенола (ДАФ) в растворе в CH_2Cl_2 при температурах от $+30^\circ$ до -90° С на приборе с рабочей частотой 100 Мгц. При комнатной температуре наблюдался усредненный спектр, однако при охлаждении образца сигналы протонов, принадлежащих альдегидным (ДФФ) и ацетильным (ДАФ) группам, расщеплялись и при -90° проявлялись в виде пар узких линий (рис. 1). Сигналы протонов карбметоксильной группы ДКМФ полностью разделяются лишь ниже -100° (при температурах от -90° до -105° спектры снимались в CH_2Cl_2 с добавлением 15% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$). Кроме указанных изменений наблюдалось расщепление спиновых мультиплетов, принадлежащих протонам ядра. В случае ДФФ и ДКМФ это расщепление представляет собой переход от системы A_2X к системе ABX . Описанные изменения в спектре указывают на переход от быстрого к медленному в шкале я.м.р. превращению (1).

Особого внимания требует вопрос о пространственном расположении карбонильной группы, не связанной в.м.в.с. с гидроксилом. В принципе возможно цис- и транс-расположение гидроксила и карбонильной группы или равновесие между этими формами, однако отсутствие температурных изменений в и.к. спектре свидетельствует не в пользу предположения о равновесии. В работе (3) было показано, что в *o*-метоксиацетофеноне кар-

бонильная и метоксильная группы находятся в *цис*-положении, причем эта структура стабилизируется за счет электростатического взаимодействия. Ввиду значительного сходства структурных звеньев можно предполагать, что в ДАФ и ДКМФ обе карбонильные группы находятся в *цис*-положении к гидроксильной группе. Случай ДФФ требует дополнительного рассмотрения. В ДФФ сигналы неэквивалентных альдегидных групп расположены на расстоянии 0,48 м.д. друг от друга. Низкопольный сигнал

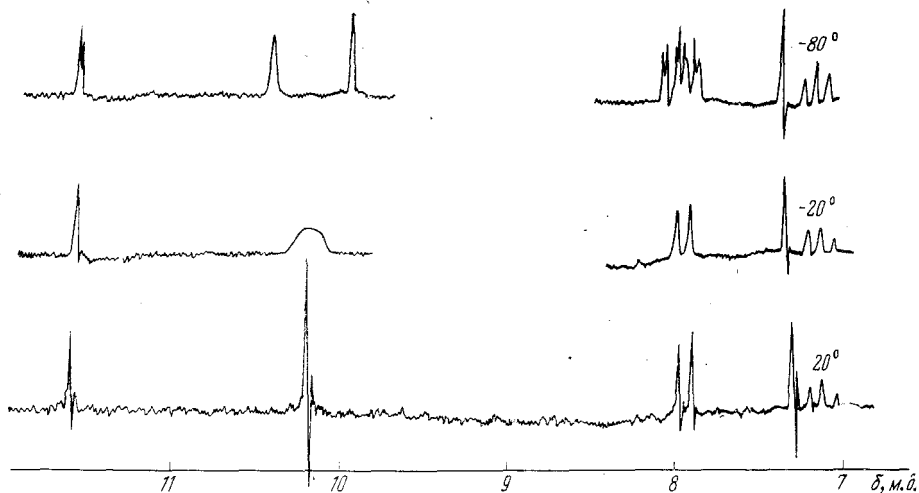


Рис. 1. Спектр 2,6-диформилфенола в CH_2Cl_2 (0,2 мол/л)

представляет собой дублет с константой J меньше 1 гц, однако это расщепление выражено очень слабо, так как термостатирование датчика при низких температурах заметно снижает разрешение. Ранее Форсеном⁽⁴⁾ было показано, что сигнал альдегидного протона в орто-замещенных бензальдегидах расщепляется за счет спин-спинового взаимодействия с мета-

Таблица 1

Химические сдвиги сигналов протонов заместителей в 2,6-дикарбонилзамещенных фенолах при -90° в CH_2Cl_2 (м.д.)

Фенол	ОН	СНО	СОСН ₃
2-Формил-6-ацетилфенол	12,97	10,54	2,72
2-Формил-6-карбметоксифенол	11,50	10,56	
2,6-Диформилфенол	11,71	10,50; 10,02	
2,6-Диацетил-4-метилфенол	13,21		2,71; 2,66

протоном кольца, причем это взаимодействие стереоспецифично и осуществляется только при *транс*-расположении протонов. Таким образом, низкопольный сигнал принадлежит «свободной» альдегидной группе, а высокопольный — группе, связанной в.м.в.с. с гидроксилом. Такое отнесение подтверждается совместным рассмотрением и.к. и п.м.р.-спектров несимметричных фенолов — 2-формил-6-ацетил- и 2-формил-6-карбметоксифенола в CCl_4 . То, что химические сдвиги наблюдаемых сигналов практически не зависят от температуры, а в карбонильной области и.к. спектров этих фенолов вплоть до температуры кипения растворителя наблюдаются только две полосы, означает, что осуществляется лишь одна энергетически более выгодная конформация. Частоты этих полос (1698 и

1687 см^{-1} у формилкарбметоксифенола и 1695 и 1645 см^{-1} у формилацетилфенола) показывают, что водородная связь образуется с сложноэфирной и, соответственно, с кетонной группой, тогда как альдегидная группа остается свободной. Это согласуется с данными п.м.р-спектров, если принять, что протон альдегидной группы, связанной в.м.в.с. с гидроксилом, дает высокопольный сигнал (табл. 1).

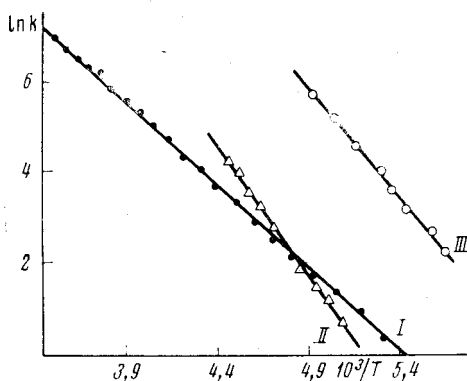


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости процесса конформационного перехода ($k=1/2\tau=1/\tau_A$, где τ_A — время жизни отдельной конформации) для ДФФ (I), ДАФ (II) и ДКМФ (III)

взаимодействии между протоном альдегидной группы и атомом кислорода гидроксила. На существование в.м.в.с. с участием альдегидной СН-группы указывалось в (5).

Путем анализа формы контура сигналов альдегидных протонов ДФФ и протонов метильных групп ДКМФ и ДАФ были определены времена жизни отдельных конформаций в интервале температур, в котором происходит изменение вида спектра. Так как межмолекулярный обмен гидроксильных протонов может вести к дополнительному усреднению спектра, верхняя граница скорости протонного обмена контролировалась по спектрам растворов, содержащих смесь исследуемых фенолов. При условии

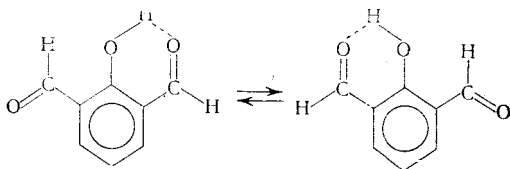
Таблица 2

Кинетические характеристики процесса заторможенного вращения в 2,6-дикарбонилзамещенных фенолах

Фенол	E_a , ккал/моль	$\lg A$
2,6-Дикарбметоксифенол	$9,0 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,6$
2,6-Диацетил-4-метилфенол	$10,5 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,5$
2,6-Диформилфенол	$7,1 \pm 0,2$	$8,3 \pm 0,2$

достаточной очистки растворителя и веществ от основных примесей сигналы гидроксильных протонов проявлялись в виде отдельных узких линий вплоть до температуры кипения растворителя (в ДФФ и ДКМФ этот сигнал расщеплен в дублет из-за взаимодействия с пара-протоном кольца). Таким образом, скорость межмолекулярного обмена пренебрежимо мала по сравнению со скоростью изучаемого процесса. Времена жизни находились путем сравнения наблюдаемого спектра с теоретическими, построенными при различных значениях параметров по методу (6) на ЭВМ М-222. Значение времени поперечной релаксации T_2 при каждой температуре определялось по ширине ^{13}C -спутников сигнала CH_2Cl_2 . По температурной зависимости времен жизни отдельных конформеров были определены параметры активации превращения (рис. 2, табл. 2). Различие в энергиях активации перехода для ДКМФ и ДАФ, вероятно,

определяется разностью энергии в.м.в.с. в этих соединениях. Аномально малые значения энергии активации и предэкспоненциального фактора для ДФФ соответствуют тому, что в этом случае наблюдаемый переход между двумя эквивалентными конформациями происходит при одновременном повороте всех трех групп на 180° :



При этом активированное состояние, вероятно, стабилизируется двумя водородными связями $C-H \dots O$. Кроме того, если значение k для ДКМФ, экстраполированное на комнатную температуру, $5 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, близко к константе скорости цис-транс-перехода для метил- и этилсалицилатов, найденной в (7) ультразвуковым методом, то в случае ДФФ значение $k_{25^\circ} = 1,4 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$ на два порядка меньше соответствующей величины, приводимой в (7) для его моно-ортоаналога, салицилового альдегида. Также и энергия активации ~ 9 ккал/моль в последнем случае сильнее отличается от величины E_a ДФФ, чем для ДКМФ и его аналогов. Это также может служить подтверждением кооперативного характера процесса внутреннего вращения в ДФФ.

Спектры снимались на приборе «Varian» HA-100. Температура измерялась с точностью $0,5^\circ$. ДФФ был получен по методу (8) и очищен перегонкой с водяным паром и многократной перекристаллизацией из воды и гексана. ДКМФ и ДАФ получались способами, описанными в (9, 10), и перекристаллизовывались из спирта и гексана. Несимметричные фенолы были получены по методу (11) (с последующей этерификацией по Фишеру) и очищались перегонкой с водяным паром.

Авторы приносят глубокую благодарность В. А. Гиндину и А. Д. Ромасю за помощь в работе и обсуждение результатов.

Научно-исследовательский физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
8 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Larsen, J. Molec. Spectr., v. 47, 2, 183 (1973). ² M. D. Magee, S. Walker, Canad. J. Chem., v. 50, 17, 2799 (1972). ³ A. A. Antony, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 156 (1964). ⁴ S. Forsen, Acta chem. scand., v. 17, 6, 1712 (1963). ⁵ S. Pinchas, J. Phys. Chem., v. 67, 9, 1862 (1963). ⁶ H. S. Gutowsky, C. H. Holm, J. Chem. Phys., v. 25, 6, 1228 (1956). ⁷ T. Yasunaga, N. Tatsumoto et al., J. Phys. Chem., v. 73, 3, 477 (1969). ⁸ H. Weil, Chem. Ber., v. 55, 302 (1922). ⁹ C. Graebe, H. Kraft, Chem. Ber., v. 39, 800 (1906). ¹⁰ H. Wynberg, Chem. Rev., v. 60, 2, 169 (1960). ¹¹ J. Duff, E. Bills, J. Chem. Soc., 1932, 1987.