

ФГБОУ ВПО «ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Нгуен Хоанг Чанг

**ТАУТОМЕРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
НЕКОТОРЫХ β -ДИКЕТОНОВ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Белова Наталья Витальевна

Иваново – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ β-ДИКЕТОНОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ...	9
I.1 Кето-енольное равновесие и структура β -замещенных β -дикетонов.....	11
I.2. Влияние природы заместителей на кето-енольное равновесие β -замещенных β -дикетонов.....	18
I.3. β -дикетоны с фенильными заместителями.....	26
I.4. Кето-енольное равновесие в α -замещенных ацетилацетона.....	30
ГЛАВА II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭЛЕМЕНТЫ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	34
II.1. Метод газовой электронографии.....	34
II.1.1. комплекс аппаратуры «электронограф-масс-спектрометр».....	34
II.1.2. Первичная обработка электронографических данных.....	38
II.1.3. Структурный анализ.....	41
II.2. Масс-спектрометрия. Метод ионизации потоком электронов.	43
II.3. Детали квантово-химических расчетов.....	45
II.3.1. Метод анализа электронной плотности в терминах натуральных орбиталей связей.....	46
ГЛАВА III. ТАУТОМЕРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ β-ЗАМЕЩЕННЫХ β-ДИКЕТОНОВ....	49
III.1. Ацетилацетон.....	49
III.1.1. Квантово-химические расчеты.....	49
III.1.2. Экспериментальная часть.....	52
III.1.3. Структурный анализ.....	54
III.1.4. Обсуждение результатов.....	60
III.2. Бензоилацетон.....	66
III.2.1. Квантово-химические расчеты.....	66
III.2.2. Экспериментальная часть.....	69

III.2.3. Структурный анализ.....	71
III.2.4. Обсуждение результатов.....	76
III.3. Дипивалоилметан.....	84
III.3.1. Квантово-химические расчеты.....	84
III.3.2. Экспериментальная часть.....	87
III.3.3. Структурный анализ.....	89
III.3.4. Обсуждение результатов.....	94
III.4. Заключение	
Влияние заместителей в β -положении на строение β -дикетонов.....	99
ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В α-ПОЛОЖЕНИИ НА КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ В β-ДИКЕТОНАХ.....	101
IV.1. Квантово-химические расчеты.....	101
IV.2. Таутомерные свойства и строение енольных форм.....	102
IV.3. Анализ распределения электронной плотности в енольных формах α -замещенных ацетилацетона.....	108
IV.4. Окислительно-восстановительные свойства енольных форм α -замещенных ацетилацетона.....	112
IV.5. Обсуждение результатов.....	113
IV.6. Таутомерные и конформационные свойства α -метил-ацетилацетона.	115
IV.6.1. Квантово-химические расчеты.....	115
IV.6.2. Экспериментальная часть.....	118
IV.6.3. Структурный анализ.....	120
IV.6.4. Обсуждение результатов.....	124
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	129
СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	131
ЛИТЕРАТУРА.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Строение молекул является одной из основных фундаментальных характеристик химических соединений, с которой непосредственно связаны как физические, так и химические свойства веществ. Знание геометрического и электронного строения молекул представляет особую важность при описании многоатомных систем, для которых характерны конформационное многообразие, структурная нежесткость. Данные о строении молекул необходимы для развития стереохимии и для термодинамических расчетов химических равновесий. При этом знание строения свободных молекул представляет особую значимость, поскольку отсутствие межмолекулярных взаимодействий, по сравнению с кристаллической фазой, позволяет наиболее достоверно судить о стерических и электронных эффектах, определяющих молекулярное строение. Кроме того, строение свободных молекул наиболее точно поддается моделированию методами теоретической химии.

В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны представители β -дикетонов, которые широко применяются в качестве органических реагентов, в том числе как хелатообразующие бидентатные лиганды. Особое внимание с точки зрения структурных исследований данный класс соединений привлекает в силу проявления кето-енольного таутомеризма и существования различных конформеров. Несмотря на то, что β -дикетоны достаточно широко исследовались различными физико-химическими методами, информация о структуре и свойствах свободных молекул данного класса далека от полноты. Так, до сих пор в литературе не существует единого мнения, какие факторы управляют кето-енольным равновесием.

Целью работы является установление закономерностей в структуре β -дикетонов и влияния природы и положения заместителей на кето-енольное равновесие и конформационные свойства.

Задачи работы:

- получение сведений о составе паров ацетилацетона (AcAc), бензоилацетона (BA), дипивалоилметана (DPM), α -метил-ацетилацетона (α -Me-AcAc) с помощью метода масс-спектрометрии;
- установление таутомерного состава пара ацетилацетона при разных температурах с помощью методов газовой электронографии и масс-спектрометрии;
- установление строения свободных молекул β -дикетонс с заместителями в α - и β -положении с помощью квантово-химических расчетов;
- определение геометрического строения свободных молекул AcAc, BA, DPM, α -Me-AcAc в газовой фазе электронографическим методом;
- изучение распределения электронной плотности в рассматриваемых молекулах β -дикетонс;
- установление влияния природы и положения заместителей в β -дикетонс на структурные параметры и кето-енольное равновесие.

Объекты исследования:

Ацетилацетон ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3$, AcAc), бензоилацетон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3$, BA), дипивалоилметан ($\text{C(CH}_3)_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C(CH}_3)_3$, DPM), α -замещенные ацетилацетона (α -AcAc, $\text{CH}_3\text{-C(O)-CHX-C(O)-CH}_3$ ($\text{X=CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{F, Cl, Br, C}_6\text{H}_5, \text{OCH}_3, \text{COH, CN, NO}_2$)).

Методы исследования:

Электронография (ЭГ), масс-спектрометрия (МС), квантово-химические расчеты.

Научная новизна работы

В рамках синхронного электронографического и масс-спектрометрического эксперимента с привлечением результатов квантово-химических расчетов установлен таутомерный состав и структура сосуществующих таутомерных форм соединений AcAc, BA, DPM, α -Me-AcAc. Электронографические эксперименты для α -Me-AcAc и BA, а также

для перегретого пара AsAs выполнены впервые. На основе повторной интерпретации электронографических данных с использованием квантово-химических расчетов исправлены существовавшие в литературе структурные ошибки для молекулы DPM.

Выполнены квантово-химические расчеты для определения структуры молекул тринадцати представителей класса β -дикетонных и впервые проведен конформационный анализ для кетонных и енольных форм. В рамках формализма NBO проанализировано распределение электронной плотности и установлены особенности химических связей в молекулах α -замещенных ацетилацетона. Сделаны выводы о характере влияния природы α -заместителей в β -дикетонах на кето-енольное равновесие и структурные свойства молекул.

Практическая значимость работы

Информация о структуре и таутомерном составе β -дикетонных важна для наилучшего понимания их способности к образованию комплексов. Высокая летучесть и термическая устойчивость комплексов металлов с β -дикетонами определяет широкий спектр их применения, в том числе для низкотемпературного газофазного транспорта металла с целью получения покрытий различного назначения в технологиях MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) или PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Полученные сведения о таутомерных свойствах и строении исследованных молекул в значительной степени восполняют пробелы в соответствующей справочной литературе. Найденные в работе геометрические параметры молекул могут быть включены в международное справочное издание Ландольт-Бернштейн «Структурные данные для свободных многоатомных молекул», в международное справочное издание “MOGADOC” (г.Ульм, Германия), могут быть применены в качестве иллюстраций теоретических положений в лекционных курсах по строению вещества, неорганической и физической химии.

Представленные в диссертации исследования поддержаны грантами РФФИ (гранты № 09-03-91341_ННИО_а, № 12-03-91333_ННИО_а) и Deutsche Forschungsgemeinschaft (гранты DFG 413 RUS 113/69/0-7, DFG OB 28/22-1).

Личный вклад автора:

Проведение фотометрического эксперимента и обработка данных электронографического и масс-спектрометрического экспериментов, выполнение структурного анализа, проведение квантово-химических исследований; участие в обсуждении результатов исследований.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 10 докладов в сборниках материалов научных конференций разного уровня.

Апробация работы

Результаты работы представлены на XIII, XIV и XV Европейских симпозиумах по газовой электронографии (Германия, 2009 г. и 2013 г., Москва, 2011 г.); XVI симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Иваново, 2012г.); V школе-семинаре и VI Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2011г. и 2013г.); научной конференции Ивановского регионального отделения РАЕН «Социально-экономические и научно-технические проблемы развития современной России» (Иваново, 2010г.); XXIV и XXV Международных Остинских симпозиумах по молекулярной структуре (Даллас, Техас, США, 2012г. и 2014г.).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, списка литературы, включающего 127 наименований отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 141 странице машинописного текста, включает 31 рисунок и 44 таблицы.

Автор считает приятным долгом выразить глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., доц. Беловой Н.В. за помощь на всех этапах работы, д.х.н., проф. Гиричеву Г.В. за постановку задачи, съемку электронограмм и за плодотворные дискуссии при обсуждении результатов. Автор также благодарен к.х.н., ст.н.с. Слизневу В.В. за помощь в интерпретации результатов квантово-химических расчетов и д.х.н, доц. Шлыкову С. А. за съемку электронограмм.

ГЛАВА I. КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ β -ДИКЕТОНОВ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

β -дикетоны (β -дикарбонильные соединения $R_1C(O)-CHR_3-C(O)R_2$) представляют значительный интерес для органической, неорганической и физической химии в первую очередь как хелатообразующие бидентатные лиганды. Первые исследования свойств комплексов этих соединений с металлами были проведены в 1887 г. [1]. На протяжении многих лет β -дикетоны во всем их структурном многообразии изучались различными методами, в литературе описаны различные области применения β -дикетонов в качестве органических реагентов, в том числе как хелатообразующих лигандов [2,3,4,5]. В настоящее время, неослабевающий интерес к данному классу соединений связан в большей степени с возможностями проявления кето-енольного таутомеризма, структурными особенностями конформеров, а также природой и силой внутримолекулярной водородной связи в енольных формах. Для изучения этих свойств β -дикетонов широко используются такие физико-химические методы как колебательная (ИК и КР) и ЯМР спектроскопия, микроволновая спектроскопия, дифракционные методы, а также квантово-химические расчеты. Однако большинство исследований свойств β -дикетонов, описанных в литературе, относятся к жидкой фазе. Работа J. Emsley [2] является достаточно подробным обзором результатов исследований физико-химических свойств β -дикетонов в конденсированной фазе.

Известно, что на кето-енольное равновесие в растворах β -дикетонов влияют различные факторы, такие как природа растворителя, температура, а также присутствие других компонентов, которые способны обеспечивать образование водородных связей [2]. Кроме того, в литературе неоднократно отмечалось, что преобладание енольной или кетонной формы β -дикетонов ($R_1C(O)-CHR_3-C(O)R_2$) в значительной степени определяется свойствами заместителей R_1 , R_2 , R_3 [6].

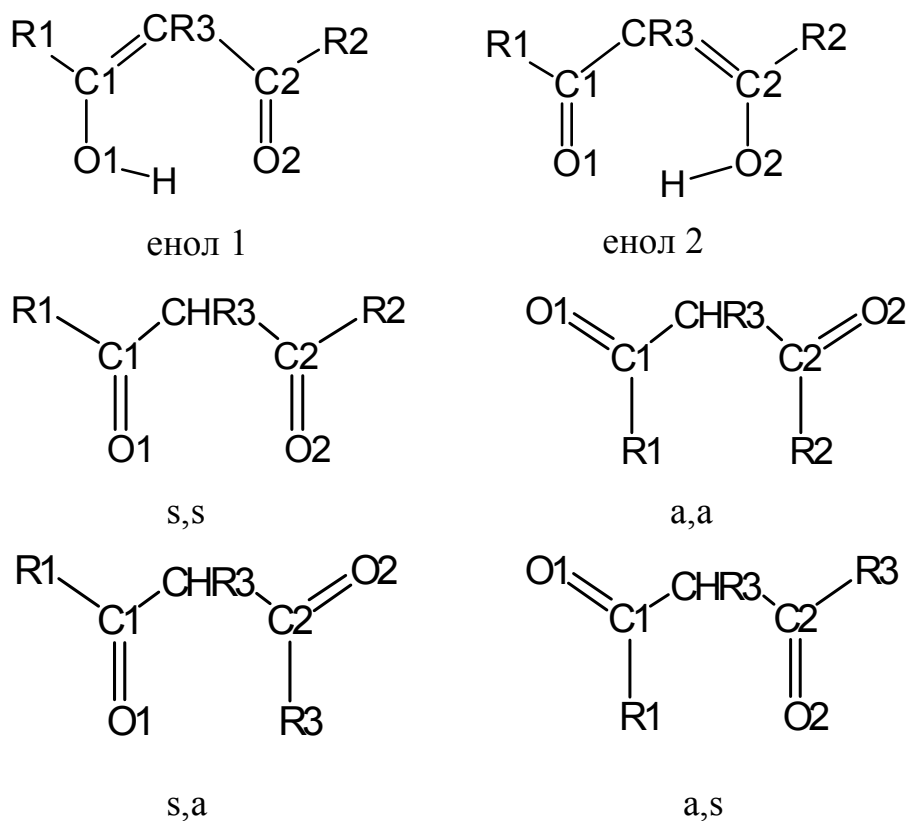


Рис. I. Два возможных енольных конформера (енол 1 и енол 2) и кетонные конформеры β -дикетонов.

Обозначение “s” используется для двугранных углов τ , представляющих положение карбонильной группы «synperiplanar, *sp*», ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 0^\circ \pm 30^\circ$) или «synclinal, *sc*», ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 60^\circ \pm 30^\circ$), обозначение “a” представляет положения «anticlinal, *ac*», ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 120^\circ \pm 30^\circ$) или «antiperiplanar, *ap*», ($\tau(\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}) = 180^\circ \pm 30^\circ$).

Отметим, что если свойства β -дикетонов в конденсированной фазе описаны в литературе достаточно широко, то таутомерные свойства свободных молекул изучены достаточно слабо. Кроме того, до работ, предпринятых в лаборатории молекулярных параметров ИГХТУ, систематических исследований вопроса о том, что управляет кето-енольным равновесием в β -дикетонах, не проводилось.

Малоновый альдегид (MDA) или пропаналь ($\text{R1}=\text{R2}=\text{R3}=\text{H}$) – самый простой представитель β -дикетонов. Преобладание енольной формы установлено как в растворе хлороформа (ЯМР исследование [7]), так и в газовой фазе (изучение ИК спектров [8]). В результате исследований методом микроволновой спектроскопии [9,10,11] установлено, что в газовой фазе

малоновый альдегид существует в енольной форме. Молекулы имеют симметрию C_s . Квантово-химические расчеты (CBS-4) показывают, что относительная энергия кетонной формы малонового альдегида составляет $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}} = 14.8$ кДж/моль, а относительная свободная энергия Гиббса: $\Delta G^\circ_{298} = G^\circ_{298(\text{кетон})} - G^\circ_{298(\text{енол})} = 6.2$ кДж/моль, что соответствует кето-енольному составу: 7.6% кетона и 92.4% енола при температуре 298K [12]. Квантово-химические расчёты методом DFT (вариант DFT/B3LYP [13]) приводят к величине относительной энергии $\Delta E = 31.8$ кДж/моль и, соответственно, практически 100%-му содержанию енольной формы при 298K.

I.1. Кето-енольное равновесие и структура β -замещенных β -дикетонов

Одним из наиболее популярных представителей β -дикетонов является диметилпроизводное малонового альдегида – ацетилацетон, AcAc ($R_1=R_2=\text{CH}_3$, $R_3=\text{H}$). Ацетилацетон, как известно [14], существует в двух формах: кетонной и енольной. Соотношение двух таутомерных форм зависит от температуры, типа растворителя, а также агрегатного состояния. Многочисленные ЯМР исследования [6,15,16,17] показывают, что енольная форма является преобладающей (см. табл. I.1).

Результаты исследований [17,18] подтверждают, что таутомерный состав AcAc сильно зависит от вида растворителя. Так, в растворе ДМСО содержание енольного таутомера AcAc составляет 63% [17], а в водном растворе доминирующим является кетонный таутомер (содержание енола 17%) [18]. Исследования кето-енольного состава AcAc в различных растворителях методом ИК спектроскопии [19] показывают, что енольная форма является наиболее стабильной в растворе хлороформа (содержание енола ~86%), а кетонная форма оказалась более стабильной в растворе ДМСО (ее содержание ~48%).

Таблица I.1. Содержание енольной формы β -дикетонров
на основании данных ЯМР исследований

		Енол, %	Растворитель
β -замещенные β -дикетонны $R_1C(O)CH_2C(O)R_2$			
R1,R2	-CF ₃ , -CF ₃	100 (99.5)	Чистая жидкость ^[6] (CDCl ₃ ^[35])
	-C(CH ₃) ₃ , -C(CH ₃) ₃	100 (92)	Чистая жидкость ^[33,34] (CDCl ₃ ^[35])
	-CH ₃ , -CF ₃	97	Чистая жидкость ^[62]
	-CH ₃ , -C ₆ H ₅	77 (100)	ДМСО ^[35] (CCl ₄ ^[62])
	-C ₆ H ₅ , -C ₆ H ₅	91 (100)	ДМСО ^[35] (CCl ₄ ^[6])
α -замещенные β -дикетонны $CH_3C(O)CHRC(O)CH_3$			
R	H	81	Чистая жидкость ^[6]
		95 (63)	CCl ₄ (ДМСО) ^[16]
		79	Газовая фаза ^{a)} [17]
	CH ₃	30 (36-48)	Чистая жидкость ^[6] (CCl ₄) ^[78,79]
	C ₂ H ₅	28	Чистая жидкость ^[16]
	Cl	94	Чистая жидкость ^[6,14]
	Br	46	Чистая жидкость ^[6]
	CN	100	Чистая жидкость, CHCl ₃ ^[88]
	C ₆ H ₅	100	CCl ₄ ^[79]

a) При температуре паров $t=155^\circ\text{C}$

В своей работе [20] Temprado отмечает, что енольная форма ацетилацетона обладает большей летучестью, и поэтому её концентрация в газовой фазе должна быть ещё выше, чем в жидкости. К такому же выводу приводят результаты работы [21]. Используя экспериментальные данные об энтальпии испарения ($\Delta H_{\text{исп}} = 41.8 \pm 0.2$ кДж/моль) при температуре 25°C , Irving и Wadso [21] определили для АсАс изменение таутомерного состава при испарении: от 81.4% енола в конденсированной до 93.3% енола в газовой фазе. Результаты ЯМР – исследования [22], показывают, что енольная форма АсАс преобладает не только в чистой жидкости, но и в растворах и в газовой фазе во всем изученном температурном интервале. Согласно данным работы [22], полученные для газа значения $\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{кетон}} - H^\circ_{\text{енол}} = 19.5(8)$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = 34.6$ Дж/(моль·К) и $\Delta G^\circ_{298} = 9.2(19)$ кДж/моль соответствуют кето-енольному составу: 97.5(13)% енола и 2.5(13)% кетона при 298К. С другой стороны, на основании интерпретации ИК- спектра АсАс в Хе – матрице авторы [8] делают вывод о присутствии не менее 10% кетонной формы.

Однако, этот результат не был подтвержден данными более поздних работ [23,24], в которых исследованы ИК-спектры АсАс в матрице неона и сделан вывод о невысоком содержании кетонной формы (лишь 1%). Посредством изучения фотоэлектронных спектров [25] при разных температурах, получены константы кето – енольного равновесия в газовой фазе для ацетилацетона. Рассчитанная на их основании концентрация енольной формы составляет: 73% при 25°C, 60% при 100°C и около 50% при 175°C.

Согласно квантово – химическим исследованиям, выполненным рядом авторов [12,13,26] для свободных молекул ацетилацетона, кето – енольное равновесие в значительной степени смещено в сторону енольного таутомера. В результате расчетов CBS-QB3 и CBS-QB3-tz [26] получено значение энтальпии таутомеризации $\Delta_r H^\circ_{(\text{енол} \rightarrow \text{кетон})} = 13.7$ кДж/моль. В результате CBS-4 расчетов [12] получено значение относительной свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ_{298} = G^\circ_{(\text{кетон})} - G^\circ_{(\text{енол})} = 11.1$ кДж/моль, что соответствует содержанию лишь 1.1% кетонного конформера при 298K, а в полученное результате DFT/B3LYP расчетов [13] значение $\Delta G^\circ_{298} = 16.5$ кДж/моль приводит к выводу о еще более подавляющем содержании енола (лишь 0.1% кетона).

Структурные свойства свободных молекул АсАс являлись предметом изучения четырех независимых электронографических исследований [27,28,29,30]. Отметим, что результаты этих исследований представляются несколько противоречивыми. Интерпретация дифракционной картины, зарегистрированной при комнатной температуре в работах [28,29], выполнялась в предположении присутствия в газовой фазе только енольной формы. Авторами [27] установлено, что при температуре 105°C в парах содержится $66 \pm 5\%$ енольной формы ацетилацетона, что находится в согласии с результатом изучения фотоэлектронных спектров при 100°C [25]. Авторы недавнего электронографического исследования [30] приходят к выводу, что при 155°C в парах ацетиалцетона присутствует $78 \pm 4\%$ енольной формы. Данный результат соответствует полученному с помощью H^1 ЯМР метода в

газовой фазе [22] (см. табл. I.1). Т.е. совокупность результатов работ [27,30] приводит к выводу, что повышение температуры паров приводит к увеличению содержания енольной формы. Отметим также, что геометрические параметры ацетилацетона, полученные в работах [27,28,29,30], отличны друг от друга. В работе [27] интерпретация дифракционной картины выполнена в рамках предположения о C_{2v} симметрии енольной формы ацетилацетона с симметричным расположением атома водорода между двумя атомами кислорода $O\cdots H\cdots O$ ($r(O\cdots O)=2.381\text{\AA}$). Та же модель симметрии C_{2v} енольной формы $AcAc$ использована в структурном анализе авторами работы [28], но полученное ими расстояние $r(O\cdots O)=2.519(24)\text{\AA}$ значительно больше, чем определено в работе [27]. Интерпретация электронографических данных в работах [29,30] выполнена для C_s модели енольной формы $AcAc$ с асимметричной $O-H\cdots O$ водородной связью. S.Shibata с сотр. [29] получена структура енольной формы $AcAc$, в которой атом водорода выходит на 0.45\AA из плоскости енольного кольца. Отметим, что структурные параметры кетонной формы $AcAc$ в работах [27,30] также существенно различаются.

Вопрос о симметрии внутримолекулярной водородной связи в енольной форме $AcAc$ неоднократно поднимался в литературе (см., например [31]). Квантово-химические исследования на разных уровнях теории предсказывают, что енольная форма $AcAc$ с симметрией C_s обладает наименьшей энергией, и соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии, а енольная форма с C_{2v} симметрией соответствует переходному состоянию. Высота энергетического барьера между этими конфигурациями зависит от уровня расчета. С другой стороны, результаты электронографических исследований [27,28] и недавнего микроволнового исследования [32] были интерпретированы в рамках модели симметрии C_{2v} .

В литературе имеются сведения, что замещение метильных групп в ацетилацетоне более объемными группами (такими как CF_3 , $C(CH_3)_3$) приводит к повышению содержания енола (см. табл. I.1). По мнению авторов

[33,34] чем больше объем алкильных заместителей (например, *трет*-бутильных), тем больше стерические взаимодействия, в результате которых карбонильные группы становятся ближе друг к другу, и, следовательно, тем больше склонность к образованию енола. На основании анализа ИК-спектров авторы [33] получили значения констант равновесия $K = [\text{енол}]/[\text{кетон}] = 1.4$ для АсАс и $K = [\text{енол}]/[\text{кетон}] = 6.1$ для дипивалоилметана, DPM, в растворе ацетонитрила.

Два электронографических исследования структуры свободных молекул гексафторацетилацетона, HFA, [36,37] выполнены при комнатной температуре, интерпретация экспериментальных данных в обоих случаях выполнялась в предположении простого состава пара, содержащего только енольную форму. Полученные геометрические параметры в рамках модели C_{2v} симметрии в двух случаях [36,37] достаточно близки, основные отличия касаются только ориентации CF_3 групп. Квантово-химические расчеты (метод DFT) [38,39] показывают, что молекулы HFA имеют симметрию C_s . Это результат подтверждается при анализе ИК-спектров, в которых частота 3000 см^{-1} уверенно относится авторами [39] к $\nu(\text{O-H})$. Причем на основании сравнения с $\nu(\text{O-H}) = 2800\text{ см}^{-1}$ для АсАс авторы [39] делают вывод об ослаблении силы внутримолекулярной водородной связи при замещении CH_3 группы в АсАс на более электроотрицательную CF_3 группу в HFA.

Структура DPM исследовалась методом газовой электронографии и посредством квантово-химических расчетов. Электронографические данные для DPM, полученные в работе [40], интерпретированы авторами в предположении простого состава пара, на 100% состоящего из енольной формы. Были рассмотрены две возможные модели строения молекулы: симметрии C_{2v} и C_s . Сделан вывод, что модель C_{2v} с симметричным расположением енольного атома водорода между двумя кислородами дает лучшее согласие с экспериментом.

При интерпретации ИК и КР спектров, зарегистрированных для жидкой фазы DPM и его раствора в CCl_4 , авторами [41] используются результаты

квантово-химических расчетов (DFT с различными базисами). Были рассмотрены 32 возможные енольные формы и 10 кетонных форм DPM, часть из которых оказалась нестабильной. Однако отметим, что детальный конформационный анализ авторами [41] не проводился. Кроме того, величины торсионных углов C-C-C-O для всех кетонных форм, рассмотренных авторами, приняты равными 0° или 180°. Наименьшей энергией, согласно расчетам [41], обладает енольный таутомер с симметрией C_s , а структура с симметрией C_{2v} соответствует переходному состоянию, энергия которого выше на 5.4 кДж/моль (B3LYP/6-31G(d,p)). Симметрия C_s молекулы DPM с асимметричной водородной связью O-H...O подтверждается и при анализе ИК-спектров, в которых наблюдается широкая полоса при 2634 см^{-1} , уверенно относимая авторами [41] к колебанию $\nu(\text{O-H})$. D.C.Nonhebel [42] предположил, что сильный электронодонорный эффект *трет*-бутильной группы приводит к усилению внутримолекулярной водородной связи в енольной форме DPM по сравнению с AcAc.

Многочисленные исследования таутомерных свойств β -алкил - замещенных малонового альдегида (включая $\text{R}=\text{CF}_3$, см., например, [2]) приводят к выводу, что для этой группы соединений енольная форма является доминирующей [43,44]. Однако существует целый ряд β - дикетонов, для которых преобладающей является кетонная форма.

Данные ^{13}C ЯМР исследования [45] показали, что в жидкой фазе малонилдифторид ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{F}$, $\text{R}_3=\text{H}$) и малонилдихлорид ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{Cl}$, $\text{R}_3=\text{H}$) существуют исключительно в кетонной форме. Структура этих соединений в газовой фазе была изучена методом газовой электронографии и посредством квантово-химических расчетов [46,47]. Результаты квантово-химических расчетов (HF/3-21G и HF/6-31G(d)) [46,47] для обоих соединений показали наличие трех минимумов на поверхности потенциальной энергии, соответствующие трем кетонным конформерам с близкими энергиями. Энергия енольной формы, согласно расчетам, оказалась гораздо выше энергии кетонных форм. В обоих случаях [46,47] электронографические

данные хорошо описываются моделью, предполагающей содержание двух кетонных конформеров. В случае $\text{FC(O)-CH}_2\text{-C(O)F}$ основной конформер (*ac,sp*) с симметрией C_1 составляет 90(10)% смеси, а 10(10)% смеси составляет (*ac,ac*) конформер с симметрией C_2 [47]. Аналогичные результаты были получены для $\text{ClC(O)-CH}_2\text{-C(O)Cl}$: 70(15)% основного (*ac,sp*) конформера и 30(15)% (*ac,ac*) конформера [46].

Согласно данным ЯМР исследований, диметилмалонат, DMM, ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{OCH}_3$) в жидкой фазе также существует исключительно в кетонной форме [48]. Этот результат подтверждается квантово-химическими расчетами для свободной молекулы DMM [49], которые предсказывают наличие различных кетонных конформеров, имеющих энергию на 25.1-33.5 кДж/моль ниже, чем енольные таутомеры. На основании квантово-химических расчетов и интерпретации ИК-спектров авторами [50] сделан вывод, что DMM существует в виде двух кетонных конформеров: (*ac,ac*) и (*sp,ac*) с близкими значениями энергии. Структура DMM была изучена с помощью метода газовой электронографии [49]. Результаты интерпретации электронографических данных приводят к выводу, что в смеси двух кетонных конформеров DMM присутствует: 69(10)% (*ac,ac*) с симметрией C_2 (в котором связи C=O «заслоняют» связи C-C) и 31(10)% (*sp,ac*) с C_1 симметрией [49].

Таутомерные и конформационные свойства малонамида, МА, ($\text{R}_1=\text{R}_2=\text{NH}_2$), также изучались различными методами. Анализ ИК и КР спектров [51] показал присутствие только кетонной формы МА в конденсированном состоянии. Данные ^{13}C ЯМР исследования показали наличие только кетонной формы в растворе [51]. Структура свободных молекул МА являлась предметом изучения нескольких квантово-химических исследований [51,52,53,54]. Существование двух стабильных кетонных конформеров МА (*sc,ac*) и (*ac,ap*) было показано на основании расчетов методами HF, DFT, MP2 с базисами различного уровня [52]. Авторы [52] отмечают, что энергия конформера (*ac,ap*) выше чем конформера (*sc,ac*) на ~

16.7 ÷ 25.1 кДж/моль. Интересно, что, согласно результатам других теоретических расчетов ((HF/6-31G(d) и B3PW91/6-31G(d)), существует только один стабильный кетонный конформер с C_1 симметрией [51]. Похожие результаты также получили авторы [54] посредством расчетов в рамках приближения B3LYP/6-31G(d,p). Две возможные енольные формы МА, в одной из которых присутствует внутримолекулярная водородная связь О-Н...О, в другой N-H...O связь, а енольный атом водорода расположен за пределами кольца, по данным [51], имеют энергии выше, чем энергии кетонных форм. В газовой фазе, согласно электронографическим данным [54] существует только единственный кетонный конформер МА с величинами двугранных углов: $\tau_1(C2CC1O1)=49.0(30)^\circ$ и $\tau_2(C1CC2O2) = 139.5(33)^\circ$.

I.2. Влияние природы заместителей на кето-енольное равновесие β -замещенных β -дикетонов

Влияние природы заместителей на кето-енольное равновесие β -замещенных β -дикетонов в газовой фазе рассмотрено достаточно подробно в работе Беловой Н. В. и соавторов [55]. В этой работе на основании анализа имеющихся в литературе экспериментальных и теоретических данных о структуре свободных молекул, а также на основании собственных квантово-химических расчетов авторы исследовали влияние природы заместителей в β -положении на таутомерный состав для ряда β -дикетонов и выполнили анализ распределения электронной плотности в молекулах β -дикетонов в рамках схемы NBO. Авторы [55] подразделяют заместители в β -положении (R1, R2) β -дикетонов на две группы в зависимости от наличия у них неподеленных электронных пар. Согласно выводам авторов [55], присутствие заместителей первой группы (H, CH₃, C(CH₃)₃, CF₃, C₆H₅), не имеющих неподеленных пар электронов на атоме, непосредственно связанном с енольным фрагментом, приводит к стабилизации енольной формы, которая характеризуется π -сопряжением в енольном фрагменте и наличием сильной

внутримолекулярной водородной связи. Присутствие в β –положении заместителей второй группы (F, Cl, NH₂, OCH₃) приводит к образованию сверхсопряжения неподеленных пар заместителей с разрыхляющей орбиталью двойной связи C=O, в результате чего стабилизируется кетонная форма.

Наиболее интересными представляются случаи, когда в молекуле присутствуют заместители из двух групп. Так, в молекуле метилацетоацетата, МАА, (R1=CH₃, R2=OCH₃) метильная группа R1=CH₃ относится к I группе заместителей и способствует стабилизации енольной формы, в то время как метокси- группа R2=OCH₃, благодаря наличию неподеленных электронных пар у атома кислорода, способствует образованию кетонной формы. Анализ результатов, полученных с помощью ¹H и ¹³C ЯМР методов показывает, что в жидкой фазе МАА существует исключительно в кетонной форме [56]. С другой стороны, при интерпретации колебательных спектров для МАА в жидкой фазе в той же работе делается вывод о присутствии некоторого количества енольной формы. Результаты другого ¹H ЯМР исследования [22] показали, что при комнатной температуре в жидкой фазе МАА присутствует исключительно кетонная форма существует, в то время как при 423К существует смесь кетонного и енольного таутомеров. Анализ ¹H ЯМР спектров газовой фазы [22] приводит к выводу, что при температуре эксперимента от 377К и до 417К в парах присутствует смесь двух таутомеров, причем содержание енольной формы МАА в газовой фазе в значительной степени больше чем в жидкой фазе в том же интервале температур. Значение относительной свободной энергии Гиббса составляет $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{(кетон)}} - G^\circ_{\text{(енол)}} = 0.3 \pm 6.2$ кДж/моль [22]. К сожалению, экспериментальная погрешность в этом ЯМР исследовании достаточно велика, и результат охватывает широкий диапазон возможного таутомерного состава енол/кетон от 1:13 до 10:1. Таутомерные и конформационные свойства МАА в газовой фазе изучены также авторами [57] с использованием методов газовой электронографии, ИК спектроскопии

и квантовой химии. Квантово-химические расчеты приводят к выводу о существовании одной стабильной енольной формы, в которой енольная О-Н связь расположена со стороны метильной группы (*енол I*) [49,57]. Для кетонной формы МАА обнаружены три устойчивых конформера. В квантово-химических расчетах на различных уровнях теории энергия енольной формы оказывается ниже энергии кетонных форм [57]. Интерпретация электронографических данных [57] приводит к выводу, что в газовой фазе МАА существуют в виде таутомерной смеси, состоящей из 80(7)% енольной и 20(7)% кетонной форм.

Ацетоацетамид, $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-NH}_2$, (ААМ), также как и МАА имеет два разных по свойствам заместителя: R1=CH_3 , который относится к группе I, и способствует стабилизации енольной формы, и R2= NH_2 , относящийся к группе II, который стабилизирует кетонную форму. На основании спектроскопических исследований таутомерных свойств ААМ в водном растворе [58] было определено значение константы кето-енольного равновесия $K_E = [\text{енол}]/[\text{кетон}] = 0.11$, что соответствует преобладанию кетонной формы (90%) в жидкой фазе. Результаты квантово-химических расчетов на разном уровне теории [59] показывают наличие только одной енольной формы (*енол I*, как и в случае МАА) и одной кетонной формы ААМ. В результате интерпретации электронографических данных [59] установлено, что в газовой фазе ААМ существует в виде таутомерной смеси. Содержание енольной формы составляет 63(7)%, а кетонной - 37(7)%.

Таким образом, в случае несимметрично замещенных β -дикетонов, имеющих два заместителя, относящихся к разным группам, квантово-химические расчеты [57,59] предсказывают, что энергетически более выгодной является енольная форма. Согласно результатам электронографических исследований [57,59], в подобных случаях следует ожидать существования β -дикетонов в виде таутомерной смеси.

На основании результатов квантово-химических расчетов и экспериментальных данных авторы [55] отмечают, что во всех изученных

молекулах β -дикетонов углерод-кислородный каркас O-C-C-C-O енольной формы обладает плоской структурой и имеет близкие геометрические параметры в различных молекулах (см. табл. I.2.1). В случае несимметричных β -замещенных β -дикетонов O1-H связь расположена со стороны заместителя из группы I (H, CH₃, CF₃, C(CH₃)₃). Согласно квантово-химическим расчетам в приближении B3LYP/aug-cc-pVTZ [55] расстояние (O2...H) варьируется от 1.547 до 1.764 Å, что подтверждает существование сильной внутримолекулярной водородной связи. Для стабильных кетонных форм авторами [55] отмечен ряд общих особенностей. Во всех кетонных конформерах одна или две связи C=O «заслоняют» связи C-H при центральном атоме углерода. В случае R1=R2 существуют два стабильных кетонных конформера, в то время как при R1≠R2 возможно существование трех кетонных конформеров. Исключение наблюдалось в случае молекул с R1=R2=Cl, R1=R2=F и R1=R2=CH₃, у которых обнаружена лишь одна стабильная кетонная форма вместо ожидаемых двух. Кроме того, для метилацетоацетата, МАА (R1=CH₃, R2=OCH₃) при расчетах в варианте (B3LYP/aug-cc-pVTZ) [57] обнаружено лишь два стабильных кетонных конформера, хотя расчеты, выполненные на других уровнях теории [57], показывают наличие трех стабильных конформеров МАА. Интересно, что для β -дикетонов с R2=NH₂ характерно наличие только одной кетонной формы. По мнению авторов [55] единственная кетонная форма таких β -дикетонов стабилизируется за счет наличия слабой внутримолекулярной водородной связи N-H...O.

Таблица I.2.1. Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры основных таутомеров β-дикетонов (Å, град.)

Основной таутомер – енол										
R1, R2	r(C1-C)	r(C2-C)	r(O1-C1)	r(O2-C2)	r(O...O)	∠C1CC2	∠O1C1R1	∠O2C2R2	% енола	
-H, -H	1.361	1.434	1.318	1.238	2.571	119.6	113.6	119.0	100	(r _e) [55]
-CH ₃ , -CH ₃	1.416(10)		1.315(7)		2.381	118.0(25)	120.0(13)		66(5)	(r _g), [27]
	1.405(5)		1.287(5)		2.519(24)	118.3(18)	114.8		100	(r _g), [28]
	1.382(7)	1.430(8)	1.319(3)	1.243(2)	2.512(8)	119.7(5)	114.9	118.9	100	(r _g), [29]
	1.359(34)	1.443(19)	1.321(21)	1.262(5)	2.592	120.4(1.0)	112.9(27)	118.7(31)	78(4)	(r _e), [30]
	1.367	1.440	1.324	1.245	2.533	120.8	114.0	119.8	100	(r _e) [55]
-CH ₃ , -OCH ₃	1.362(4)	1.449(4)	1.339(4)	1.248(4)	2.627(15)	120.0(14)	110.9	123.3	80(7)	(r _{hl}) [55]
	1.360	1.443	1.332	1.233	2.595	120.3	113.4	121.9	98.6	(r _e) [55]
-CH ₃ , -NH ₂	1.375(5)	1.466(5)	1.326(3)	1.245(3)	2.530(44)	119.9(2.1)	114.6	122.2	63(7)	(r _{hl}) [55]
	1.360	1.451	1.329	1.247	2.550	120.3	113.7	119.9	96.6	(r _e) [55]
-C(CH ₃) ₃ , -C(CH ₃) ₃	1.372	1.446	1.328	1.247	2.518	-	113.2	119.6	100	(r _e) [41]
Основной таутомер - кетон										
R ₁ , R ₂	r(C-C)	r(O-C)	∠OCR	∠OCC	∠C ₁ CC ₂	∠O ₁ C ₁ CC ₂	∠O ₂ C ₂ CC ₁	% кетона		
-F, -F	1.502(5)	1.177(3)	121.2(11)	129.1(8)	110.2(10)	112.0(20)	0.0	90(10)	(r _a), [47]	
	1.507÷1.509	1.177÷1.180	121.2÷121.4	127.9÷129.5	112.5÷114.3	27.0	27.0	38	(r _e) [55]	
-Cl, -Cl	1.498(5)	1.197(2)	120.0(6)	125.8(4)	107.2(1.6)	95(6)	12(5)	70(15)	(r _a), [38]	
	1.513÷1.516	1.176÷1.180	121.2÷121.5	126.3÷128.3	112.1÷114.7	23.5	22.5	44	(r _e) [55]	
-OCH ₃ , -OCH ₃	1.518(4)	1.218(3)	124.3	125.9(10)	112.1(1.5)	122.8(24)	122.8(24)	69(10)	(r _{hl}) [55]	
	1.513÷1.518	1.203÷1.204	124.1÷124.4	124.5÷125.8	111.8÷114.3	130.1	129.2	62	(r _e) [55]	
-NH ₂ , -NH ₂	1.523(3)	1.224(3)	122.6	122.0(5)	114.7(1.0)	49.0(33)	139.5(33)	100	(r _{hl}) [55]	
	1.539(3)	1.218(3)	125.0	119.5(5)						
	1.520; 1.536	1.223; 1.218	121.9; 124.3	122.6; 120.1	116.1	49.5	143.6	100	(r _e) [55]	

Сравнивая геометрические параметры, полученные с помощью квантово-химических расчетов и экспериментальных методов (см. табл. I.2.1) авторы [55] отмечают, что длины связей и величины валентных углов в одинаковых заместителях достаточно близки в различных молекулах, независимо от вида таутомерных форм, и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Исходя из полученных геометрических параметров заместителей, авторы [55] приходят к выводу, что группа CX_3 обладает C_s симметрией в большинстве енольных форм. Для групп CH_3 может быть принята локальная симметрия C_{3v} , даже в случае, если эта группа входит в состав *трет*-бутильных групп $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ или группы $-\text{OCH}_3$. В случае же CF_3 группы за счет большого отличия в величинах $r(\text{C-F})$ симметрия существенно отличается от C_{3v} .

Авторы [55] отмечают, что в некоторых случаях различия между экспериментальными и рассчитанными значениями геометрических параметров молекул превышает экспериментальную погрешность. Так, в случае малонового альдегида отмечена большая разница в значении длин связей $r(\text{C-C})$, а в случае β -дикетонов, существующих в виде кетонной формы, основная разница в экспериментальных и рассчитанных параметрах наблюдается для величин торсионных углов [55]. Наибольшие отличия отмечены авторами [55] для молекул $\text{F-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-F}$ и $\text{Cl-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-Cl}$, у которых квантово-химические расчеты предсказывают доминирование (sp, sp) конформации, в то время как результаты электронографических исследований приводят к существованию смеси двух (ac, sp) и (ac, ac) конформеров с преобладанием (ac, sp) для обеих молекул.

В табл. I.2.2 приведены полученные авторами [55] значения порядков связей и зарядов на атомах для симметричных и не симметричных β -замещенных β -дикетонов.

Таблица I.2.2. Заряды на атомах (q , e) и порядки связей (индексы Вайберга) (Q) в енольных и кетонных формах симметричных и несимметричных замещенных β -дикетонов по данным NBO- анализа [55]

R1 R2	H H	CH ₃ CH ₃	CF ₃ CF ₃	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ NH ₂	OCH ₃ OCH ₃	NH ₂ NH ₂
	<i>Енол</i>					<i>Кетон</i>	
q(C1)	0.298	0.466	0.363	0.447	0.445	0.805	0.668
q(C2)	0.375	0.532	0.444	0.760	0.629	0.806	0.667
q(C)	-0.463	-0.471	-0.422	-0.468	-0.472	-0.577	-0.568
q(O1)	-0.631	-0.655	-0.608	-0.663	-0.666	-0.581	-0.643
q(O2)	-0.610	-0.635	-0.556	-0.669	-0.684	-0.581	-0.619
q(R1)	0.176	0.035	0.023	0.036	0.032	-0.183	0.007
q(R2)	0.127	0.008	-0.01	-0.178	0.002	-0.188	0.011
Q(C1-C)	1.600	1.553	1.592	1.603	1.604	0.967	0.977
Q(C2-C)	1.212	1.189	1.178	1.134	1.121	0.964	0.951
Q(O1-C1)	1.199	1.173	1.191	1.139	1.150	1.767	1.645
Q(O2-C2)	1.642	1.588	1.675	1.570	1.509	1.765	1.677
Q(O1-H1)	0.634	0.615	0.636	0.647	0.624	-	-
Q(O2-H1)	0.093	0.110	0.080	0.076	0.101	-	-

Анализируя данные NBO-анализа авторы [55] отмечают, что в соответствии со значениями порядков связей (индексов Вайберга) связи С-О и С-С в енольных формах нельзя отнести ни к чисто двойным, ни к одинарным, об этом же свидетельствуют и величины соответствующих межъядерных расстояний (см. табл. I.2.2). Все это свидетельствует о наличии π -сопряжения в енольном кольце. В то же время порядки связей С-С и С=О в кето-формах соответствуют представлениям об одинарных и двойных связях. На основании выполненных расчетов авторы [55] делают вывод, что природа заместителей практически не влияет на распределение зарядов в углерод-кислородном каркасе, причем заряды на заместителях R1 и R2 близки к нулю. На основании этого авторы [55] заключают, что таутомерные свойства β -дикетонов вряд ли обусловлены влиянием электроотрицательности заместителей.

Табл. I.2.3. Энергии донорно- акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$, полученные для енольных форм β -дикетонов при анализе NBO, кДж/моль [55]

R1	$\pi(\text{C1-C}) \div \pi^*(\text{C2-O2})$	$\text{lp2}(\text{O1}) \div \pi^*(\text{C1-C})$	$\pi(\text{C1-C}) \div \pi^*(\text{C1-C})$	$\text{lp}(\text{R1}) \div \pi^*(\text{C1-C})$	$\text{lp}(\text{R1}) \div \sigma^*(\text{C1-O1})$	$\text{lp2}(\text{O2}) \div \sigma^*(\text{C2-C})$	$\text{lp2}(\text{O2}) \div \sigma^*(\text{C2-R2})$	$\text{lp2}(\text{O2}) \div \sigma^*(\text{O1-H1})$	$\text{lp}(\text{R2}) \div \pi^*(\text{C2-O2})$	R2
H	133.4	199.8				49.0	78.8	92.7		H
CH ₃	139.5	207.4				44.3	77.9	120.2		CH ₃
CF ₃	127.86	206.1				53.2	112.1	78.1		CF ₃
OCH ₃	149.1	202.9	45.7	169.5	35.5	41.1	114.4	130.8	203.5	OCH ₃
CH ₃	125.9	192.8				51.6	124.1	75.1	205.1	OCH ₃
CH ₃	118.0	200.4				46.8	93.4	106.1	258.5	NH ₂
NH ₂	117.2	201.2		186.3		25.9	86.4	161.6	181.4	NH ₂

Табл. I.2.4. Энергии донорно- акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$, полученные для кетонных форм β -дикетонов при анализе NBO, кДж/моль [55]

R1	$\text{lp2}(\text{O1}) \div \sigma^*(\text{C1-C})$	$\text{lp2}(\text{O1}) \div \sigma^*(\text{C1-R1})$	$\text{lp}(\text{R1}) \div \pi^*(\text{C1-O1})$	$\text{lp2}(\text{O2}) \div \sigma^*(\text{C2-C})$	$\text{lp2}(\text{O2}) \div \sigma^*(\text{C2-R2})$	$\text{lp}(\text{R2}) \div \pi^*(\text{C2-O2})$	R2
H	86.9	95.3		91.2	94.1		H
CH ₃	97.0	85.9		97.1	85.9		CH ₃
CF ₃	91.0	130.8		98.6	131.6		CF ₃
OCH ₃	93.0	138.0	207.2	85.1	139.6	209.8	OCH ₃
CH ₃	99.2	85.1		84.6	136.1	203.2	OCH ₃
CH ₃	86.1	85.8		92.9	99.8	224.3	NH ₂
NH ₂	80.6	102.5	238.9	94.2	99.5	135.6	NH ₂

Авторами [55] исследовано перераспределение электронной плотности в исследуемых молекулах в результате донорно-акцепторного взаимодействия между заполненными натуральными орбиталями и формально незанятыми орбиталями, которое приводит к стабилизации системы. В табл. I.2.3, I.2.4 приведены значения энергий взаимодействия по типу «донор-акцептор» $E^{(2)}$, полученные ими при NBO-анализе с использованием теории возмущений второго порядка. Авторы [55] отмечают, что для енольных форм β -дикетонных наибольшие значения $E^{(2)}$ соответствуют взаимодействию между орбиталями $\pi(\text{C1-C})$ и $\pi^*(\text{C2-O2})$ и между неподеленной электронной парой на атоме кислорода O1 ($\text{lp2}(\text{O1})$) и $\pi^*(\text{C1-C})$. Наличие т.н. гиперсопряжения между неподеленной парой атома кислорода O2 ($\text{lp2}(\text{O2})$) и разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(\text{O1-H1})$ приводит к образованию сильной внутримолекулярной водородной связи (см. табл. I.2.3). Для заместителей группы II характерно наличие очень сильного взаимодействия неподеленной электронной парой на атоме, непосредственно связанном с C1 или C2 ($\text{lp2}(\text{R})$) и разрыхляющей орбиталью $\pi^*(\text{C-O})$ (см. табл. I.2.4). Авторы [55] отмечают, что такое сопряжение возможно лишь при наличии двойной связи C=O со стороны заместителя. Наличие двух таких сильных взаимодействий (в случае, когда R1 и R2 принадлежат ко II группе заместителей) приводит к стабилизации кетонной формы.

I.3. β - дикетоны с фенильными заместителями

В ряде исследований [60,61] делается вывод о том, что присутствие бензольных колец в качестве заместителей в β – положении стабилизирует енольную форму. То есть относительное содержание енола растет в ряду соединений ацетилацетон (AcAc), бензоилацетон ($\text{R1}=\text{CH}_3$, $\text{R2}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R3}=\text{H}$, BA), дибензоилметан ($\text{R1}=\text{R2}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R3}=\text{H}$, DBM). Исследования таутомерных свойств β – дикетонных методом ЯМР [6, 35, 62, 63, 64] показали, что в жидкой фазе енольные формы AcAc, BA и DBM доминируют (см. табл. I.1). Интересно отметить, что объяснение причин особой

стабилизации енольной формы DBM и BA по сравнению с AcAc различными авторами отличаются. Burdett [6] предположил, что стабилизация енольного кольца в случае DBM и BA является результатом индуктивного эффекта бензольных колец, в то же время Emsley [2] предполагает наличие особых стерических эффектов в данных случаях. Другое объяснение стабильности енольных форм BA и DBM дано Allen и Dwek [62]. По их мнению, благодаря электроотрицательным свойствам фенильные группы частично оттягивают на себя электронную плотность от енольного кольца, что приводит к увеличению содержания енола.

Авторами [65] для ряда β -дикетонных методом жидкостной хроматографии определены константы равновесия ($K = [\text{енол}]/[\text{кетон}]$) в различных растворителях (табл. I.3.1)). Можно отметить, что относительное содержание енола несколько выше в неполярных растворителях. Кроме того, существенную роль играет концентрация раствора. Обычно уменьшение концентрации β -дикетона приводит к увеличению доли енольного таутомера.

Таблица I.3.1. Константы равновесия и содержание енольной формы в смеси по данным метода жидкостной хроматографии [65]

Растворитель	Ацетилацетон				Бензоилацетон				Дибензоилметан			
	0.01м		0.1м		0.01м		0.1м		0.01м		0.1м	
	% енол	К	% енол	К	% енол	К	% енол	К	% енол	К	% енол	К
Гексан	48	0.92	31	0.45	71	2.45	68	2.13	98	49	-	-
Тетрахлорметан	23	0.3	24	0.32	41	0.69	73	2.70	44	0.78	46	0.85
Диэтиловый эфир	18	0.22	9.1	0.10	34	0.52	34	0.52	30	0.43	58	1.38
Хлороформ	6.0	0.06	5.3	0.06	14	0.16	36	0.56	24	0.32	23	0.3
Дихлорметан	4.1	0.04	2.6	0.03	11	0.12	12	0.14	23	0.3	21	0.27
Вода	0.34	0.01	0.34	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-

M. Bassetti [35] исследовал кето-енольное равновесие на примере нескольких β -дикетонных в зависимости от температуры в растворе ДМСО:

Соединение	Содержание енола, %		
	21°C	40°C	60°C
Ацетилацетон	59.8	55.7	51.1
Бензоилацетон	80.4	77.1	74.1
Дибензоилметан	93.7	91.5	87.8

Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов ВА и DBM были измерены в гептане, в ацетонитриле, и в этаноле при комнатной температуре [66]. Анализ спектров показывает, что ВА во всех растворителях существует в енольной форме. Кроме того, авторы [66] делают вывод о наличии сильного π -электронного взаимодействия между енольным и фенильным кольцами.

При проведении спектрофотометрических исследований таутомерных свойств ВА в водном растворе (с ионной силой 0,1М) при 25°C определена константа енолизации $K=[\text{енол}]/[\text{кетон}]=0.72$, что свидетельствует о примерно равном содержании кетонной и енольной форм ВА в водном растворе [67]. В случае же DBM величина $K=[\text{енол}]/[\text{кетон}]=6$, измеренная в тех же условиях, показывает, что енольная форма DBM является доминирующей даже в водном растворе [67].

В работе D. J. Sardella и др. [64] изучено кето-енольное равновесие для ряда замещенных бензоилацетона. Анализ таутомерных свойств этих соединений привел авторов [64] к выводу, что енол является доминирующей формой в жидкой фазе для всех изученных соединений, содержание *cis*-енольной формы составляет от 75% до 98% в зависимости от природы заместителей. Причем, содержание енольной формы, в которой связь О-Н расположена со стороны метильной группы («енол 1»), составляет около 5-10% от общего содержания енольного таутомера [64]. Согласно данным [64] для раствора бензоилацетона в дейтерированном хлороформе доля енола составляет 90.2-90.8% в зависимости от концентрации. Интересно отметить, что при анализе спектров ЯМР (^1H) и (^{13}C) Н. Matsuzawa и др. [68] обнаружили в растворе хлороформа наличие только енольной формы бензоилацетона. Сигналы, отвечающие за наличие кетонной формой отсутствуют.

Авторами [68] исследован процесс перехода одной енольной формы ВА в другую при изменении температуры в диапазоне $-43.5 \div 27.5^\circ\text{C}$. Полученные на основании ЯМР-данных константы равновесия свидетельствуют о смещении равновесия в сторону «енола 2», в котором

связь О-Н расположена со стороны фенильной группы [68]. При изучении ^{17}O -ЯМР спектров авторы [69] заключают, что содержание формы «енол 2», в которой связь О-Н расположена со стороны фенильной группы, составляет 59% (константа равновесия $K=[\text{енол}2]/[\text{енол}1]=1.44$).

Одной из обсуждаемых структурных проблем для всех β -дикетонов является вопрос о природе внутримолекулярной водородной связи в енольных формах. Chan и др. [70] предположили, что существует равновесие между "несимметричной" C_s и "симметричной" C_{2v} енольными формами ВА. С другой стороны, на основании ЯМР исследований, авторами [71] установлено, что для ВА, также как и для АсАс и DBM, переносу протона в енольном кольце отвечает потенциальная кривая с двумя минимумами, отвечающими двум возможным енольным формам, идентичным в случае АсАс и DBM. Авторы ряда работ [72,60,73] делают попытку оценить силу внутримолекулярной водородной связи в β -дикетонах на основании анализа спектроскопических данных. Так, величины частот $\nu(\text{O-H})$, зарегистрированных для растворов в CCl_4 составили: 2800 см^{-1} для АсАс и 2650 см^{-1} для DBM и ВА [73]. На основании чего авторы [73] делают вывод об увеличении силы внутримолекулярной водородной связи при замещении метильной группы на фенильную.

Проведенный анализ распределения электронной плотности в рамках схемы NBO позволил авторам [60,61] сделать вывод о несколько более сильной внутримолекулярной водородной связи в енольном кольце в DBM и ВА по сравнению с АсАс. Интересно, что, в отличие от мнения авторов [62], Таууагi и др. [60,61] делают вывод, что за счет сопряжения с π -системой бензольных колец, электронная плотность в енольном фрагменте возрастает, за счет чего увеличивается и сила водородной связи. Однако, авторами [74] показано, что полученное при анализе NBO значение суммарного заряда в енольном фрагменте DBM (-0.264) достаточно близко к величине, полученной на том же уровне теории для ацетилацетона (-0.257). Следовательно, вывод авторов [61] о дополнительном электронодонорном

влиянии фенильных групп на енольный фрагмент по сравнению с метильными не подтверждается.

Известно несколько исследований структуры кристаллов ВА [75,76,77]. Во всех случаях установлено, что молекулы ВА в кристалле существуют в виде енольных таутомеров. Однако, авторами этих работ высказывались различные мнения относительно положения енольного атома водорода. Так, автором [75] установлено, что енольный атом водорода локализован вблизи атома кислорода со стороны фенильной группы (конформация *енол 2*). В работах [76,77], напротив, установлено почти симметричное расположение атома водорода между двумя кислородами енольного кольца. Причем, авторы [76] предполагают, что такое положение атома водорода в енольном кольце стабилизируется как ковалентной, так и электростатической составляющей связи со стороны каждого кислорода. Некоторые отличия в кристаллических структурах ВА наблюдаются и в величинах торсионных углов, описывающих взаимное расположение енольного фрагмента и фенильного кольца. Эти отличия вызваны, вероятно, различными формами кристаллической упаковки в разных модификациях ВА.

I.4. Кето-енольное равновесие в α -замещенных ацетилацетона

В отличие от β -замещенных, таутомерные и конформационные свойства α -замещенных β -дикетонов гораздо менее изучены.

Одним из наиболее простых α -замещенных ацетилацетона, α -АсАс, $\text{CH}_3\text{-C(O)-CHX-C(O)-CH}_3$, является α -метил-ацетилацетон, α -Ме-АсАс, ($\text{X}=\text{CH}_3$). Многочисленные ЯМР – исследования [6,15,16,78,35,79,62] показывают, что кето-енольное равновесие в случае α -Ме-АсАс в жидкой фазе смещено в сторону кетона (см. табл. I.1). Анализ ИК – спектров α -Ме-АсАс и АсАс в различных растворителях также свидетельствует об уменьшении содержания енола при метилировании ацетилацетона в α – положении [78]. М. Tanaka и его соавторы [79] полагают, что содержание *цис* – енола уменьшается с увеличением объема заместителей в α – положении. При отсутствии же

стерических затруднений, *цис* – енольный таутомер стабилизируется внутримолекулярной водородной связью [79]. J. Burdett и M. Rogers [6, 80] заключают, что в случае α -Me-AcAc присутствует как стерический, так и индуктивный эффект заместителя. По их мнению [6], в результате комбинации стерических и индуктивных эффектов, перераспределение электронной плотности при замене атома водорода на алкильные группы в α -положении должно приводить к уменьшению содержания енольной формы в таутомерной смеси. При интерпретации фотоэлектронных спектров, полученных при разных температурах [25] для нескольких β -дикетонных определены константы равновесия $K_{\text{кетон} \leftrightarrow \text{енол}}$ в газовой фазе и, соответственно, относительное содержание таутомерных форм в зависимости от температуры. Так, для α -Me-AcAc содержание енола составляет 51% при 28°C и 41% при 114°C, а для AcAc – 73% при 25°C и 60% при 100°C [25]. С другой стороны, квантово – химические расчеты методом DFT (B3LYP) [82] показали, что енольный таутомер α -Me-AcAc является более устойчивым, чем кетонный (энтальпия $\Delta H_{\text{енол} \rightarrow \text{кетон}} = 18.8$ кДж/моль). На основании интерпретации ESP – спектров в матрице фреона авторы [83] делают вывод о доминировании енольной формы α -Me-AcAc. А данные ИК– и ЯМР – спектров [83] показывают что, оба таутомера α -Me-AcAc в жидкой фазе содержатся примерно в равных количествах.

Таутомерные свойства некоторых α -AcAc ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{CN}, \text{C}_2\text{H}_5$) были исследованы различными физико-химическими методами. Полученные авторами [84] константы кето-енольного равновесия в водном растворе при 25°C $K_T = [\text{енол}]/[\text{кетон}] = 3.61$ для α -Me-AcAc, 0.91 для α -Et-AcAc ($X = \text{C}_2\text{H}_5$) подтверждают вывод, сделанный авторами [6], что присутствие алкильных групп в α -положении приводит к значительному уменьшению относительного содержания енольной формы. Сделанный вывод подтверждается также результатами анализа ЯМР-спектров α -Et-AcAc [16] (см. табл. I.1).

Анализируя влияние растворителей на кето-енольное равновесие α -замещенных АсАс, авторы [16] заключают, что в зависимости от типа межмолекулярных взаимодействий между β -дикетоном и растворителем может стабилизироваться либо енольная форма, имеющая внутримолекулярную водородную связь, либо кетон, способный образовывать межмолекулярные водородные связи с протонами растворителя. Более подробно результаты исследований представлены в работе J. Emsley [78].

Таблица I.4. Енольное содержание α -АсАс в различных растворителях

Растворитель	Енол, % [78]		
	АсАс	α -Ме-АсАс	α -Et-АсАс
CCl ₄	94.6 \pm 0.3	50.7 \pm 0.5	46.7 \pm 1.7
EtOH	74.4 \pm 0.9	50.3 \pm 4.3 ^{a)}	-
C ₆ H ₆	-	45.0 \pm 0.8	42.6 \pm 3.3
ДМСО	57.4 \pm 0.7	18.0 \pm 0.1	20.3 \pm 1.2
H ₂ O	12.9 \pm 0.4	3.1 \pm 0.3	-

^{a)} Данный получен методом ИК - спектроскопии

На основании анализа данных методов ИК- и ЯМР-спектроскопии для ряда АсАс, α -Ме-АсАс и α -Et-АсАс авторы [78] показывают, что содержание енольной формы увеличивается с уменьшением концентрации растворителя, являющегося слабым полярным, и наоборот, падает при уменьшении концентрации растворителя, обладающего сильным полярным свойством. Авторы [78] делают вывод, что в полярных растворителях кето-енольное равновесие должно смещаться в сторону кетонной формы (см. табл. I.4).

Авторами ряда работ [6,14,16,79] на основании анализа ЯМР-спектров отмечается, что введение атома Cl в α -положение АсАс приводит к увеличению содержания енола. Таутомерные свойства и структура свободной молекулы α -Cl-АсАс изучены электронографическим методом и посредством квантово-химических расчетов [85,86]. Согласно электронографическим данным, в газовой фазе при 269(8)К α -Cl-АсАс на 100(2)% существует в виде енола [85]. Данный вывод подтверждается

результатами квантово-химических расчетов: относительная свободная энергия Гиббса $\Delta G^{\circ}_{298} = G^{\circ}_{298(\text{кетон})} - G^{\circ}_{298(\text{енол})}$ составляет ~ 22.6 (кДж/моль) (вариант B3LYP/сс-pVTZ), что свидетельствует о подавляющем преобладании енольной формы при температуре 298K [85]. С другой стороны, авторами [86] методом B3LYP с базисами 6-31G** и 6-31++G** рассчитана величина энергии водородной связи α -Cl-АсАс как разница полных энергий *цис* - и *транс* - енольных форм. Она оказалась ниже энергии водородной связи в АсАс на 2.3 кДж/моль. Однако авторы [86], на основании анализа колебательных спектров, делают вывод, что внутримолекулярная водородная связь в α -Cl-АсАс является более прочной по сравнению с АсАс. Этот вывод они подтверждают квантово-химическими расчетами (анализ в рамках схемы NBO) [86].

Следуя за Burdett [6], авторы [87] заключают, что в присутствии α -заместителей, обладающих электроноакцепторным характером, таких как Cl, кето-енольное равновесие смещается в сторону енольной формы, в случае же α -заместителей, обладающих электронодонорным характером, как CH₃, кето-енольное равновесие, наоборот, должно смещаться в сторону кетона. Интересно отметить, что, согласно результатам ЯМР исследований [6,87,42], введение атома брома в α -положение, в отличие от хлорирования, приводит к уменьшению содержания енола (46% в чистой жидкости [6]). Burdett [6] предполагает, что увеличение содержания енольного таутомера в случае α -Cl-АсАс является результатом электроноакцепторного характера атома Cl, а уменьшение содержания в случае α -Br-АсАс происходит за счет наличия сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между атомом Br и протонами метильной групп, хотя Br также обладает электроноакцепторными свойствами, но в меньшей степени по сравнению с Cl.

Для α -циано-АсАс (R=CN) установлено существование лишь енольной формы [88,89] в чистой жидкости и в растворе CHCl₃ [88]. Данный вывод подтверждается результатами квантово-химических расчетов [90].

ГЛАВА II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ЭЛЕМЕНТЫ МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной главе представлено краткое описание аппаратуры и методики обработки результатов, полученных при проведении синхронных электронографических/масс-спектрометрических экспериментов для определения таутомерного состава паров и структуры изучаемых молекул, а также некоторые детали квантово-химических расчетов.

II.1. Метод газовой электронографии

II.1.1. Комплекс аппаратуры «электронограф-масс-спектрометр»

Для изучения строения молекул в настоящее время используются различные экспериментальные методы, в том числе - дифракционные, включая электронографию - один из самых эффективных методов определения геометрии свободных молекул.

Исследование паров AsAs , $\alpha\text{-Me-AsAs}$, BA , DPM в настоящей работе проводилось на комплексе ЭМР-100/АПДМ-1, созданном в лаборатории молекулярных параметров ИГХТУ [91,92,93,94] и позволяющем осуществлять синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Этот комбинированный прибор позволяет работать в одном из трех режимов:

- независимый электронографический эксперимент;
- независимый масс-спектрометрический эксперимент (в т.ч. и «термодинамический»);
- синхронный ЭГ/МС эксперимент.

В нашем случае использовался третий вариант режима.

Проведение синхронного ЭГ/МС эксперимента позволяет осуществить контроль качественного и количественного состава газовой фазы над исследуемым веществом для обеспечения оптимальных условий съемки электронограмм. Это включает в себя возможность контролировать появление в рассеивающем объеме различного рода примесей, наблюдать за

интенсивностью ионных токов и судить о стабильности концентрации частиц, а главное, выходить на условия существования заданного состава исследуемых паров.

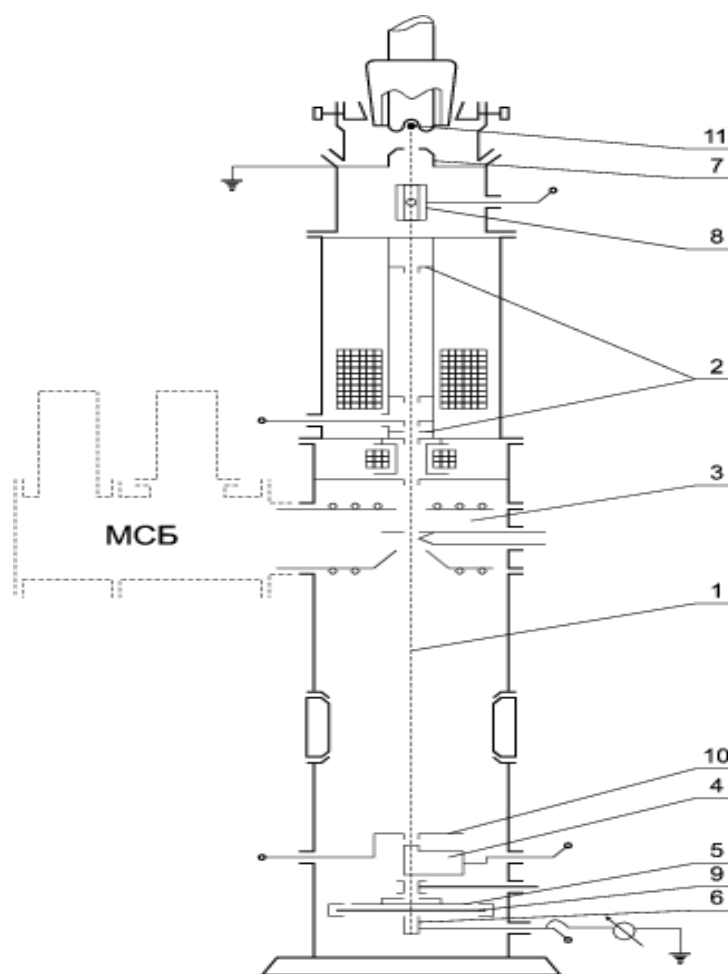


Рис. П.1.1.1. Схема колонны модернизированного электронографа ЭМР-100. 1-электронный луч, 2-диафрагмы, 3-испаритель, 4-ловушка нерассеянных электронов, 5- сектор, 6-цилиндр Фарадея, 7-анод, 8-затвор для электронного луча, 9-фотопластинка, 10-люминесцентный экран, 11-катод.

Схема модернизированного электронографа представлена на рисунке П.1.1.1. Для формирования электронного луча 1 конусной формы служит набор диафрагм 2. Диаметр луча в области дифракции равен ~ 1.0 мм при верхнем положении испарителя 3 и 0.6 мм при нижнем положении. Для улавливания электронов, не подвергшихся рассеянию, и измерения тока применяется ловушка 4. При юстировке луча в центре сектора 5 используется цилиндр Фарадея 6 с нанесенным на внутреннюю поверхность

люминофором. Для прерывания электронного луча и постановки центра дифракционной картины без изменения тока луча ниже анода 7 помещен алюминиевый цилиндр 8 с двумя взаимно перпендикулярными каналами, один из которых закрыт несколькими слоями медной электролитической сетки. Рассеянные струей пара электроны регистрируются фотопластинкой 9, которая подается из фотомагазина. Наблюдения дифракционной картинки осуществляются при помощи подвижного люминесцентного экрана 10.

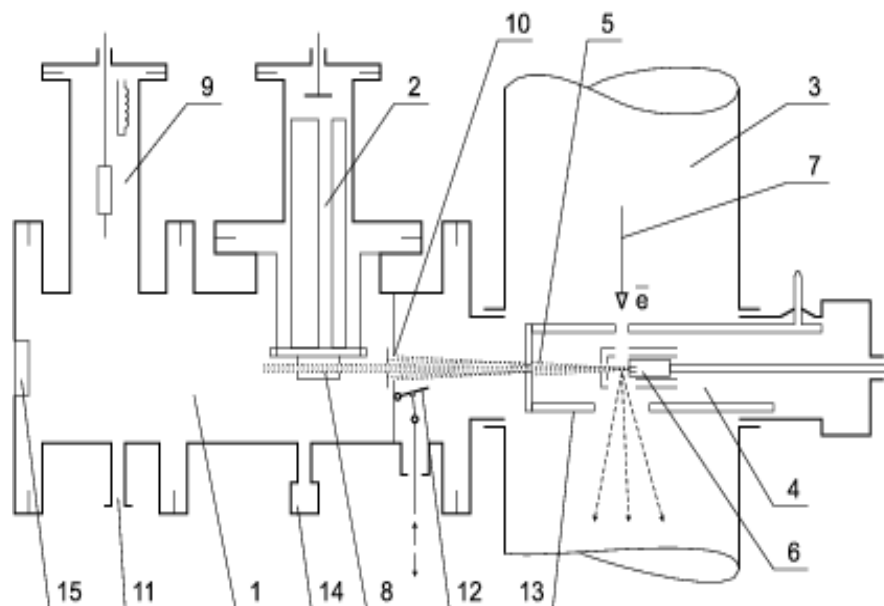


Рис. II.1.1.2 Схема комплекса «электроннограф – масс-спектрометр» для выполнения синхронных электронографических и масс-спектрометрических экспериментов.

1-масс-спектральный блок, 2-монополярный датчик масс-спектрометра АПДМ-1, 3-дифракционная камера электроннографа ЭМР-100, 4-испаритель-реактор, 5-молекулярный пучок, 6-ампула, 7-пучок быстрых электронов, 8-ионизационная камера, 9-орбитронный ионно-геттерный насос, 10- отверстие 9 мм, 11-штуцер форвакуумной откачки, 12-шибер, 13-ловушка, 14-датчик ПМИ-2, 15-стекло.

На рисунке II.1.1.2 представлена схема комплекса ЭМР-100/АПДМ-1, которая иллюстрирует синхронный электронографический и масс-спектрометрический эксперимент. Масс-спектрометрический блок 1, основным узлом которого является монополярный датчик 2, соединяется с колонной 3 электроннографа ЭМР-100 через технологическое окно, расположенное напротив испарителя 4. Молекулярный пучок 5 исследуемого вещества, истекающий из ампулы 6 испарителя, пересекается с пучком

быстрых электронов 7, которые после рассеяния регистрируются в виде дифракционной картины. Затем молекулярный пучок попадает в ионизационную камеру 8 датчика 2. Масс – спектрометрический блок снабжен собственной системой обеспечения высокого вакуума. Насос 9 создает рабочий вакуум в блоке $(1 \div 6) \cdot 10^{-7}$ Торр. Смотровое окно 15 позволяет измерять положение сопла эффузионной ячейки [93].

Созданный комплекс ЭМР-100/АПДМ-1 предназначен для съемки электронограмм и масс – спектров паров при температурах $270 \div 1500$ К и давлении исследуемых веществ $10^{-2} \div 10$ Торр.

Для съемок электронограмм в настоящем исследовании использовались два расстояния "сопло ампулы - фотопластинка": 338 и 598 мм. Длина волны электронов определялась по дифракционной картине кристаллического стандарта ZnO, съемки которой проводились до и после получения электронограмм исследуемого вещества. Отношения величины межплоскостного расстояния к порядку отражения взяты из работы [95].

Определение положения сопла ампулы и кристаллического стандарта осуществлялось с помощью катетометра КМ-8 через смотровое окно. Различие между расстояниями "сопло ампулы - фотопластинка" и "кристаллический стандарт - фотопластинка" не превышало 0.2 мм при съемках каждой серии электронограмм.

Во всех экспериментах для охлаждения ловушки испарителя-реактора использовался жидкий азот.

Измерение температуры ампул осуществлялось с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР-5/20, прокалброванных по температурам плавления Sn, Al и Ag (воспроизводимость справочных значений составляла $1 \div 3$ К).

Особые условия экспериментов будут описаны отдельно в каждой главе.

II.1.2. Первичная обработка электронографических данных

Электронограммы исследуемых веществ и кристаллического стандарта были отфотометрированы с помощью автоматического микроденситометра MD-100 [96]. Автоматическая система фотометрирования [96] включает модернизированный микрофотометр MD-100 производства *Carl Zeiss Jena*, дополненный двумя шаговыми двигателями для перемещения стола по двум осям - x и y , АЦП, интерфейсную схему и блок питания шаговых двигателей. Для электронограмм сканировалась прямоугольная область 10×130 мм², расположенная по диагонали фотопластинки (33 равноотстоящих линии с шагом вдоль линии 0.1 мм). Электронограммы кристаллического стандарта сканировались вдоль диагонали с шагом 0,0125 мм.

Теоретические аспекты метода газовой электронографии подробно рассмотрены в литературе [97,98]. Поэтому ниже приведено лишь краткое описание методик, использованных при обработке электронографических данных, необходимое для облегчения восприятия числового материала.

Полная интенсивность рассеяния электронов записывается следующим образом:

$$I_{\text{полн}}(s) = I_{\text{ам}}(s) + I_{\text{мол}}(s) \quad (\text{II.1.2.1})$$

$I_{\text{ам}}(s)$ - интенсивность атомного рассеяния,

$$I_{\text{ам}}(s) = \frac{I_0}{R^2} \left[|f(s)|^2 + \frac{4S(s)}{a_0^2 s^4} \right] \quad (\text{II.1.2.2})$$

$I_{\text{мол}}(s)$ - интенсивность молекулярного рассеяния,

$$I_{\text{мол}}(s) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i \neq j}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \int_0^\infty P_{ij}(r) \frac{\sin(rs)}{sr} dr \quad (\text{II.1.2.3})$$

I_0 - интенсивность падающего пучка электронов,

R - расстояние от точки рассеяния до точки регистрации,

$S(s)$ - функция неупругого рассеяния,

$f_i(s) = |f_i(s)| \cdot e^{i\eta_i(s)}$ - комплексная амплитуда рассеяния для i -го атома,

$|f_i(s)|$ - амплитуда упругого рассеяния,

$|\eta_i(s)|$ - фаза упругого рассеяния,

a_0 - радиус Бора,

N - число атомов в молекуле,

$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$, λ - длина волны электронов, θ - угол рассеяния

$P_{ij}(r)dr$ - представляет собой вероятность пребывания атомной пары ij на расстоянии, лежащем в интервале между r и $r+dr$

Помимо интенсивностей атомного и молекулярного рассеяния, экспериментальные кривые интенсивности содержат вклад, определяемый особенностями аппаратуры и известный как функция постороннего рассеяния $I_{nocm}(s)$, который не является периодическим. Поскольку интенсивность атомного рассеяния не несёт информации о геометрическом строении молекулы [99], на практике при выделении молекулярной составляющей интенсивности рассеяния интенсивность атомного рассеяния и интенсивность постороннего рассеяния объединяют в функцию фона:

$$I(s) = I_{mol}(s) + G(s), \quad (II.1.2.4)$$

$$G(s) = I_{am}(s) + I_{nocm}(s) \quad (II.1.2.5)$$

Функция фона $G(s)$ определяется эмпирически графическим способом. При этом плавная линия, проведенная посередине осцилляций функции $I(s)$, является хорошим приближением к функции $G(s)$. Форма «линии фона» не зависит от структуры исследуемой молекулы и отражает только рассеивающую способность атомов в данной молекуле, а также некоторые особенности экспериментальной установки.

Традиционно в газовой электронографии используют функцию приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$

$$sM^{теор}(s) = s \cdot \frac{I_{mol}(s)}{I_{am}(s)} = \frac{I_0}{I_{am} R^2} \sum_{i \neq j}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \int_0^\infty \frac{P_{ij}(r)}{r} \sin sr dr \quad (II.1.2.6)$$

Так как $I_{\text{мол}}(s)$ является быстро затухающей функцией, то при обработке электронографических данных используют затухающую медленнее приведённую молекулярную составляющую интенсивности рассеяния [97,98]. Экспериментальная функция приведенной молекулярной составляющей интенсивности рассеяния рассчитывается как:

$$sM^{\text{эксн}}(s) = \left[\frac{I^{\text{эксн}}(s)}{G(s)} - 1 \right] \cdot s \quad (\text{II.1.2.7})$$

где $G(s)$ – экспериментальная линия фона
или как:

$$sM^{\text{эксн}}(s) = \left[\frac{I^{\text{эксн}}(s) - G(s)}{g(s)} \right] \cdot s \quad (\text{II.1.2.8})$$

где $g(s)$ – функция рассеяния для одного из термов молекулы.

С помощью Фурье-преобразования функции $sM(s)$ можно получить функцию радиального распределения $f(r)$:

$$f(r) = \int_0^{s_{\text{max}}} sM(s) \exp(-bs^2) \sin(sr) ds, \quad (\text{II.1.2.9})$$

где b – коэффициент затухания (искусственный температурный фактор).

Положение пиков на кривой радиального распределения соответствуют межъядерным расстояниям, их полуширина определяется среднеквадратичными амплитудами колебаний и коэффициентом затухания b , а их высота прямо пропорционально зависит от количества эквивалентных расстояний и зарядов ядер и обратно пропорционально – от межъядерного расстояния. Таким образом, функция радиального распределения является наглядным представлением результатов дифракционного эксперимента.

II.1.3. Структурный анализ

В основе структурного анализа лежит сопоставление экспериментальной $sM_{\text{эксн}}(s)$ и теоретической функций $sM_{\text{теор}}(s)$ приведенной составляющей интенсивности рассеяния. Методы расчета функции плотности

вероятности $P_{ij}(r)$ основаны на рассмотрении колебаний в гармоническом и ангармоническом приближениях.

Для пары атомов, совершающих малые гармонические колебания, принято представлять $P_{ij}(r)$ в виде гауссовой функции:

$$P_{ij}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l_{ij}} \exp\left[-\frac{(r-r_e)^2}{2l_{ij}^2}\right] \quad (\text{II.1.3.1})$$

где l_{ij} – амплитуда колебаний,

r_e – равновесное межъядерное расстояние.

Тогда, уравнение (II.1.2.3) для интенсивности молекулярного рассеяния может быть записано в виде:

$$I_{\text{мол}}^{\text{теор}}(s) = \frac{I_0}{R^2} \sum_{i \neq j}^M |f_i(s)| |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \exp\left(-\frac{s^2 l_{ij}^2}{2}\right) \frac{\sin s(r_a - ks^2)}{r_e} \quad (\text{II.1.3.2})$$

r_a – межъядерное расстояние, а k – постоянная асимметрии, связанная с постоянной ангармоничности колебаний a_3 по формуле

$$k = \frac{1}{6} a_3 l^4.$$

На практике более удобным функционалом для минимизации является фактор рассогласования, или R-фактор [97,98]:

$$R_f = \left\{ \frac{\sum_i^n \omega_i [s_i M^{\text{эксн}}(s_i) - k_M s_i M^{\text{теор}}(s_i)]^2}{\sum_i^n \omega_i [s_i M^{\text{эксн}}(s_i)]^2} \right\}^{1/2} \quad (\text{II.1.3.3})$$

где ω_i – значение весовой функции в точке s_i , k_M – масштабный множитель.

При уточнении структурных параметров молекулы проводится варьирование величин межъядерных расстояний и амплитуд колебаний до тех пор, пока не будет достигнуто наилучшее согласие теоретической и экспериментальной кривых $sM(s)$, т.е. наименьшего значения R_f .

Определяемое из электронографических данных расстояние r_g имеет смысл межъядерного расстояния, усредненного по всем заселенным при температуре эксперимента вращательным, колебательным и электронным состояниям, и связано с параметром r_a в уравнении (II.1.3.2) для функции

$$sM(s) \text{ соотношением: } r_g = r_a + \frac{l^2}{r} \quad (\text{II.1.3.4})$$

Пикам на экспериментальной кривой радиального распределения соответствуют r_a -параметры. Следовательно, они не зависят от приближений, вводимых при обработке экспериментальных данных, и являются наблюдаемыми. Часто величина r_a для пары связанных атомов отличается от r_g в пределах 0.01 Å поскольку поправка l^2/r при низких температурах для молекул, не имеющих низких частот колебаний, обычно мала. Так как r_g – параметры являются температурно-зависимыми и геометрически несогласованными вследствие проявления молекулярных колебаний, описание геометрии молекул при ограниченном числе варьируемых параметров выполняется в терминах r_a или r_{hl} . В этом случае структурные характеристики имеют смысл равновесных в гармоническом приближении.

В настоящей работе описание геометрических параметров молекул выполнялось в рамках r_{hl} – структуры.

$$r_{hl} - r_a = \frac{l^2}{r} - \delta_{hl} \quad (\text{II.1.3.5})$$

где "колебательная поправка" δ_{hl} учитывает нелинейные кинематические эффекты в первом приближении теории возмущений [100,101,102].

Полные погрешности в структурных параметрах в данной работе рассчитывались по следующим формулам:

- для межъядерных расстояний:

$$\sigma = \sqrt{(2.5\sigma_{МНК})^2 + \sigma_{масш}^2}, \text{ где } \sigma_{масш} = 0.002r_a; \quad (\text{II.1.3.6})$$

- для амплитуд колебаний и углов в качестве полной погрешности принималась величина $3\sigma_{МНК}$.

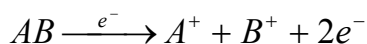
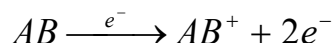
II.2. Масс-спектрометрия

Метод ионизации потоком электронов

Масс-спектрометрия - один из наиболее мощных и эффективных методов исследования химического строения молекул, анализа состава пара и термодинамических характеристик веществ. В основе масс-спектрометрического метода лежит определение отношения массы к заряду ионов, образующихся в результате ионизации исследуемой пробы. Из этого определения масс-спектрометрического метода следует, что изучаемое вещество должно быть сначала переведено из нейтрального состояния в ионизированную форму. Для этого служит ионный источник, в котором нейтральные молекулы ионизируются под действием различных факторов. Самым распространенным в масс-спектрометрии методом ионизации газообразных веществ является в настоящее время метод электронного удара или, иначе, ионизация электронами [97]. Метод ионизации электронным ударом обладает высокой чувствительностью и позволяет исследовать газообразные образцы, содержащие 10^5 - 10^7 молекул.

Молекулы в газовой фазе бомбардируются пучком электронов, эмиттируемых нагретым до высокой температуры катодом и ускоренных до заданной энергии разностью потенциалов между анодом и катодом. Энергия ионизирующих электронов должна превышать энергию ионизации молекулы (~ 10 эВ). Обычно используют электроны с энергией 50-100 эВ, так как для этого интервала энергий вероятность ионизации многих молекул разных классов соединений имеет максимальное значение. При низких энергиях электронов, близких к потенциалу ионизации молекулы, масс-спектр содержит в основном молекулярный ион. Увеличение энергии электронов приводит к диссоциативной ионизации и к относительному уменьшению выхода молекулярных ионов.

При бомбардировке потоком электронов образуются молекулярные и осколочные ионы, заряженные как положительно, так и отрицательно [97]:



В классической масс-спектрометрии используется преимущественно положительные ионы, так как вероятность их появления при ионизации ($\sim 10^{-4}$) больше, отрицательные же ионы при ионизации электронным ударом образуются в меньшем количестве ($\sim 10^{-7}$). Масс-спектр отрицательных ионов много беднее, чем положительных, но может дать важную информацию о молекулах.

Интенсивность двухзарядных ионов в масс-спектре, как правило, значительно ниже, чем однозарядных ионов. Однако, к примеру, для ароматических соединений образование двухзарядных ионов представляет довольно частое явление.

На рис. II.2.1 приведена схема ионного источника. Газообразные и легколетучие вещества поступают в источник из системы напуска. Труднолетучие и термически неустойчивые вещества испаряют непосредственно в источнике и в виде молекулярного пучка направляют в ионизационную камеру. Положительные ионы, образовавшиеся в ионизационной камере, вытягиваются и ускоряются электрическим полем электродов, находящихся под напряжением 1 – 3 кВ. Давление в камере составляет $\sim 10^{-3}$ Па. Основной недостаток метода – неполная монохроматичность ионизирующих электронов, обуславливающая смещение и отклонение от линейной кривой $\sigma(V)$ в области потенциала ионизации или появления иона

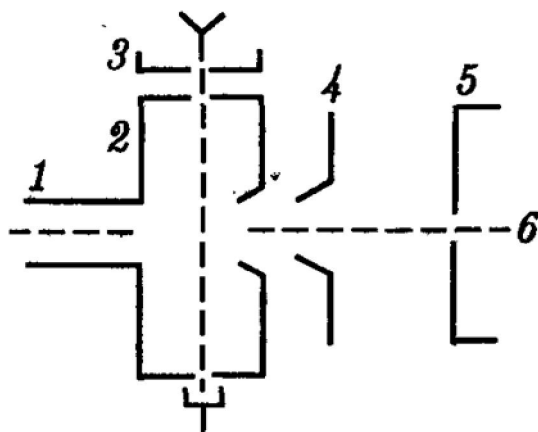


Рис. П.2.1. Принципиальная схема ионного источника:
1 - напускной канал; 2 – ионизационная камера; 3 – электронная пушка; 4 – вытягивающая; 5 – фокусирующая линзы; 6 – ионный пучок

П.3. Детали квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты в данной работе выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [103], а также программы PC GAMESS [104]. Основные использованные методы – Хартри-Фока (HF) и с учетом корреляции электронов по теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (MP2), а также расчеты в приближении DFT (гибридный функционал B3LYP [105,106,107]).

Подробный математический аппарат квантово-химических вычислений детально изложен в монографиях [108,109].

В расчетах для атомов H, Br, F, Cl, C, N, O, использовались следующие базисные наборы:

- 6-31G(d,p): базис 6-31G [110,111], дополненный поляризационными функциями [112],
- cc-pVTZ: корреляционно-согласованные валентно-трехэкспонентные базисы [113],
- aug-cc-pVTZ: корреляционно-согласованные валентно-трехэкспонентные базисы [113], дополненные диффузными функциями [113,114].

Для поиска возможных устойчивых конформаций было выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии в приближении B3LYP/6-31G(d,p). В случае кетонов торсионные углы C-C-C-O изменялись с шагом

20°. В случае енольных форм исследовалось вращение заместителей в β -положении относительно друг друга для AcAc, α -Me-AcAc, BA и DPM и вращение α -заместителей для α -замещенных ацетилацетона с шагом 10°. Для полученных кетонных и енольных форм затем выполнялась полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний в приближениях B3LYP и MP2 с различными базисами.

Для ряда исследованных соединений проводилось изучение распределения электронной плотности в молекуле с помощью анализа NBO с использованием программы NBO 5.0 [115], входящей в состав программного комплекса GAMESS [103]. Визуализация натуральных орбиталей выполнена с помощью программы ChemCraft [116].

Для AcAc, α -Me-AcAc, BA и DPM были выполнены расчеты изменения потенциальной энергии в зависимости от положения енольного атома водорода (перенос протона) в приближении B3LYP/6-31G(d,p).

II.3.1. Метод анализа электронной плотности в терминах натуральных орбиталей связей

Для анализа распределения полученной в результате проведенных квантово-химических расчетов электронной плотности в исследуемой системе удобно использовать метод анализа NBO [115,117]. NBO-анализ основан на методе, позволяющем оптимально преобразовать многоэлектронную волновую функцию в локализованную форму, соответствующую одноцентровым (орбитали неподеленных пар lp) и двухцентровым (валентные связывающие орбитали связей BD) элементам в электронных структурах Льюиса. Для большинства молекул волновые функции не могут быть полностью представлены единственной структурой Льюиса. Они могут быть представлены в виде заселенности нельюисовых орбиталей (валентные разрыхляющие орбитали связей BD^* или ридберговые орбитали RY^*).

Последовательности натуральных локализованных орбитальных наборов может быть представлена следующим образом [115]:

$$AO \Rightarrow NAO \Rightarrow NHO \Rightarrow NBO \Rightarrow NLMO \Rightarrow MO$$

АО - базисные атомные орбитали;

NAO – натуральные (естественные) атомные орбитали – это локализованные одноцентровые орбитали, которые можно определить как эффективные естественные орбитали атома в молекуле;

NHO – натуральные гибридные орбитали, представляющие линейную комбинацию NAO;

NLMO – натуральные локализованные МО. Каждая NLMO состоит из исходной льюисовской NBO вместе с делокализационной частью от нельюисовских NBO на соседних центрах, за счет которой заселенность дополняется до двух. NLMO в значительной степени отражают локализованную льюисовскую структуру химических связей;

МО – канонические молекулярные орбитали.

Все эти натуральные локализованные наборы являются полными и ортонормированными, пригодными для описания любых свойств молекулы.

Тогда, в соответствии с простейшей картиной связывающей орбитали, каждая связывающая NBO σ_{AB} может быть записана в терминах двух линейных комбинаций гибридных орбиталей (NHO) h_A , h_B , на атомах А и В, с соответствующими поляризационными коэффициентами c_A , c_B :

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B, \quad (\text{II.2.4.1})$$

Поляризационные коэффициенты при натуральных гибридных орбиталях позволяют определить тип связи. Если $c_A \gg c_B$ данная связь относится к полярной, причем больший вклад в образование связи дает натуральная гибридная орбиталь h_A , то есть атом А является донором электронной плотности.

Каждая валентная связывающая NBO должна образовывать пару с соответствующей валентной разрыхляющей NBO для полного охвата валентного пространства:

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B, \quad (\text{II.2.4.2})$$

Таким образом, "заполненные" (донор) NBO льюисового типа дополняются "пустыми" (акцептор) NBO нельюисового типа, которые формально незаполнены в идеализированной структуре Льюиса. Так как эти взаимодействия приводят к частичному перетеканию электронной плотности с локализованных NBO на пустые нельюисовы орбитали, то они называются "делокализационными" поправками к нулевому приближению структуры Льюиса.

Величины донорно-акцепторных взаимодействий $E^{(2)}$ могут быть оценены посредством теории возмущений второго порядка:

$$E(2) = E_{ij} = \frac{q_i [F(i, j)]^2}{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)}, \quad (\text{II.2.4.3})$$

где, q_i – заселенность донорной орбитали, $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ – диагональные элементы (энергии орбиталей) и $F(i, j)$ – недиагональный элемент матрицы Фока для NBO.

С помощью NBO-анализа можно определить энергию донорно-акцепторного взаимодействия, гибридизацию на атомах, натуральные заряды на атомах, порядки связей и многое другое.

ГЛАВА III. ТАУТОМЕРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ β -ЗАМЕЩЕННЫХ β -ДИКЕТОНОВ

III.1. Ацетилацетон

Как уже отмечалось выше (см. разд. I.1), ацетилацетон – один из самых широко изучаемых различными методами β -дикетон. Однако, несмотря на многочисленные экспериментальные и теоретические исследования, данные о таутомерных и конформационных свойствах АсАс выглядят противоречивыми. Так, четыре независимых электронографических исследования ацетилацетона привели к различным выводам как о кето-енольном составе газовой фазы, так и о структуре молекул (см. раздел I.1). Кроме того, результаты недавнего микроволнового исследования [32] интерпретированы авторами в рамках модели C_{2v} симметрии енольной формы АсАс, что не согласуется с результатами квантово-химических расчетов [31]. Имеющиеся в литературе противоречия о строении ацетилацетона подвигли нас на проведение нового электронографического исследования ацетилацетона при двух различных температурах паров. Кроме того, нами были выполнены квантово-химические расчеты для АсАс на различных уровнях теории.

III.1.1. Квантово-химические расчеты

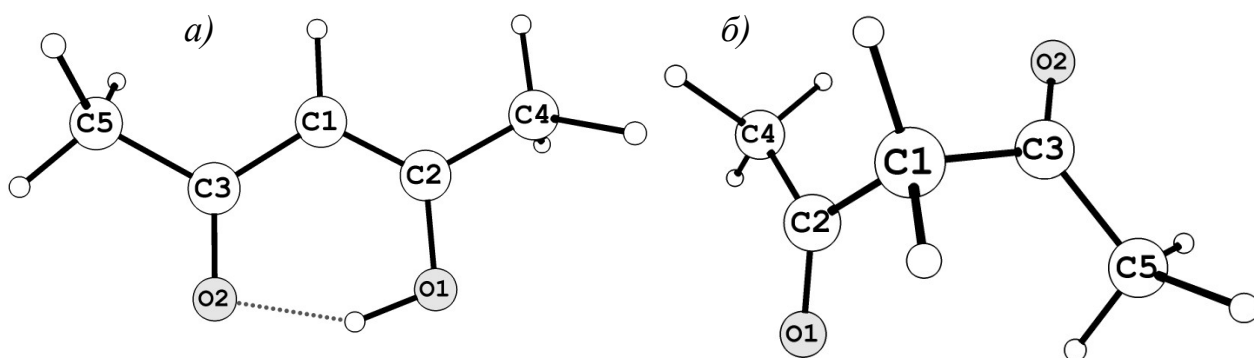


Рис. III.1.1. а) енольная и б) кетонная (*sc,sc*) формы ацетилацетона.

Определение стабильных кетонных и енольных форм АсАс выполнено с помощью сканирования поверхности потенциальной энергии при

изменении соответствующих торсионных углов с шагом 20° в приближении B3LYP/6-31G(d,p). Выполненные квантово-химические расчеты показывают наличие одного стабильного кетонного конформера (*sc,sc*) и одной енольной формы, в которой метильные группы в β -положениях расположены так, что связи С-Н, лежащие в плоскости енольного фрагмента, «заслоняют» двойную связь С-О или С-С соответственно (см. рис. III.1.1). Для этих таутомерных форм была проведена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний в различных теоретических приближениях. Термодинамические функции, необходимые для расчета мольной доли конформеров, рассчитаны в приближении "жесткий ротатор - гармонический осциллятор".

В табл. III.1.1. приведены величины торсионных углов устойчивых кетонной и енольной форм АсАс, величины относительных энергий таутомеров, $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}}$, и относительных свободных энергий Гиббса, $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{(кетон)}} - G^\circ_{\text{(енол)}}$, а также таутомерный состав при 298К и 671К, полученные из квантово-химических расчетов. Как видно из табл. III.1.1, значения относительных энергий ΔE , также относительных свободных энергий Гиббса ΔG в значительной степени зависят от выбранного теоретического приближения. В то время как расчеты методом B3LYP и в приближении MP2/сс-pVTZ предсказывают доминирование енольного таутомера при комнатной температуре и в перегретом паре, то расчеты методом MP2 с базисом (6-31G(d,p)) приводят к значению $\Delta G^\circ_{671} = 1.6$ кДж/моль, что соответствует почти равным концентрациям двух таутомеров при 671К.

Геометрические параметры енольной и кетонной форм, полученные в приближениях B3LYP/aug-сс-pVTZ и MP2/сс-pVTZ, приведены в табл. III.1.3.1, III.1.3.2, III.1.3.3, III.1.3.4 вместе с экспериментальными данными. Силовое поле, полученное в результате квантово-химических расчетов (B3LYP/aug-сс-pVTZ), было использовано для вычисления параллельных амплитуд колебаний ($l_{расч}$) и колебательных поправок $\Delta r = r_{hl} - r_a$ с помощью программы SHRINK [100,101,102]. Для енольной формы ацетилацетона в приближении B3LYP/6-31G(d,p) исследовано изменение потенциальной энергии при миграции енольного атома водорода между двумя кислородами.

Таблица III.1.1. Величины торсионных углов устойчивых кетонной и енольной форм АсАс, величины относительных энергий конформеров, $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}}$, и относительных свободных энергий Гиббса, $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{(кетон)}} - G^\circ_{\text{(енол)}}$, таутомерный состав при 298К и 671К, полученные в результате квантово-химических расчетов

	Енол	Кетон (<i>sc,sc</i>)
	B3LYP/6-31G(d,p)	
$\tau(\text{O1C2C1C3})^a$	0	89.1
$\tau(\text{O2C3C1C2})$	0	89.1
$\tau(\text{O1C2C4H3})$	180.0	-7.0
$\tau(\text{O2C3C5H6})$	0.0	-7.0
ΔE , (кДж/моль)	0	27.1
ΔG°_{298} , (кДж/моль)	0	23.7
ΔG°_{671} , (кДж/моль)	0	22.5
содержание (T = 298K), %	100	0
содержание (T = 671K), %	98.3	1.7
	B3LYP/aug-cc-pVTZ	
$\tau(\text{O1C2C1C3})^a$	0	88.1
$\tau(\text{O2C3C1C2})$	0	88.1
$\tau(\text{O1C2C4H3})$	180.0	-6.6
$\tau(\text{O2C3C5H6})$	-4.5	-6.6
ΔE , (кДж/моль)	0	26.1
ΔG°_{298} , (кДж/моль)	0	24.1
ΔG°_{671} , (кДж/моль)	0	20.4
содержание (T = 298K), %	100	0
содержание (T = 671K), %	97.5	2.5
	MP2/6-31G(d,p)	
$\tau(\text{O1C2C1C3})^a$	0	88.4
$\tau(\text{O2C3C1C2})$	0	88.4
$\tau(\text{O1C2C4H3})$	180.0	-7.0
$\tau(\text{O2C3C5H6})$	0.0	-7.0
ΔE (кДж/моль)	0	6.15
ΔG°_{298} , (кДж/моль)	0	3.5
ΔG°_{671} , (кДж/моль)	0	1.6
содержание (T = 298K), %	79.5	20.5
содержание (T = 671K), %	57.3	42.7
	MP2/cc-pVTZ	
$\tau(\text{O1C2C1C3})^a$	0	88.6
$\tau(\text{O2C3C1C2})$	0	88.6
$\tau(\text{O1C2C4H3})$	180.0	-7.6
$\tau(\text{O2C3C5H6})$	0.0	-7.6
ΔE , (кДж/моль)	0	20.3
ΔG°_{298} , (кДж/моль)	0	15.7
ΔG°_{671} , (кДж/моль)	0	15.4
содержание (T = 298K), %	99.9	0.1
содержание (T = 671K), %	94.3	5.7

^a нумерацию атомов см. на рис. III.1.1.

III.1.2. Экспериментальная часть

Перед проведением электронографического эксперимента для определения строения молекул АсАс и относительного содержания таутомерных форм при разных температурах было выполнено масс-спектрометрическое исследование перегретого пара АсАс, начиная с 20°C, вплоть до температуры полного разложения. Было установлено, что с ростом температуры соотношение интенсивностей ионных токов изменяется, увеличивается доля осколочных ионов, возникающих при электронной ионизации. При температуре 580(5)°C из масс-спектра полностью исчезают ионы, доминирующие при низких температурах и имеющие в качестве предшественника молекулы АсАс.

Для изучения таутомерных и коформационных свойств АсАс были проведены два синхронных ЭГ/МС эксперимента для двух различных температур паров.

В экспериментах использовалась эффузионная ячейка, выполненная из нержавеющей стали. Для подачи паров АсАс в ячейку использовалась система напуска. Для каждой температуры паров АсАс электронограммы снимались с двух расстояний “сопло ампулы - фотопластинка” $L_1=598$ мм и $L_2=338$ мм. С каждого расстояния получено по 6 электронограмм исследуемого вещества и по 2 электронограммы кристаллического стандарта ZnO (см. гл.2). Условия синхронных ЭГ/МС экспериментов приведены в табл. III.1.2.1.

В таблице III.1.2.2. и на рис. III.1.2.1 приведены масс-спектры, зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм. Самым тяжелым ионом, зарегистрированным в масс-спектрах, является молекулярный ион $[C_5H_8O_2]^+$. Ионов, относящихся к примесям, а также к продуктам разложения исходного вещества, зарегистрировано не было. Это позволяет сделать вывод о мономерном составе паров.

Таблица III.1.2.1. Условия съемки электронограмм и масс-спектров паров ацетилацетона

Параметр	T=300K		T=671K	
Расстояние «сопло ампулы - фотопластинка», мм	338	598	338	598
Интенсивность электронного пучка, мкА	1.52	0.49	1.61	0.44
Температура эффузионной ячейки, К	301(5)	299(5)	677(5)	664(5)
Ускоряющее напряжение, кВ	73.4	72.4	72.0	71.8
Длина волны быстрых электронов, Å	0.04375(7)	0.04406(5)	0.04422(9)	0.04426(3)
Ионизирующее напряжение в масс-спектрометре, В	50	50	50	50
Время экспозиции, с	60-100	50-55	100	50
Остаточное давление в колонне ЭМР-100, Тор	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, Å ⁻¹	2.2-26.6	1.1-13.8	3.1-26.5	1.2-13.8

Таблица III.1.2.2. Масс-спектры паров ацетилацетона, записанные одновременно со съемкой электронограмм (при T=300K и T=671K)

m/e а.е.м.	Ион	Относительная интенсивность, I _{отн.} , % (T=300K)	Относительная интенсивность, I _{отн.} , % (T=671K)
100	[M] ⁺ ^a	30.0	11.6
85	[M-CH ₃] ⁺	38.9	19.0
72	[M-CO] ⁺	2.5	7.2
58	[M-C(O)CH ₂] ⁺	6.0	8.3
43	[C(O)CH ₃] ⁺	72.9	100
15	[CH ₃] ⁺	100	80.2

^a M=C₅H₈O₂

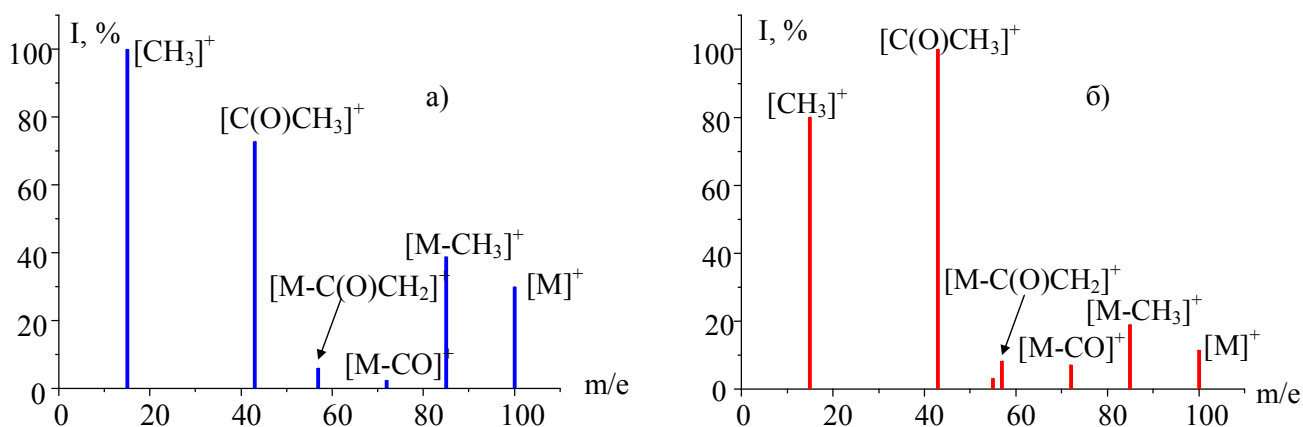


Рис. III.1.2.1. Масс-спектры ацетилацетона, записанные одновременно со съемкой электронограмм: а) T=300K, б) T=671K.

На рис. III.1.2.2 приведены экспериментальные и теоретические кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, а также разностные кривые.

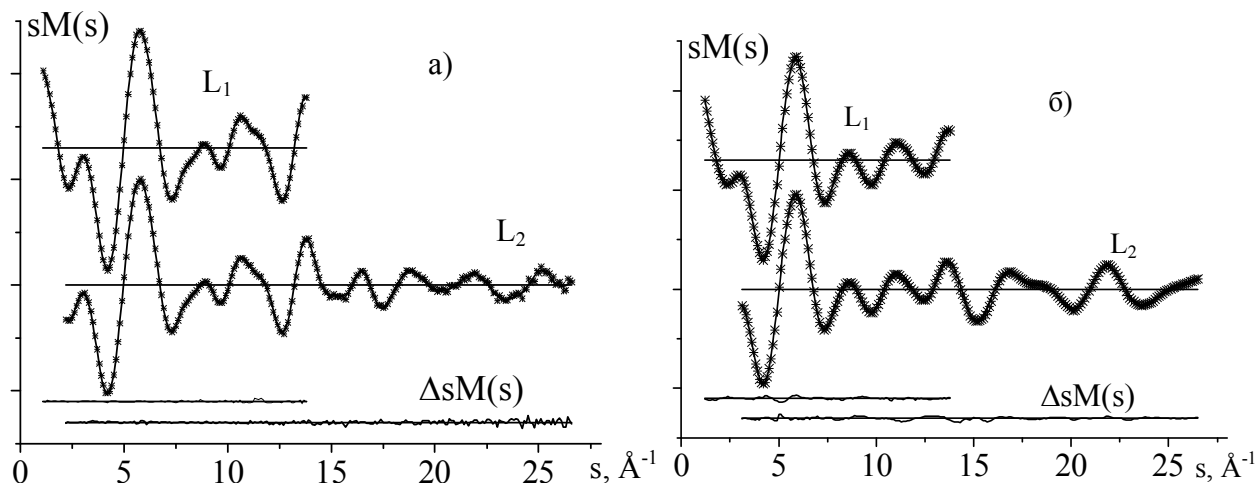


Рис. III.1.2.2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ ацетилацетона (экспериментальная – точки, теоретическая – сплошная линия) и кривые разности $\Delta sM(s) = sM_{\text{эксп}}(s) - k \cdot sM_{\text{теор}}(s)$ для двух расстояний «сопло ампулы – фотопластинка» ($L_1=598$ мм, $L_2=338$ мм) при а) $T=300$ К, б) $T=671$ К.

III.1.3. Структурный анализ

МНК – анализ экспериментальной функции $sM(s)$ проведен с использованием модифицированной версии программы KCED 35 [118]. В структурном анализе использовалась модель, предполагающая присутствие в смеси двух таутомерных форм. Согласно результатам квантово-химических расчетов для енольной формы была принята симметрия C_s , для кетонной формы – C_2 симметрия. Для метильных групп принята локальная симметрия C_s . Разница между расстояниями (C-C, C-H и O-H, C-O) фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/aug-cc-pVTZ). Уточнение структурных параметров проводилось в рамках r_{hl} -геометрически согласованной структуры. Стартовые значения амплитуд колебаний и колебательные поправки, $\Delta r = r_{hl} - r_a$, были рассчитаны с помощью программы SHRINK [100,101,102] с использованием нелинейных соотношений между декартовыми и внутренними координатами на основе

силового поля и геометрии молекулы, полученных в расчете B3LYP/aug-cc-pVTZ. Амплитуды колебаний уточнялись в группах, сформированных в соответствии с величинами межъядерных расстояний, отвечающих отдельным пикам на кривой радиального распределения $f(r)$.

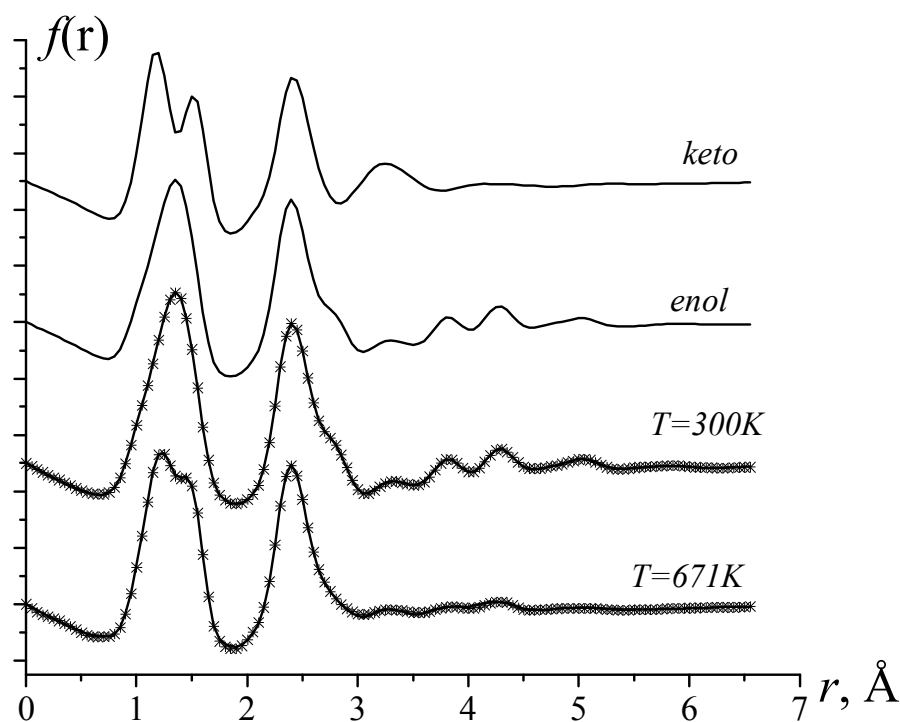


Рис. III.1.3.1. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) функции радиального распределения $f(r)$ для ацетилацетона.

Экспериментальные функции радиального распределения $f(r)$, полученные с помощью Фурье-преобразования экспериментальных функций молекулярной составляющей интенсивности, приведены на рис. III.1.3.1. Анализ вида функции радиального распределения $f(r)$ показывает, что теоретические функции $f(r)$ для енольной и кетонной форм АсАс сильно отличаются не только в области дальних, «несвязанных», но и в области близких, «связанных», расстояний. При этом экспериментальная кривая $f(r)$, полученная при низкой температуре паров, достаточно неплохо воспроизводится теоретической кривой для енольной формы, в то же время $f(r)$ для перегретого пара может быть точно описана лишь моделью, предполагающей присутствие в парах обеих таутомерных форм.

Результаты интерпретации данных электронографического эксперимента показывают наличие в паре АсАс 100(3)% енольного таутомера при комнатной температуре. Наилучшее согласие между теоретической и экспериментальной функциями молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ при температуре электронографического эксперимента $T=671(5)K$ получено для таутомерного состава АсАс: 64(5)% енола и 36(5)% кетона. Согласие между экспериментальной и теоретической функциями интенсивности рассеяния подтверждается малой величиной фактора рассогласования $R_f=3.6\%$ ($T=300K$) и $R_f=3.8\%$ ($T=671K$).

Молекулярные параметры енольной и кетонной форм, полученные при интерпретации электронографических данных, а также в результате квантово-химических расчетов приведены в табл. III.1.3.1, III.1.3.2, III.1.3.3, III.1.3.4. Полученные в результате структурного анализа для двух различных температур эксперимента геометрические параметры r_{H1} енольной формы АсАс одинаковы в рамках экспериментальных погрешностей. Установлено, что енольный цикл имеет симметрию C_s с асимметричной внутримолекулярной водородной связью $O-H\cdots O$. Геометрические параметры близки к величинам, полученным в результате квантово-химических расчетов (см. табл. III.1.3.1). Кетонная форма, согласно результатам структурного анализа, имеет симметрию C_2 со значениями торсионных углов: $O1C2C1C3 = O2C3C1C2 = 87.0 (82)^\circ$.

Нами была предпринята попытка интерпретации электронографических данных при температуре паров $T=300K$ в предположении C_{2v} симметрии енольной формы с симметричным расположением енольного атома водорода внутри енольного кольца. Полученное при этом значение фактора рассогласования $R_f = 7.6\%$ существенно превышает величину $R_f = 3.6\%$ для модели C_s симметрии. В соответствии с критерием Гамильтона [122] для уровня значимости 0.01, значения $R_f \geq 3.78\%$ следует считать значимо отличными от 3.6%. Это

позволяет сделать уверенный вывод о C_s симметрии енольной формы ацетилацетона с асимметричной водородной связью.

Табл. III.1.3.1. Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры енольной формы ацетилацетона ^a

	ЭГ (r_{hl} , \angle_{hl}) ^б		B3LYP/aug-cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ
	T=300K	T = 671K	(г _е -структура)	
r(C1-C2)	1.368(3) p_1^c	1.370(3) p_1	1.367	1.366
r(C1-C3)	1.441(3) (p_1)	1.443(3)	1.440	1.441
r(C2-C4)	1.492(3) (p_1)	1.494(3)	1.491	1.488
r(C3-C5)	1.509(3) (p_1)	1.511(3)	1.508	1.504
r(C2-O1)	1.326(3) p_2	1.318(4) p_2	1.324	1.325
r(C3-O2)	1.248(3) (p_2)	1.240(4)	1.245	1.247
r(C4-H3)	1.088(3) p_3	1.094(4) p_3	1.087	1.085
r(C4-H4)	1.093(3) (p_3)	1.099(4)	1.091	1.089
r(C4-H5)	1.093(3) (p_3)	1.099(4)	1.091	1.089
r(C5-H6)	1.087(3) (p_3)	1.094(4)	1.087	1.085
r(C5-H7)	1.093(3) (p_3)	1.099(4)	1.092	1.090
r(C5-H8)	1.093(3) (p_3)	1.099(4)	1.092	1.090
r(C1-H2)	1.080(3) (p_3)	1.086(4)	1.079	1.078
r(O1-H1)	1.007(3) (p_3)	1.013(4)	1.006	1.006
\angle C2C1C3	121.1(8) p_4	120.0(10) p_4	120.8	120.2
\angle C1C2O1	121.3(12) p_5	120.4 (13)	121.7	122.0
\angle C1C3O2	121.0(20) p_6	120.3 (15)	121.6	121.8
\angle C1C2C4	123.5(10) p_7	123.6 (12)	124.3	124.1
\angle C1C3C5	119.4(10) p_8	118.0 (20)	118.7	118.2
\angle C3C1H2	119.5	120.0	119.8	120.2
\angle C2C1H2	119.5	120.0	119.4	119.5
\angle H3C4C2	111.6(13) p_9	111.6(15)	111.6	111.3
\angle H4C4C2	109.8(13) (p_9)	109.7(15)	109.7	109.5
\angle H6C5C3	108.6(15) p_{10}	109.9(15)	109.9	109.8
\angle H7C5C3	109.0(15) (p_{10})	110.3(15)	110.3	109.9
\angle H4C4H5	107.0(22)	107.1(23)	107.1	107.4
\angle H8C5H7	111.2(20)	107.7(21)	107.1	107.4
\angle H1O1C2	105.9	105.9	105.9	104.4
H6C5C3O2	0.0	0.0	0.0	0.0
H3C4C2O1	180.0	180.0	180.0	180.0
% енол	100(3)	64(5)		
R _г , %	3.6	3.8		

^{a)} величины межъядерных расстояний – в Å, углов – в град, обозначения атомов см. на рис. III.1.1. ^{б)} в скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{маш}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{\text{маш}} = 0,002\text{г}$) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$. ^{в)} p_i -независимый параметр, для (p_i) разница с предыдущим параметром $\Delta = p_i - (p_i)$ фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

Табл. III.1.3.2. Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры кетонной формы ацетилацетона ^a

Параметры	ЭГ (r _{h1} , ∠ _{h1}) ^б T=671K	B3LYP/aug-cc-pVTZ (r _e)	MP2/cc-pVTZ (r _e)
r(C1-C2)	1.540(4) p ₁ ^в	1.533	1.524
r(C2-C4)	1.514(4) (p ₁)	1.506	1.502
r(C2-O1)	1.204(4) p ₂	1.209	1.217
r(C4-H3)	1.093(4) (p ₃)	1.087	1.085
r(C4-H4)	1.097(4) (p ₃)	1.092	1.090
r(C4-H5)	1.099(4) (p ₃)	1.093	1.091
r(C1-H1)	1.095(4) (p ₃)	1.088	1.087
∠ C2C1C3	108.3(15) p ₄	108.4	105.8
∠ C1C2O1	123.9(20) p ₄	120.6	120.8
∠ C1C2C4	115.3(17) p ₄	116.3	115.7
∠ C3C1H2	108.0	108.0	108.5
∠ C2C1H2	110.8	110.8	111.1
∠ H3C4C2	110.3	110.3	110.3
∠ H4C4C2	110.1	110.1	109.6
∠ H5C4C2	109.3	109.3	109.0
O1C2C1C3	87.0(82)	89.1	88.6
C4C2C1O1	178.4	178.4	177.3
H3C4C2C1	171.3	171.3	169.6
Симметрия	C ₂	C ₂	C ₂
Кетон, %	36(5)		

^a) величины межъядерных расстояний – в Å, углов – в град, обозначение атомов см. на рис. III.1.1. ^б) в скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{\text{масш}} = 0,002\text{r}$) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$. ^в) p_i-независимый параметр, для (p_i) разница с предыдущим параметром $\Delta = p_i - (p_i)$ фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

Таблица. III.1.3.3. Молекулярные параметры (Å), амплитуды колебаний, колебательные поправки для енольной формы ацетилацетона^a

	T = 300K				T = 671K			
	r_{hl}	$l(\text{ЭГ})$	$l(\text{B3LYP})^{\delta}$	$r_{hl}-r_a^{\delta}$	r_{hl}	$l(\text{ЭГ})$	$l(\text{B3LYP})^{\delta}$	$r_{hl}-r_a^{\delta}$
O1-H	1.007(3)	0.082(3) l_1^B	0.079	-0.0006	1.013(4)	0.075(3) l_1	0.081	-0.0015
C1-H2	1.080(3)	0.078(3) l_1	0.075	0.0019	1.086(4)	0.070(3) l_1	0.075	0.0012
C5-H6	1.087(3)	0.085(3) l_1	0.083	0.0026	1.094(4)	0.078(3) l_1	0.083	0.0020
C4-H3	1.088(3)	0.079(3) l_1	0.076	0.0016	1.094(4)	0.071(3) l_1	0.077	0.0008
C5-H8	1.093(3)	0.082(3) l_1	0.080	0.0021	1.099(4)	0.064(3) l_1	0.070	-0.0001
C5-H7	1.093(3)	0.081(3) l_1	0.079	0.0020	1.099(4)	0.062(3) l_1	0.068	-0.0003
C4-H4	1.093(3)	0.079(3) l_1	0.077	0.0017	1.099(4)	0.072(3) l_1	0.077	0.0010
C4-H5	1.093(3)	0.079(3) l_1	0.077	0.0017	1.099(4)	0.072(3) l_1	0.077	0.0010
C3-O2	1.248(3)	0.043(3) l_1	0.040	-0.0003	1.240(4)	0.037(3) l_1	0.042	-0.0007
C2-O1	1.326(3)	0.046(3) l_1	0.044	0.0008	1.318(4)	0.042(3) l_1	0.047	0.0006
C1-C2	1.368(3)	0.046(3) l_1	0.044	0.0003	1.370(3)	0.041(3) l_1	0.046	0.0000
C1-C3	1.441(3)	0.051(3) l_1	0.048	0.0017	1.443(3)	0.048(3) l_1	0.053	0.0015
C2-C4	1.492(3)	0.052(3) l_1	0.049	0.0004	1.494(3)	0.049(3) l_1	0.054	-0.0001
C3-C5	1.509(3)	0.053(3) l_1	0.051	0.0007	1.511(3)	0.051(3) l_1	0.057	0.0003
C1...O2	2.342(13)	0.054(3) l_2	0.054	0.0039	2.328(13)	0.062(4) l_2	0.064	0.0058
C1...O1	2.349(15)	0.053(3) l_2	0.054	0.0025	2.333(13)	0.061(4) l_2	0.064	0.0034
C4...O1	2.381(16)	0.062(3) l_2	0.063	0.0046	2.386(9)	0.075(4) l_2	0.078	0.0072
C5...O2	2.387(13)	0.060(3) l_2	0.060	0.0074	2.406(9)	0.072(4) l_2	0.075	0.0129
C2...C3	2.446(6)	0.055(3) l_2	0.056	0.0039	2.437(12)	0.063(4) l_2	0.066	0.0058
C1...C4	2.521(5)	0.063(3) l_2	0.063	0.0023	2.525(9)	0.075(4) l_2	0.078	0.0037
O1...O2	2.521(9)	0.096(3) l_2	0.096	-0.0010	2.453(15)	0.133(4) l_2	0.136	-0.0055
C1...C5	2.547(7)	0.066(3) l_2	0.067	0.0064	2.532(9)	0.082(4) l_2	0.085	0.0128
C2...O2	2.791(21)	0.074(4) l_3	0.074	0.0037	2.756(10)	0.120(7) l_3	0.098	0.0046
C3...O1	2.802(23)	0.075(4) l_3	0.075	0.0028	2.762(10)	0.122(7) l_3	0.100	0.0030
C2...C5	3.811(9)	0.069(6) l_5	0.069	0.0219	3.796(14)	0.141(18) l_5	0.093	0.0460
C3...C4	3.842(8)	0.066(6) l_5	0.065	0.0095	3.839(14)	0.131(18) l_5	0.082	0.0172
C4...O2	4.283(22)	0.081(6) l_6	0.079	0.0101	4.250(11)	0.158(19) l_6	0.107	0.0176
C5...O1	4.309(24)	0.086(6) l_6	0.084	0.0263	4.270(11)	0.172(19) l_6	0.120	0.0541
C4...C5	5.068(12)	0.082(18) l_7	0.087	0.0297	5.057(18)	0.224(31) l_7	0.125	0.0634

^a для амплитуд колебаний в скобках приведена $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$, ^b величины рассчитаны на основании силового поля из расчета B3LYP/aug-cc-pVTZ, ^B номера групп, в которых варьировались амплитуды колебаний.

Таблица. III.1.3.4. Молекулярные параметры (Å), амплитуды колебаний, колебательные поправки для кетонной формы ацетилацетона при T=671K ^a

	r _{hl}	l(ЭГ, T=671K)	l(B3LYP)	r _{hl} -r _a
C4-H3	1.093(4)	0.071(3) l ₁	0.077	0.0010
C1-H1	1.095(4)	0.071(3) l ₁	0.077	0.0008
C4-H4	1.097(4)	0.073(3) l ₁	0.078	0.0010
C4-H5	1.099(4)	0.069(3) l ₁	0.074	0.0009
C2-O1	1.204(4)	0.033(3) l ₁	0.039	0.0003
C2-C4	1.514(4)	0.052(3) l ₁	0.057	-0.0002
C1-C2	1.540(4)	0.056(3) l ₁	0.062	0.0007
C4...O1	2.369(5)	0.070(3) l ₂	0.073	0.0077
C1...O1	2.427(5)	0.073(3) l ₂	0.076	0.0031
C2...C3	2.497(5)	0.112(3) l ₂	0.115	0.0142
C1...C4	2.580(5)	0.089(3) l ₂	0.092	0.0044
C2...O2	3.202(28)	0.274(13) l ₄	0.285	0.0473
C2...C5	3.352(21)	0.291(13) l ₄	0.302	0.0475
C5...O1	3.574(37)	0.589(13) l ₄	0.600	0.0887
O1...O2	4.051(43)	0.387(6) l ₆	0.338	0.1066
C4...C5	4.508(51)	0.371(18) l ₇	0.319	0.0010

^a см. примечания к табл. III.1.3.3.

III.1.4. Обсуждение результатов

В таблице III.1.2.2. и на рис. III.1.2.1 приведены масс-спектры, зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм. Авторами [119] при исследовании масс-спектров АсАс было отмечено, что енольная форма вносит основной вклад в ток иона $[M-CH_3]^+$, в то время как кетонная форма больше подвержена перегруппировке McLafferty с образованием иона $[M-42]^+$ и, кроме того, образует ионы $[CH_3C(O)]^+$. Поведение соответствующих ионов в масс-спектрах (табл. III.1.2.2. и рис. III.1.2.1) показывает, что с ростом температуры содержание кетонной формы в газовой фазе увеличивается. В результате электрографического исследования установлено, что содержание енольной формы АсАс при 300(5) К составляет 100(3)%. Эта величина позволяет оценить лишь нижний предел относительной свободной энергии Гиббса: $\Delta G^\circ_{298} = G^\circ_{298(\text{кетон})} - G^\circ_{298(\text{енол})} > 8.8$ кДж/моль. Отметим, что этот результат не противоречит значению $\Delta G^\circ_{298} = 9.2(19)$ кДж/моль, полученному при анализе $^1\text{H-NMR}$ спектров [22]. Композиционный состав 64(5)% енола и 36(5)% кетона, полученный для

температуры электронографического эксперимента $T=671(7)\text{K}$ соответствует значению $\Delta G^\circ_{671} = 3.2(8)$ кДж/моль. Это значение ΔG°_{671} значительно отличается от величины $\Delta G^\circ_{671} = -3.7$ кДж/моль, рассчитанной на основании $\Delta H^\circ = 19.5$ кДж/моль и $\Delta S^\circ = 34.6$ Дж/(моль·K), полученных в $^1\text{H-NMR}$ исследовании в газовой фазе [17] в температурном интервале от 373 до 445K. Отметим, что такое экстраполированное значение ΔG°_{671} [22] предсказывает преобладание кетонной формы при $T=671\text{K}$. По всей видимости, к такому нереальному результату приводит завышенное значение относительной энтропии $\Delta S^\circ = 34.6$ Дж/(моль·K), рекомендованное авторами [22]. Так, значения ΔS° , полученные в квантово - химических расчетах: 6.7 (B3LYP/aug-cc-pVTZ) и 9.2 Дж/(моль·K) (MP2/cc-pVTZ) оказались гораздо меньше, чем $\Delta S^\circ = 34.6$ Дж/(моль·K) [22] и находятся в хорошем согласии с результатами фотоэлектронного спектроскопического исследования [25], в котором делается вывод о примерно равном содержании обоих таутомеров даже при 448K. Интересно отметить, что результат, полученный при анализе электронографических данных, наиболее точно воспроизводится квантово-химическими расчетами в приближении MP2/6-31G(d,p) ($\Delta G^\circ_{671}=1.6$ кДж/моль), хотя в других исследованиях [55,57,59] неоднократно отмечалось, что этот уровень теории обычно не адекватно предсказывает таутомерный состав в случае β -дикетонов. Все остальные использованные квантово-химические приближения (см. табл. III.1.1.) предсказывают очень низкое содержание кетона (менее 6%) в таутомерной смеси при $T=671\text{K}$. Таким образом, можно сделать вывод, что для более точного количественного расчета таутомерного состава в подобных системах требуется использование более высокого уровня теоретического приближения, которое дает не только надежную оценку разности энергий, но и надежный расчет разности энтропии, которая, очевидно, является наиболее важным критерием в случае молекул, имеющих низкие частоты колебания.

Таблица. III.1.4.1. Геометрические параметры двух таутомеров АсАс в газовой и кристаллической фазе по данным различных исследований ^а

r(C1-C2)	r(C1-C3)	r(C2-O1)	r(C3-O2)	r(C2-C4)	r(C3-C5)	r(O1-H)	r(O1...O2)	∠C2C1C3	∠C1C2O1	∠C1C3O2	T, K	Содер- жание %	Литература
Енольная форма													
1.397(2)		1.283(2)		1.486(3)		0.91(5)	2.541(2)	121.3(2)		121.5(2)	210	100	РСА, ^[120]
1.402(1)		1.291(1)		1.497(1)		0.89(3)	2.547(1)	121.2(1)		121.8(1)	110	100	РСА, ^[120]
1.416(10)		1.315(7)		1.497(10)		--	2.381	118.0(25)		120.0(14)	378	66(5)	ЭГ, (r _g) ^[27]
1.405(5)		1.287(5)		--	--	--	2.519(24)	118.3(18)		123.2(17)	290	~100	ЭГ, (r _g) ^[28]
1.382(7)	1.430(8)	1.319(3)	1.243(2)	--	--	--	2.512(8)	119.7(5)	121.0(8)	123.0(7)	294	~100	ЭГ, (r _g) ^[29]
1.359(34)	1.443(19)	1.321(21)	1.262(5)	1.504(21)	1.518(23)	--	2.592	120.4(10)	123.5	123.1	428	78(4)	ЭГ, (r _e) ^[30]
1.368(3)	1.441(3)	1.326(3)	1.248(3)	1.492(3)	1.509(3)	1.007(3)	2.521(9)	121.1(8)	121.3(12)	121.0(20)	300	100(3)	ЭГ, (r _{h1}), наст. работа
1.370(3)	1.443(3)	1.318(4)	1.240(4)	1.494(3)	1.511(3)	1.013(4)	2.453(15)	120.0(10)	120.4 (13)	120.3 (15)	671	64(5)	ЭГ, (r _{h1}), наст. работа
1.367	1.440	1.324	1.245	1.491	1.508	1.006	2.531	120.8	121.7	121.6	298	100	Расч. ^б , r _e , наст. работа
Кетонная форма													
1.540(15)		1.225(10)		1.540(15)		--	2.767(30)	114.0(36)		120.0(18)	378	34(5)	ЭГ, (r _g) ^[27]
1.540(4)		1.204(4)		1.514(4)		--	4.051(43)	108.3(15)		123.9(20)	671	36(5)	ЭГ, (r _{h1}), наст. работа
1.533		1.209		1.506		--	4.042	108.4		120.6	298	<1	Расч. ^б , r _e , наст. работа

^а длина связей в Å, обозначения атомов см. на рис. III.1.1.

^б расчеты B3LYP/aug-cc-pVTZ.

В связи с вышеизложенным представляется, что определенное в более ранних электронографических исследованиях содержание енольной формы в парах АсАс при 378К [27] и 428К [30] является заниженным. Кроме того, в соответствии с данными авторов [27,30] повышение температуры приводит к увеличению содержания енола в парах АсАс (см. табл. III.1.4.1), что противоречит результатам наших экспериментальных и теоретических исследований. Одной из причин таких расхождений могут быть разные модели строения енольной и кетонной форм, использованные в структурном анализе авторами этих исследований.

В таблице III.1.4.1 приведены геометрические параметры двух таутомерных форм ацетилацетона, полученные в различных исследованиях в газовой фазе и в кристалле. Как уже отмечалось выше, расхождение результатов четырех независимых электронографических исследований [27,28,29,30] наблюдается не только в составе пара, но и в структуре доминирующей енольной формы. Различия в величинах некоторых длин связей и валентных углов даже превышают их экспериментальные погрешности. Это не является удивительным, поскольку в работах [27,28] при интерпретации ЭГ данных была принята модель симметрии C_{2v} для енольной формы. Геометрические параметры енола, полученные в работе [30] достаточно близки к величинам, полученным при структурном анализе в рамках r_{hl} в настоящей работе (исключая $r(C3-O2)$). Следует, однако, отметить, что величины r_e [30] и r_{hl} в настоящей работе имеют разный физический смысл, что затрудняет их адекватное сравнение. К сожалению, авторы [30] не указывают, каким образом были получены параметры r_e структуры на основании электронографических данных. Рентгенографическое исследование структуры ацетилацетона [120] при двух температурах показывает, что молекулы в кристалле существуют в *цис*-енольной форме, где енольный атом водорода расположен вблизи одного из атомов кислорода. Значение $r(O\cdots O)$ в кристалле [120] находится в согласии с

экспериментальным и расчетным значением, полученными в настоящей работе.

Как видно из табл. III.1.4.1 структура кетонной формы, определенная в различных ЭГ исследованиях, существенно различна. Результаты, полученные авторами [27], $r(\text{O1}\cdots\text{O2})=2.767(30)\text{\AA}$ и $\text{O1C2C3O2}=48.6^\circ$, значительно отличаются от полученных в данном исследовании: $r(\text{O1}\cdots\text{O2})=4.051(43)\text{\AA}$ и $\text{O1C2C3O2}=132.9^\circ$, которые близки к рассчитанным в приближении B3LYP/aug-cc-pVTZ (4.042\AA и 140.5° соответственно). Отметим, что в работе [30] не приводится детальная структура кетонной формы. Приведены лишь два параметра: $r(\text{O1}\cdots\text{O2})=3.520\text{\AA}$ и $\text{O1C2C3O2}=104.7^\circ$, которые отличны как от полученных авторами [27], так и от определенных в настоящем исследовании. Различия в структуре кетонной формы, найденной авторами [30], от параметров, полученных нами, могут быть вызваны особенностями процедуры структурного анализа, предпринятого авторами [30]. Так, на первом этапе структурного анализа ими уточнялись только параметры кетонной формы до получения кето-енольного соотношения, соответствующего результатам ЯМР-исследования [22]. После этого, кето-енольное соотношение и структура кетонной формы были зафиксированы и не уточнялись на последующих стадиях анализа. Очевидно, такой способ уточнения данных не позволил авторам [30] определить детали строения кетонной формы.

На рисунке III.1.4.1 представлена кривая изменения потенциальной энергии в зависимости от положения атома водорода между двумя атомами кислорода для енольной формы AcAc, рассчитанная в приближении B3LYP/6-31G(d,p). На кривой присутствуют два симметричных минимума, отвечающих $r(\text{O1-H})=1.018\text{\AA}$. Максимум кривой соответствует $r(\text{O1}\cdots\text{H}) = r(\text{O2}\cdots\text{H})=1.206\text{\AA}$. Высота барьера составляет $E=7.0$ кДж/моль.

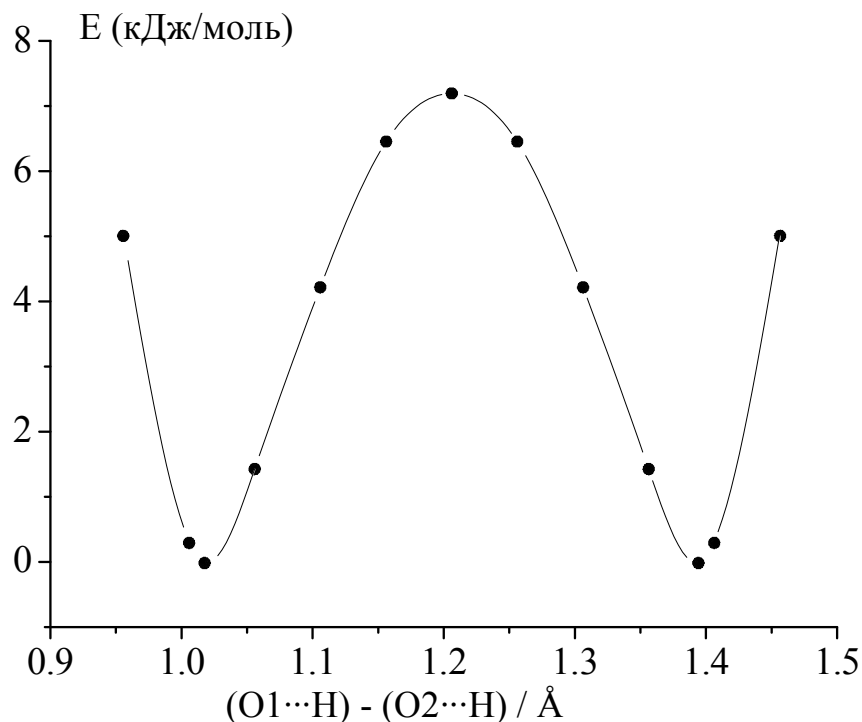


Рис. III.1.4.1. Кривая изменения потенциальной энергии в зависимости от положения енольного атома водорода.

Процесс переноса енольного атома водорода в β -дикетонах являлся предметом различных исследований. Как отмечалось выше, высота барьера перехода от C_S -основного в C_{2v} -переходное состояние в значительной степени зависит от уровня расчета. Расчеты на высоком теоретическом уровне (CCSD(T)/aug-cc-pVDZ) [31] приводят к значению энергетического барьера $E=15.3$ кДж/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что энергия переноса протона невысока, что приводит к возможности изменения положения атома водорода в течение рентгенографического эксперимента при комнатной температуре, в результате чего в эксперименте наблюдается некая усредненная структура. Кроме того, свойства внутримолекулярной водородной связи в АсАс в кристалле могут отличаться от таковых в газовой фазе за счет наличия межмолекулярных водородных связей между соседними молекулами. Согласно данным ИК - исследования [121] в спектре АсАс в жидкой и газовой фазе наблюдается величина $\nu(\text{OH}) \sim 2800 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о преимущественной локализации енольного атома

водорода вблизи одного из атомов кислорода, а также о наличии сильной внутримолекулярной водородной связи в енольной форме.

Таким образом, на основании имеющихся теоретических и экспериментальных данных можно заключить, что енольная форма АсАс обладает симметрией C_s с плоским енольным кольцом и асимметричной водородной связью. Различие между выводом, сделанным нами на основании данных электронографического исследования и квантово-химических расчетов и результатами микроволнового эксперимента [32], в результате которого сделан вывод о C_{2v} симметрии енольной формы АсАс, может быть связано с различным характеристическим временем экспериментов. Если для газовой электронографии это время составляет $10^{-18} - 10^{-17}$ с, то для микроволновой спектроскопии $10^{-11} - 10^{-10}$ с. В течение $10^{-11} - 10^{-10}$ с енольный атом водорода успевает несколько раз мигрировать между атомами кислорода, в результате в микроволновом эксперименте наблюдается усредненная структура симметрии C_{2v} .

III.2. Бензоилацетон

III.2.1. Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты, выполненные методами DFT (вариант B3LYP) и MP2 с использованием различных базисных наборов, показывают, что в случае бензоилацетона возможно существование двух енольных форм (рис.III.2.1.1.) с близкими энергиями. Сканирование поверхности потенциальной энергии для кетонного таутомера при изменении торсионных углов C-C-C-O с шагом 10° в приближении B3LYP/6-31G(d,p) показывает наличие трех минимумов (см. рис.III.2.1.1). Для этих трех конформеров и для двух возможных енольных форм была проведена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний в приближениях B3LYP и MP2 с базисами 6-31G(d,p), cc-pVTZ. Результаты расчетов приведены в табл.III.2.1.1.

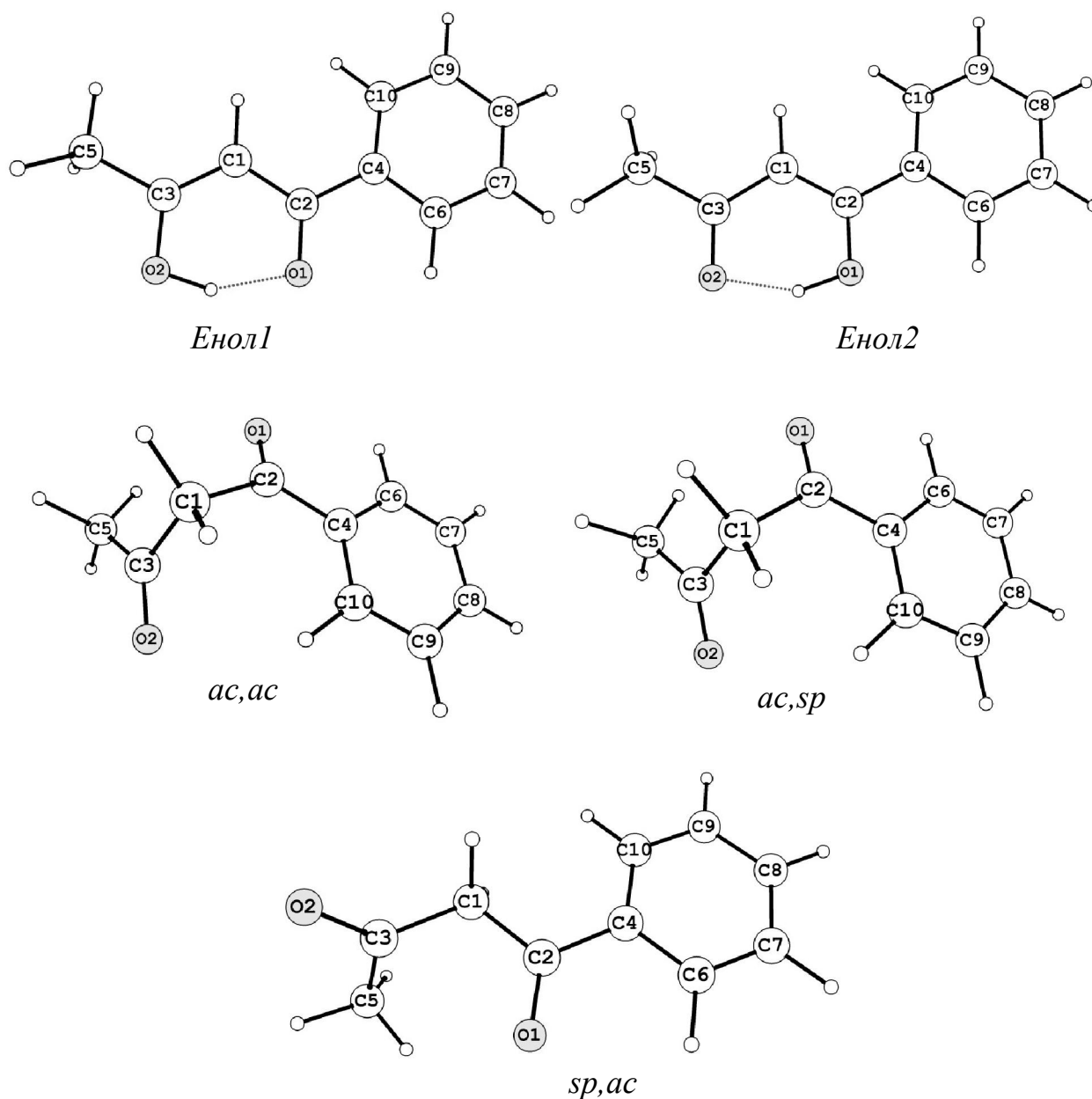


Рис. III.2.1.1. Енольные и кетонные формы бензоилацетона.

Во всех случаях энергия кетонных конформеров существенно (20.9-29.3 кДж/моль) выше энергии енольных форм. Энергия енольной формы, в которой связь О-Н расположена со стороны метильной группы, «енол 1», несколько ниже энергии формы, в которой связь О-Н расположена со стороны фенильной группы, «енол 2», (от 2.0 кДж/моль – MP2/cc-pVTZ до 2.7 кДж/моль – B3LYP/6-31G(d,p)). Однако, величины относительных свободных энергий Гиббса $\Delta G^{\circ}_{298} = G^{\circ}_{298(\text{кетон})} - G^{\circ}_{298(\text{енол})}$ для «енола 1» оказываются чуть выше, чем для «енола 2» (от -0.7 кДж/моль – MP2/6-

31G(d,p) до -2.6 кДж/моль – B3LYP/сс-pVTZ). Т.о., квантово-химические расчеты предсказывают преобладание енольного таутомера ВА, причем примерно равное содержание двух возможных енольных форм в смеси. Геометрические параметры, полученные в результате квантово-химических расчетов для енольных форм ВА, приведены в табл. III.2.3.1, III.2.3.2 вместе с экспериментальными величинами.

Таблица. III.2.1.1. Величины двугранных углов τ_1 и τ_2 , относительные энергии, $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}}$, и относительные свободные энергии Гиббса, $\Delta G^\circ_{298} = G^\circ_{298(\text{кетон})} - G^\circ_{298(\text{енол})}$ енольных и кетонных конформеров ВА, полученные в результате квантово-химических расчетов

	<i>Енол1</i>	<i>Енол2</i>	Кетон (<i>sp,ac</i>)	Кетон (<i>ac,ac</i>)	Кетон (<i>ac,sp</i>)
MP2/6-31G(d,p)					
$\tau_1(\text{O1C2C1C3})^a$	0.0	0.0	2.9	90.5	107.7
$\tau_2(\text{O2C3C1C2})^a$	0.0	0.0	105.0	101.6	-8.7
$\tau(\text{O1C2C4C6})^a$	-24.0	-28.7	0.1	15.2	-0.4
$\tau(\text{O2C3C5H8})^a$	179.8	3.0	2.0	-12.1	-4.6
ΔE , (кДж/моль)	0.0	2.1	9.3	1.9	11.2
ΔG° , (кДж/моль)	0.0	-0.7	0.2	-2.1	1.9
MP2/сс-pVTZ					
$\tau_1(\text{O1C2C1C3})$	0.0	0.0	2.5	92.3	106.9
$\tau_2(\text{O2C3C1C2})$	0.0	0.0	102.7	102.7	-10.6
$\tau(\text{O1C2C4C6})$	-12.7	-16.8	0.2	11.3	0.8
$\tau(\text{O2C3C5H8})$	180.0	-0.1	-5.9	-13.1	-6.6
ΔE , (кДж/моль)	0.0	2.0	28.3	21.1	29.8
ΔG° , (кДж/моль)	0.0	-0.8	19.2	17.0	20.5
B3LYP/6-31G(d,p)					
$\tau_1(\text{O1C2C1C3})$	0.0	0.0	7.7	91.9	-- ^б
$\tau_2(\text{O2C3C1C2})$	0.0	0.0	112.2	100.5	-- ^б
$\tau(\text{O1C2C4C6})$	-8.6	-12.7	-1.0	11.8	-- ^б
$\tau(\text{O2C3C5H8})$	179.8	20.4	5.0	-11.6	-- ^б
ΔE , (кДж/моль)	0.0	2.7	29.4	23.2	-- ^б
ΔG° , (кДж/моль)	0.0	-2.1	23.0	20.6	-- ^б
B3LYP/сс-pVTZ					
$\tau_1(\text{O1C2C1C3})$	0.0	0.0	8.4	89.1	-- ^б
$\tau_2(\text{O2C3C1C2})$	0.0	0.0	108.3	100.1	-- ^б
$\tau(\text{O1C2C4C6})$	-8.6	-11.9	-1.3	11.5	-- ^б
$\tau(\text{O2C3C5H8})$	180.0	24.6	1.0	-10.9	-- ^б
ΔE , (кДж/моль)	0.0	2.4	31.5	26.3	-- ^б
ΔG° , (кДж/моль)	0.0	-2.6	23.7	22.3	-- ^б

^а обозначение атомов см. на рис. III.2.1.1.

^б На данном уровне расчета (*ac,sp*) – нестабильный конформер.

Для молекулы ВА методом B3LYP/6-31G(d,p) также были выполнены расчеты зависимости потенциальной энергии от положения енольного атома водорода между двумя кислородами и потенциальных кривых внутреннего вращения метильной и фенильной групп в приближении B3LYP/cc-pVTZ. С целью изучения возможного эффекта гиперсопряжения между бензольным кольцом и енольным фрагментом в молекуле ВА было исследовано распределение электронной плотности (на уровне B3LYP/cc-pVTZ) с использованием схемы анализа NBO (результаты и выводы будут описаны ниже).

III.2.2. Экспериментальная часть

Препарат ВА испарялся из молибденовой эффузионной ячейки при $T=331^{\circ}(5)\text{K}$. Размер сопла ячейки равен 0.6/1.6 мм (диаметр/длина); отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия ~ 500 . Ускоряющее напряжение составляло $68\div 71$ кВ. Во время съемок электронограмм в дифракционной камере поддерживался вакуум $1.1\text{-}2.2\cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. Условия проведения эксперимента приведены в табл. III.2.2.1.

Таблица III.2.2.1. Условия съемки электронограмм и масс-спектров паров бензоилацетона

Параметр	Расстояние «сопло ампулы - фотопластинка»	
	L=338 мм	L=598 мм
Интенсивность электронного пучка, мкА	0.99	0.52
Температура эффузионной ячейки, К	331(5)	331(5)
Ускоряющее напряжение, кВ	68	71
Ионизирующее напряжение в масс-спектрометре, В	50	50
Время экспозиции, с	110	70-75
Остаточное давление в колонне ЭМР-100, Тор	$1.1\cdot 10^{-6}$	$2.2\cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, \AA^{-1}	3.6-26.6	1.5-14.2

Одновременно со съемками электронограмм проводилась запись масс-спектров исследуемых паров. В таблице III.2.2.2 приведены ионы,

зарегистрированные в масс-спектрах, их массовые числа и относительные интенсивности.

Таблица III.2.2.2. Масс-спектр бензоилацетона, зарегистрированный одновременно со съемками электронограмм ($U_{\text{иониз}} = 50 \text{ В}$)

m/e а.е.м.	Ион	Относительная интенсивность, %
162	$[\text{M}]^+{}^a$	50.5
147	$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	39
104	$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}]^+$	32
85	$[\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})]^+$	17.8
77	$[\text{C}_6\text{H}_5]^+$	49.5
69	$[\text{M}-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}]^+$	100
51	$[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_2]^+$	24.8
44	$[\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})]^+$	49.5
15	$[\text{CH}_3]^+$	22.8

^a $\text{M}=\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$

Вид масс-спектра бензоилацетона представлен на графике (рис III.2.2.1).

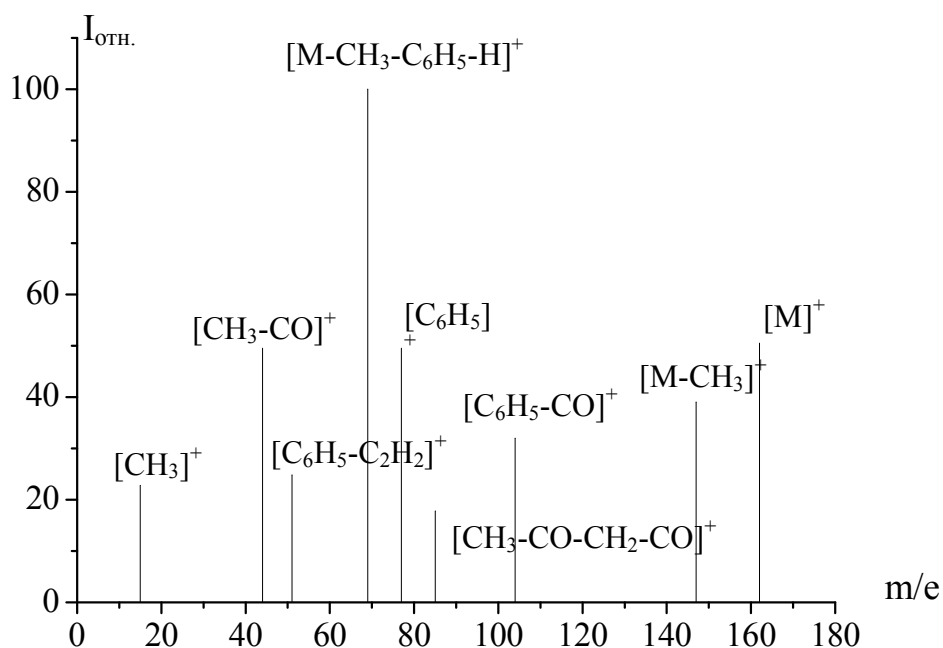


Рис. III.2.2.1. Масс-спектр бензоилацетона.

На рис. III.2.2.2 приведены экспериментальные и теоретические кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ для ВА,

а также разностные кривые. Функции радиального распределения $f(r)$ представлены на рис. III.2.3.1.

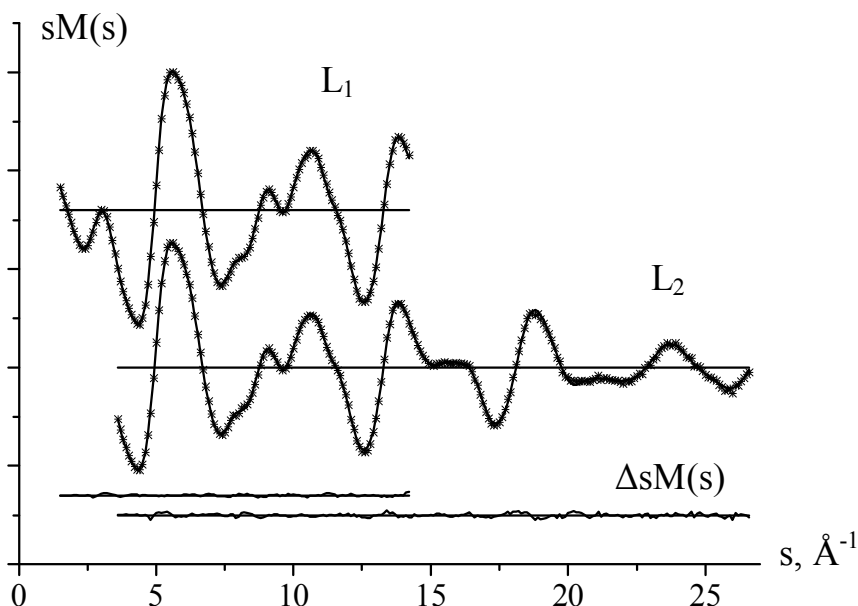


Рис. III.2.2.2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$: экспериментальные (*) и теоретические (-), а также разностные функции $\Delta sM(s)$ для конформера «енол 2» бензоилацетона.

III.2.3. Структурный анализ

Масс-спектры ВА, зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм, (табл. III.2.2.2, рис. III.2.2.1), свидетельствуют о присутствии в газовой фазе только мономерных молекул исследуемого вещества. Ионов, относящихся к примесям, а также к продуктам разложения исходного вещества, в масс-спектрах зарегистрировано не было.

На рис. III.2.3.1 вместе с экспериментальной кривой радиального распределения $f(r)$ представлены теоретические функции $f(r)$, рассчитанные для всех возможных енольных и кетонных форм ВА. Анализ вида функций $f(r)$ показывает, что теоретические функции енольных и кетонных форм существенно отличны, особенно в области дальних межъядерных расстояний. При этом экспериментальная функция радиального распределения достаточно хорошо может быть описана моделью енольного таутомера.

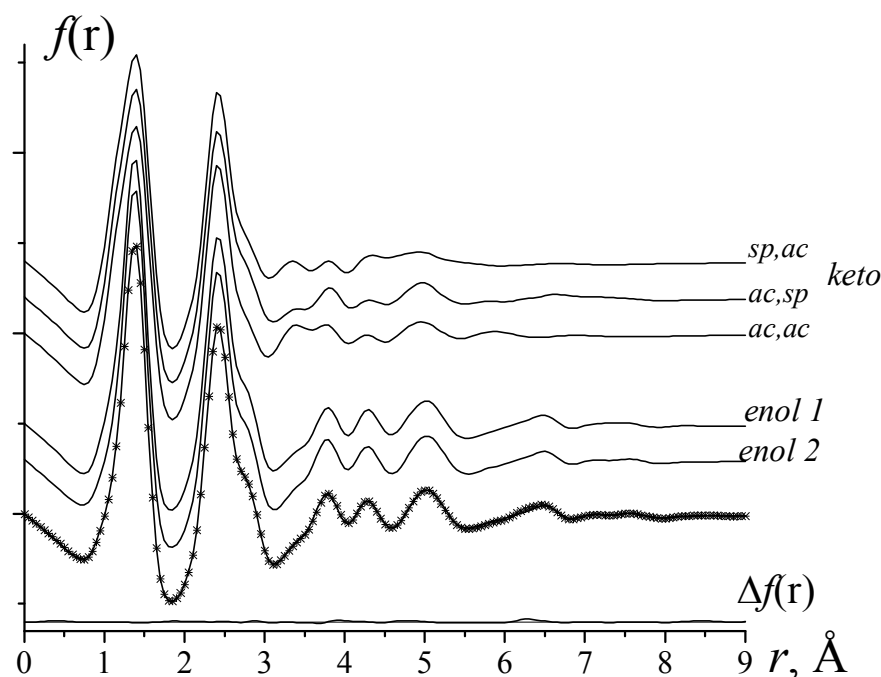


Рис. III.2.3.1. Экспериментальные (*) и теоретические (сплошная линия) функции радиального распределения $f(r)$ и кривая разности $\Delta f(r)$ для формы «енол 2» бензоилацетона.

МНК-процедура проводилась в предположении присутствия в паре ВА только енольного таутомера параллельно для двух возможных форм. Для енольного фрагмента принималась симметрия C_s , для метильных групп принималась симметрия C_{3v} .

Разница между расстояниями (C-C, C-H и O-H, C-O) фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/сс-pVTZ). Уточнение структурных параметров проводилось в рамках r_{hl} -геометрически согласованной структуры. Необходимые значения колебательных поправок к межъядерным расстояниям вычислялись с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами с помощью программы SHRINK [100,101,102]. При этом использовалось силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах в приближении B3LYP/сс-pVTZ. Амплитуды колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями уточнялись в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции $f(r)$ (рис. III.2.3.1).

В ходе обработки электронографических данных удалось достичь хорошего согласия между экспериментальной и теоретической функциями молекулярной составляющей интенсивности рассеяния, фактор рассогласования R_f составил 3.2% для «енола 1» и 3.0% для «енола 2».

МНК-анализ, выполненный для кетонных форм ВА приводил к существенно большей величине фактора рассогласования R_f : 16.9% для кетона (*sp,ac*), 14.2% для кетона (*ac,ac*).

Полученные молекулярные параметры енольных форм приведены в табл. III.2.3.1, III.2.3.2.

В некоторых работах [76,77] делается вывод о C_{2v} симметрии енольного кольца ВА с симметричным расположением енольного атома водорода между двумя кислородами. В рамках данного исследования нами была предпринята попытка интерпретации электронографических данных в предположении C_{2v} симметрии енольного кольца. Результаты такого структурного анализа приводят к величине фактора рассогласования R_f =4.8%, что существенно выше, чем в случае модели с C_s симметрией (3.0% для енола 2 и 3.2% для енола 1). Таким образом, результаты электронографического эксперимента согласуются с данными квантово-химических расчетов, предсказывающих асимметричное расположение енольного атома водорода вблизи одного из атомов кислорода.

Таблица. III.2.3.1. Теоретические и экспериментальные геометрические параметры двух енольных форм бензоилацетона ^a

Параметр	Енол1		Енол2	
	(r_{hl}, \angle_{hl}) ^б	B3LYP/cc-pVTZ	(r_{hl}, \angle_{hl}) ^б	B3LYP/cc-pVTZ
r(C1-C2)	1.443(3) <i>pI</i> ^б	1.439	1.378(3) <i>pI</i>	1.375
r(C1-C3)	1.373(3) (<i>pI</i>)	1.369	1.439(3) (<i>pI</i>)	1.435
r(C9-C10)	1.392(3) (<i>pI</i>)	1.388	1.390(3) (<i>pI</i>)	1.386
r(C6-C7)	1.390(3) (<i>pI</i>)	1.386	1.391(3) (<i>pI</i>)	1.387
r(C7-C8)	1.396(3) (<i>pI</i>)	1.392	1.393(3) (<i>pI</i>)	1.390
r(C8-C9)	1.394(3) (<i>pI</i>)	1.390	1.395(3) (<i>pI</i>)	1.391
r(C4-C6)	1.403(3) (<i>pI</i>)	1.399	1.403(3) (<i>pI</i>)	1.399
r(C4-C10)	1.402(3) (<i>pI</i>)	1.398	1.403(3) (<i>pI</i>)	1.400
r(C2-C4)	1.498(3) (<i>pI</i>)	1.494	1.479(3) (<i>pI</i>)	1.475

r(C3-C5)	1.496(3) (<i>p1</i>)	1.492	1.512(3) (<i>p1</i>)	1.509
r(C3-O2)	1.308(3) (<i>p2</i>)	1.321	1.245(3) <i>p2</i>	1.247
r(C2-O1)	1.256(3) (<i>p3</i>)	1.251	1.313(3) <i>p3</i>	1.324
r(C1-H2)	1.080(4) (<i>p4</i>)	1.076	1.083(4) <i>p4</i>	1.077
r(C6-H3)	1.084(4) (<i>p4</i>)	1.080	1.086(4) (<i>p4</i>)	1.079
r(C10-H7)	1.084(4) (<i>p4</i>)	1.080	1.086(4) (<i>p4</i>)	1.080
r(C9-H6)	1.086(4) (<i>p4</i>)	1.082	1.088(4) (<i>p4</i>)	1.082
r(C7-H4)	1.086(4) (<i>p4</i>)	1.082	1.088(4) (<i>p4</i>)	1.082
r(C8-H5)	1.086(4) (<i>p4</i>)	1.082	1.088(4) (<i>p4</i>)	1.082
r(C5-H8)	1.091(4) (<i>p4</i>)	1.087	1.094(4) (<i>p4</i>)	1.087
r(C5-H9)	1.096(4) (<i>p4</i>)	1.091	1.099(4) (<i>p4</i>)	1.092
r(C5-H10)	1.096(4) (<i>p4</i>)	1.091	1.099(4) (<i>p4</i>)	1.092
r(O1-H1)	1.574(4)	1.585	1.018(4) (<i>p4</i>)	1.012
r(O2-H1)	1.014(4) (<i>p4</i>)	1.009	1.578(4)	1.573
r(O1...O2)	2.507(5)	2.510	2.520(5)	2.507
∠ C2C1C3	120.1(8) <i>p5</i>	120.4	120.9(7) <i>p5</i>	120.6
∠ C1C2O1	120.7(8) <i>p6</i>	120.6	120.4(7) <i>p6</i>	120.5
∠ C1C3O2	122.1(8) <i>p7</i>	122.1	121.8(7) <i>p7</i>	121.9
∠ O1C2C4	119.6(9) <i>p8</i>	118.5	115.7(9) <i>p8</i>	114.7
∠ O2C3C5	116.6(9) <i>p9</i>	114.0	120.6(9) <i>p9</i>	119.1
∠ C2O1H1	101.1	101.6	105.7	105.7
∠ C3O2H1	105.3	105.3	99.7	100.0
∠ C2C4C6	118.2(12) <i>p10</i>	118.1	119.4(13) <i>p10</i>	119.4
∠ C6C4C10	118.8	118.8	118.7	118.7
∠ C7C6C4	120.6	120.6	120.5	120.5
∠ C8C7C6	120.1	120.1	120.2	120.2
∠ C9C8C7	119.8	119.8	119.7	119.7
∠ C10C9C8	120.1	120.1	120.2	120.2
∠ C4C10C9	120.6	120.6	120.6	120.6
∠ C3C5H8	111.7	111.7	109.7	109.7
∠ C3C5H9	109.7	109.7	109.0	109.0
∠ C3C5H10	109.7	109.7	109.0	109.0
C4C2C1O1	179.5	179.5	179.2	179.2
C5C3C1O2	179.9	179.9	179.0	179.0
C6C4C2O1	0.2(80) <i>p11</i>	8.6	11.8(53) <i>p11</i>	11.9
H8C5C3O2	180.0	180.0	24.6	26.6

^{a)} величины межъядерных расстояний – в Å, углов – в град, обозначения атомов см. на рис. III.2.1.1. ^{b)} в скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{\text{масш}} = 0,002\text{r}$) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$. ^{b)} p_i -независимый параметр, для (p_i) разница с предыдущим параметром $\Delta = p_i - (p_i)$ фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/cc-pVTZ).

Таблица. III.2.3.2. Молекулярные параметры бензоилацетона ^a

	r _{hl}	l(ЭГ)	l(B3LYP/cc-pVTZ) ^б	r _{hl} -r _a
<i>Енол1</i>				
O2-H1	1.014(4)	0.080(2) <i>ll</i> ^б	0.081	-0.0008
C1-H2	1.080(4)	0.075(2) <i>ll</i>	0.075	0.0018
C6-H3	1.084(4)	0.075(2) <i>ll</i>	0.075	0.0017
C2-O1	1.256(3)	0.040(2) <i>ll</i>	0.041	-0.0004
C3-O2	1.308(3)	0.044(2) <i>ll</i>	0.044	0.0008
C1-C3	1.373(3)	0.044(2) <i>l2</i>	0.044	-0.0002
C4-C10	1.402(3)	0.045(2) <i>l2</i>	0.046	0.0004
C1-C2	1.443(3)	0.048(2) <i>l2</i>	0.048	0.0019
C3-C5	1.496(3)	0.049(2) <i>l2</i>	0.050	0.0002
C2-C4	1.498(3)	0.050(2) <i>l2</i>	0.050	0.0010
C1-O2	2.347(5)	0.059(4) <i>l3</i>	0.055	0.0010
C1-O1	2.347(5)	0.060(4) <i>l3</i>	0.055	0.0041
C4-O1	2.382(5)	0.062(4) <i>l3</i>	0.058	0.0039
C5-O2	2.387(11)	0.068(4) <i>l3</i>	0.064	0.0063
C2-C3	2.441(5)	0.061(4) <i>l3</i>	0.056	0.0036
C1-C5	2.501(10)	0.069(4) <i>l3</i>	0.064	0.0018
O1-O2	2.507(5)	0.101(4) <i>l3</i>	0.096	-0.0038
C3-O1	2.775(6)	0.074(4) <i>l4</i>	0.074	0.0022
C2-O2	2.797(6)	0.076(4) <i>l4</i>	0.076	0.0021
C2-C5	3.827(10)	0.075(6) <i>l5</i>	0.066	0.0093
C5-O1	4.271(9)	0.086(7) <i>l6</i>	0.080	0.0092
C4-O2	4.293(9)	0.089(7) <i>l6</i>	0.082	0.0122
C4-C5	5.045(14)	0.076(14) <i>l7</i>	0.083	0.0185
<i>Енол2</i>				
O2-H1	1.083(4)	0.083(2) <i>ll</i>	0.084	-0.0035
C1-H2	1.083(4)	0.074(2) <i>ll</i>	0.075	0.0024
C6-H3	1.086(4)	0.075(2) <i>ll</i>	0.075	0.0016
C3-O2	1.245(3)	0.041(2) <i>ll</i>	0.042	-0.0019
C2-O1	1.313(3)	0.045(2) <i>ll</i>	0.046	0.0025
C1-C2	1.378(3)	0.046(2) <i>l2</i>	0.046	-0.0016
C4-C10	1.403(3)	0.045(2) <i>l2</i>	0.046	0.0004
C1-C3	1.439(3)	0.050(2) <i>l2</i>	0.050	0.0039
C2-C4	1.479(3)	0.048(2) <i>l2</i>	0.049	0.0007
C3-C5	1.512(3)	0.051(2) <i>l2</i>	0.051	0.0009
C1-O1	2.336(5)	0.055(3) <i>l3</i>	0.055	0.0037
C1-O2	2.347(5)	0.055(3) <i>l3</i>	0.055	0.0035
C4-O1	2.365(5)	0.059(3) <i>l3</i>	0.059	0.0043
C5-O2	2.399(10)	0.074(3) <i>l3</i>	0.074	0.0134
C2-C3	2.450(5)	0.058(3) <i>l3</i>	0.058	0.0060

O1-O2	2.520(5)	0.114(3) <i>l3</i>	0.114	0.0069
C1-C5	2.525(11)	0.079(3) <i>l3</i>	0.079	-0.0008
C2-O2	2.806(6)	0.080(3) <i>l4</i>	0.080	0.0069
C3-O1	2.783(6)	0.084(3) <i>l4</i>	0.085	0.0083
C2-C5	3.804(10)	0.078(5) <i>l5</i>	0.073	0.0108
C4-O2	4.284(9)	0.083(7) <i>l6</i>	0.085	0.0137
C5-O1	4.291(9)	0.087(7) <i>l6</i>	0.090	0.0221
C4-C5	5.045(14)	0.097(13) <i>l7</i>	0.099	0.0163

^a для амплитуд колебаний в скобках приведена $\sigma = 3\sigma_{\text{мнк}}$, ^b величины рассчитаны на основании силового поля полученного, в приближении B3LYP/aug-cc-pVTZ, ^c номера групп, в которых варьировались амплитуды колебаний.

III.2.4. Обсуждение результатов

В результате предпринятого электронографического исследования установлено, что ВА в газовой фазе при 331(5)К существует в виде енольного таутомера. Данный вывод находится в согласии с квантово-химическими расчетами, за исключением MP2(6-31G(d,p), который, как неоднократно отмечалось в литературе [55,57,59], является наименее адекватным в предсказании кето-енольного состава.

В табл. III.2.3.1. приведены теоретические и экспериментальные геометрические параметры двух енольных форм бензоилацетона. Можно отметить, что полученные в результате структурного анализа параметры «енола 1» и «енола 2» близки между собой и неплохо воспроизводятся квантово-химическими расчетами. Отсюда можно сделать вывод о том, что изменение положения атома водорода гидроксильной группы О-Н практически не влияет на геометрические параметры (длины связей и валентные углы) молекулы. Кроме того, достаточно близкие значения факторов рассогласования, полученные для двух вариантов структурного анализа: 3.2% для енола 1 и 3.0% для енола 2, а также близкие значения рассчитанных квантово-химически относительных энергий Гиббса для двух енольных форм ВА, не позволяют сделать однозначный выбор в пользу одной из двух енольных форм ни на основании экспериментальных, ни на основании теоретических данных.

В табл. III.2.4.1 приведены величины межъядерных расстояний и валентных углов для сходных молекул β -дикетонов в газовой фазе, а также параметры кристаллической структуры ВА, полученные методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Можно отметить, что если в газовой фазе енольное кольцо ВА обладает C_s симметрией с асимметричной водородной связью $O-H\cdots O$, то в кристалле для молекул ВА разница между длинами двойных и одинарных связей $C-C$ и $C-O$ выражена гораздо меньше. Более того, согласно данным Herbstein F.H. и соавторов [77], полученным в результате исследований кристаллов ВА методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов, атом водорода в енольном кольце находится примерно посередине между двумя атомами кислорода. Т.е., симметрия енольного кольца близка к C_{2v} [77]. Подобная тенденция была отмечена и для молекул дибензоилметана [74]. Однако, согласно результатам другого рентгенографического исследования [75], внутримолекулярная водородная связь в ВА в кристалле является асимметричной. На основании ЯМР исследований, авторы [71] заключают, что на потенциальной кривой переноса протона в енольном кольце ВА наблюдаются два минимума, отвечающие двум возможным енольным формам. Пытаясь объяснить различие своих выводов о строении енольного фрагмента и результатов кристаллографического исследования авторы [71] предполагают, что стерические эффекты в кристалле приводят к пространственному сжатию, и, как следствие, вызывают укорочение расстояния $O\cdots O$, что в итоге должно привести к удлинению $O-H$ связи и к более симметричной структуре енольного фрагмента.

Таблица III.2.4.1. Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры енольных форм ВА, DBM, АсАс в газовой фазе и в кристалле ^{а)}

Параметр	енол 1 (ВА)		енол 2 (ВА)		Крист. данные (ВА)			DBM [74]	АсАс [наст. работа]
	$\Delta\Gamma(r_{hl})^b$	B3LYP/ сс-pVTZ	$\Delta\Gamma(r_{hl})^b$	B3LYP/ сс-pVTZ	Дифр. нейтронов [77]	РСА [77]	РСА [75]	$\Delta\Gamma(r_{hl})^b$	$\Delta\Gamma(r_{hl})$ T=300K
r(C1-C3)	1.373(3)	1.369	1.439(3)	1.435	1.414(4)	1.408(2)	1.405	1.381(3)	1.441(3)
r(C1-C2)	1.443(3)	1.439	1.378(3)	1.375	1.405(4)	1.402(2)	1.383	1.441(3)	1.368(3)
r(C3-C5)	1.496(3)	1.492	1.512(3)	1.509	1.499(4)	1.495(2)	1.520	1.481(3)	1.509(3)
r(C2-C4)	1.498(3)	1.494	1.479(3)	1.475	1.483(4)	1.481(1)	1.487	1.499(3)	1.492(3)
r(C3-O2)	1.308(3)	1.321	1.245(3)	1.247	1.286(4)	1.286(2)	1.293	1.317(5)	1.248(3)
r(C2-O1)	1.256(4)	1.251	1.313(3)	1.324	1.293(4)	1.293(2)	1.312	1.252(5)	1.326(3)
r(C5-H) ^{б)}	1.094	1.090	1.097	1.089	1.059	1.058	-	-	1.091
r(O1-H)	1.574(4)	1.585	1.018(4)	1.012	1.245(11)	1.247	1.18	-	1.007(3)
r(O2-H)	1.014(4)	1.009	1.578(4)	1.573	1.329(11)	1.325	1.40	-	-
r(C-C) _{фенил} ^{б)}	1.396	1.392	1.400	1.392	1.40	1.397	1.387	1.398(3)	-
r(C-H) _{фенил} ^{б)}	1.085	1.081	1.087	1.081	1.087	1.085	0.93	1.085(5)	-
\angle (C3C1C2)	120.1(8)	120.4	120.9(7)	120.6	119.7(2)	119.8(2)	121.9	120.9 (8)	118.3(15)
\angle (C1C3C5)	121.3(9)	123.9	117.6(8)	119.0	120.9(2)	120.7(2)	-	-	119.4(10)
\angle (C1C2C4)	119.7(9)	120.9	123.9(8)	124.8	122.6(2)	122.7(2)	-	-	123.5(10)
\angle (O2C3C1)	122.1(8)	122.1	121.8(7)	121.9	122.1(3)	122.0(2)	120.6	121.0(8)	121.0(20)
\angle (O1C2C1)	120.7(8)	120.6	120.4(7)	120.5	120.9(3)	121.2(2)	120.4	121.0(8)	121.3(12)
(H8C5C3O2)	180	180.0	24.6	24.6	-	-	-	-	180.0
(C6C4C2O1)	0.2(80)	8.6	11.8(53)	11.9	-	-	-	-	0.0

^{а)} - величины межъядерных расстояний – в Å, углов – в град.

^{б)} - средние величины

^{в)} - в скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масс}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{\text{масс}} = 0,002\text{г}$) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$

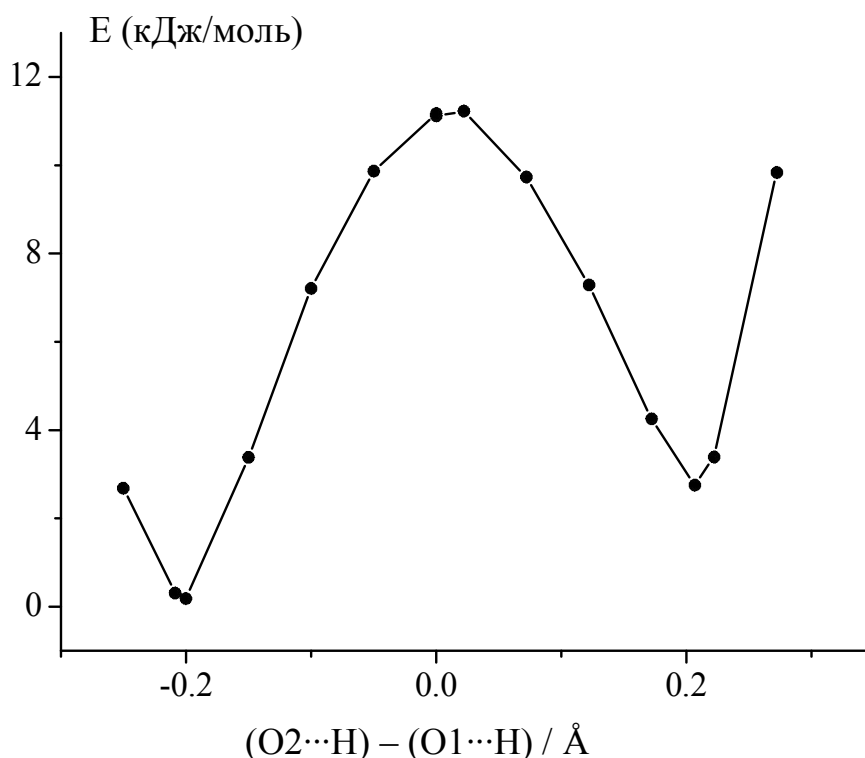


Рис. III.2.4.1. Изменение потенциальной энергии енольной формы бензоилацетона при изменении положения енольного атома водорода.

На рисунке III.2.4.1 представлена кривая изменения потенциальной энергии при миграции атома водорода между двумя атомами кислорода для енольной формы ВА, рассчитанная в настоящей работе в приближении V3LYP/6-31G(d,p). На кривой четко выделяются два несимметричных минимума, отвечающих $r(\text{O1-H})=1.0126\text{\AA}$ и $r(\text{O2-H})=1.0115\text{\AA}$. Максимум кривой соответствует $r(\text{O1}\cdots\text{H}) = r(\text{O2}\cdots\text{H}) = 1.2191\text{\AA}$. Высоты барьеров составляют $E_1=8.4$ кДж/моль и $E_2=11.2$ кДж/моль. Следует отметить, что высота рассчитанных барьеров переноса протона невелика, что позволяет предположить возможность изменения положения енольного протона в ходе кристаллографического эксперимента при комнатной температуре. Согласно данным ИК – спектроскопических исследований [60,73] величина $\nu(\text{OH}) \sim 2650 \text{ см}^{-1}$ для ВА в растворе CCl_4 свидетельствует о наличии сильной внутримолекулярной водородной связи с преимущественно локализованным положением енольного атома водорода вблизи одного из кислородов.

Отметим, что симметрия форм «енол 1» и «енол 2» несколько отличается от C_s за счет небольшого вращения фенильного кольца относительно енольного фрагмента, хотя, казалось бы, сопряжение должно удерживать фенильное кольцо в одной плоскости с енольным. Отклонение положения фенильного кольца от плоскости енольного фрагмента можно охарактеризовать величиной торсионного угла $\tau(C6C4C2O1)$, который составляет 8.6° и 11.9° в расчетах приближении B3LYP/сс-pVTZ для «енола 1» и «енола 2» соответственно. Экспериментальные (ЭГ) значения соответствующих углов составляют $0.2(80)^\circ$ и $11.8(53)^\circ$, т.е. в пределах экспериментальной погрешности близки к рассчитанным. Отметим, что подобное искажение наблюдается и в кристалле ($\tau=6.2-6.4^\circ$) [77]. Такое отклонение положения фенильного кольца от плоскости енольного фрагмента можно объяснить, по-видимому, отталкиванием между атомами углерода и водорода в енольном и фенильном кольцах. Так, для формы «енол 2» рассчитанные значения расстояний $C\cdots C$ составляют лишь ($r(C2\cdots C6) = 2.485\text{\AA}$, $r(C1\cdots C10) = 2.999\text{\AA}$), а $H\cdots H$ расстояние $r(H2\cdots H7) = 2.037\text{\AA}$, что даже меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов (2.40\AA).

На рис. III.2.4.2 представлены потенциальные функции внутреннего вращения $-CH_3$ и $-C_6H_5$ групп в двух енольных формах молекулы бензоилацетона, полученные в результате квантово-химических расчетов в приближении B3LYP/сс-pVTZ. Можно отметить, что в случае «енола 2» при вращении $-C_6H_5$ группы вокруг связи C2-C4 наблюдается максимум при $\tau(C1C2C4C6)=90^\circ$, т.е. ортогональное расположение плоскости фенильного кольца к плоскости енольного фрагмента является энергетически не выгодным (см. рис. III.2.4.2б). При значении торсионного угла $\tau(C1C2C4C6)=170^\circ$, соответствующего почти копланарному расположению плоскости фенильного цикла и енольного кольца, наблюдается минимум. Величина энергетического барьера вращения составляет 19.5 кДж/моль . Это значение достаточно велико по сравнению с энергией RT (2.8 кДж/моль) при температуре электронографического эксперимента (331K). Таким образом,

свободного внутреннего вращения $-C_6H_5$ группы вокруг связи $C2-C4$ не наблюдается даже при высоких температурах. По всей видимости, как и в случае дибензоилметана [74], в молекулах бензоилацетона сверхсопряжение между фенильным и енольным фрагментом стабилизирует почти копланарное их расположение.

В случае конформации «енол 1» величина энергетического барьера вращения $-CH_3$ группы составляет 5.0 кДж/моль. Минимум энергии соответствует значению торсионного угла поворота $\tau(C1C3C5H8) = 0^\circ$ (см. рис. III.2.4.2а). т.е. когда метильная группа располагается таким образом, что одна из связей $C-H$ «заслоняет» связь $C=C$. Не высокая величина энергетического барьера в этом случае позволяет предполагать, что внутреннее вращение метильной группы в енольных формах ВА не должно испытывать каких-либо затруднений.

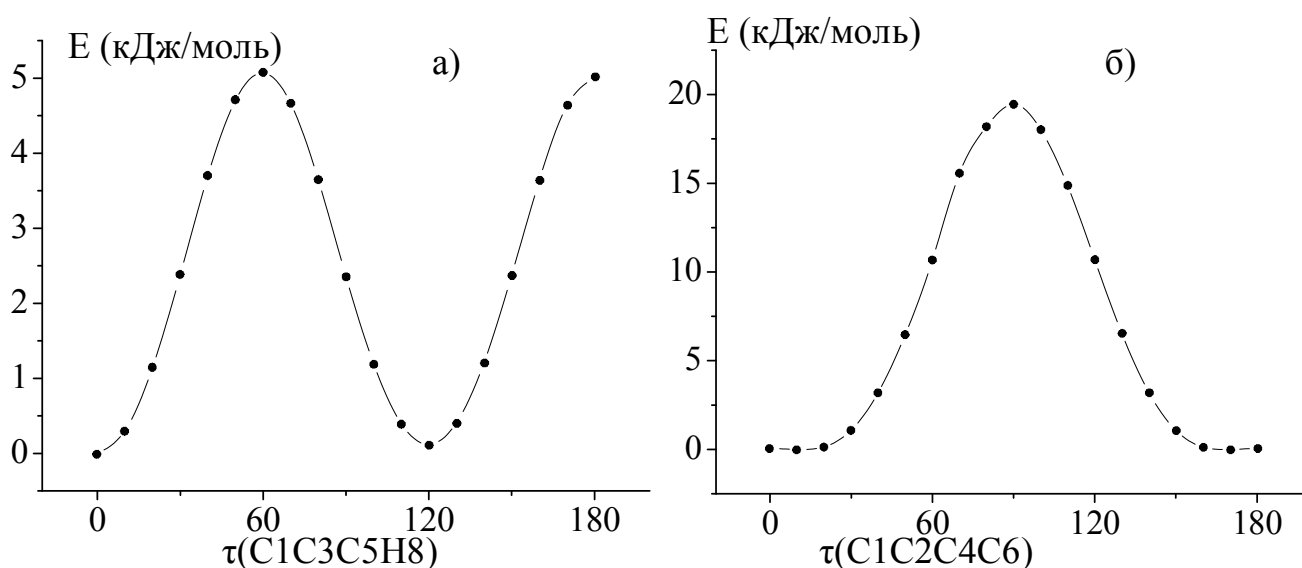


Рис. III.2.4.2. Потенциальная кривая внутреннего вращения: а) CH_3 -группы формы «енол 1», б) C_6H_5 -группы формы «енол 2» ВА.

Таууари с соавторами [60] высказывают предположение, что наличие фенильной группы в β -положении приводит к усилению водородной связи в енольном фрагменте β -дикетонов за счет гиперконъюгации, т.е. прочность водородной связи должна увеличиваться в ряду: $AcAc < BA < DBM$. Увеличение прочности водородной связи должно приводить к

дополнительной стабилизации енольной формы в ВА и DBM [60]. На основании NBO-анализа [60,61], авторы отмечают, что замещение CH_3 групп на фенильные приводит к некоторому перераспределению зарядов, что, по их мнению, свидетельствует о слабом электроно-донорном характере фенильных групп.

Таблица III.2.4.2. Энергии донорно-акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$ (кДж/моль) для двух енольных форм и кетона (*ас,ас*) ВА, полученные при анализе NBO

$E^{(2)}$ (кДж/моль)	<i>Енол1</i>	<i>Енол2</i>
π (C1-C2)- π^* (C3-O2)		143.6
π (C1-C3)- π^* (C2-O1)	138.1	
π (C4-C6)- π^* (C1-C2)		83.8
π (C4-C10)- π^* (C2-O1)	93.3	
lp(2)O1- π^* (C1-C2)		203.6
lp(2)O2- σ^* (C3-C5)		75.0
lp(2)O2- σ^* (O1-H1)		144.2
lp(2)O2- π^* (C1-C3)	210.9	
lp(2)O1- σ^* (C2-C4)	75.1	
lp(2)O1- σ^* (O2-H1)	132.6	
Кетон (<i>ас,ас</i>)		
π (C4-C10)- π^* (C2-O1)	84.2	
lp(2)O1- σ^* (C1-C2)	90.6	
lp(2)O1- σ^* (C2-C4)	82.6	
lp(2)O2- σ^* (C1-C3)	96.3	
lp(2)O2- σ^* (C3-C5)	85.7	

В табл. III.2.4.2 приведены наибольшие рассчитанные значения энергий взаимодействия по типу «донор-акцептор» $E^{(2)}$, полученные при NBO-анализе с использованием теории возмущений второго порядка в данном исследовании для ВА. Можно отметить, что гиперсопряжение между π -системой фенильных колец и π^* орбиталями ближайших к ним двойных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ присутствует как в енольной, так и в кетонной форме. Причем энергии таких взаимодействий достаточно близки. Таким образом, вопреки выводам авторов [60,61], подобное взаимодействие не может являться фактором, стабилизирующим енольную форму. Очевидно, гиперконъюгация фенильных групп с π^* орбиталями двойных связей лишь

обеспечивает почти копланарное расположение бензольных колец и енольного фрагмента, несмотря на стерическое отталкивание, описанное выше. Большую энергетическую стабильность енольной формы по сравнению с кетонной обеспечивает, скорее всего, наличие π -сопряжения в енольном кольце и наличие сильной внутримолекулярной водородной связи.

В табл. III.2.4.3. приведены рассчитанные параметры, характеризующие водородную связь в молекулах ВА, DBM, АсАс. Отметим, что все параметры $r(\text{O1-H})$, $r(\text{O2}\cdots\text{H})$, $r(\text{O1}\cdots\text{O2})$, $Q(\text{O1-H})$, $\omega(\text{O1-H})$ не испытывают значительных изменений при замене одной или двух метильных групп на фенильные. Более того, суммарный заряд енольного фрагмента практически одинаков во всех трех молекулах. Таким образом, трудно говорить о дополнительном электронодонорном эффекте фенильных групп по сравнению с метильными. Некоторое удлинение связи $r(\text{O-H})$ вместе с уменьшением расстояния $r(\text{O}\cdots\text{O})$ могут свидетельствовать в пользу усиления водородной связи в ВА и DBM по сравнению с АсАс, но такое усиление не может быть объяснено электроотрицательностью заместителей или гиперконъюгацией фенильных групп с енольным кольцом.

Таблица III.2.4.3. Расчитанные параметры, характеризующие водородную связь в енольных формах АсАс, ВА и DBM ^a

	АсАс	ВА		DBM [74]
		<i>Енол1</i>	<i>Енол2</i>	
$r(\text{O1}\cdots\text{O2})$	2.533	2.511	2.506	2.493
$r(\text{O1-H})$	1.006	1.010	1.013	1.014
$r(\text{O2}\cdots\text{H})$	1.615	1.588	1.571	1.556
$Q(\text{O1-H})$	0.615	0.608	0.600	0.597
$Q(\text{O2}\cdots\text{H})$	0.111	0.119	0.127	0.131
$q(\text{O1})$	-0.655	-0.643	-0.653	-0.652
$q(\text{O2})$	-0.635	-0.652	-0.639	-0.645
$q(\text{R1})$	0.035	0.023	0.073	0.034
$q(\text{R2})$	0.008	0.034	0.009	0.019
$q(\text{енол})$ ^б	-0.257	-0.269	-0.308	-0.264
$\omega(\text{O1-H})$	2990	2934	2880	2846

^a расчет B3LYP/aug-cc-pVTZ; r -длина связей в Å; Q - порядок связи (индексы Вайберга); q - заряд на атоме, e ; ω - частота колебания, cm^{-1}

^б заряд енольного фрагмента -C(O)-C-C(OH)-

III.3. Дипивалоилметан

Электроннографическое исследование структуры дипивалоилметана, $C(CH_3)_3-C(O)-CH_2-C(O)-C(CH_3)_3$, DPM, впервые было выполнено в 2000г. [81]. В этой работе в ходе структурного анализа рассматривались две модели енольной формы DPM (симметрии C_{2v} и C_s), ни одна из которых, согласно результатам квантово-химических расчетов [127], не соответствует минимуму ППЭ. Доступные в настоящее время более совершенные методики первичной обработки экспериментальных данных и структурного анализа, в том числе и возможность привлечения результатов квантово-химических расчетов, позволяют определять структурные параметры с более высокой степенью надежности по сравнению с 2000 г. Поэтому было принято решение о проведении повторной интерпретации электроннографических данных для дипивалоилметана.

III.3.1. Квантово-химические расчеты

Определение стабильных кетонных форм дипивалоилметана выполнено с помощью сканирования поверхности потенциальной энергии для кетонного таутомера при изменении торсионных углов C-C-C-O с шагом 20° в приближении B3LYP/6-31G(d,p). Обнаружено наличие четырех минимумов на ППЭ, отвечающих конформациям (*ac,ac*), (*sc,ac*), (*sc,sc*) и (*ac,sp*). Сканирование поверхности потенциальной энергии для енольного таутомера DPM при изменении углов, определяющих положение *трет*-бутильных групп с шагом 20° в приближении B3LYP/6-31G(d,p) показывает наличие двух стабильных енольных конформеров, отличающихся расположением одной из *трет*-бутильных групп относительно енольного фрагмента: в одном из конформеров связи C-C(H)₃ *трет*-бутильных групп, лежащие в плоскости енольного фрагмента, «заслоняют» двойные связи C-C и C-O соответственно («енол 1»), а в другом – связи C-C («енол 2») (см. рис.III.3.1).

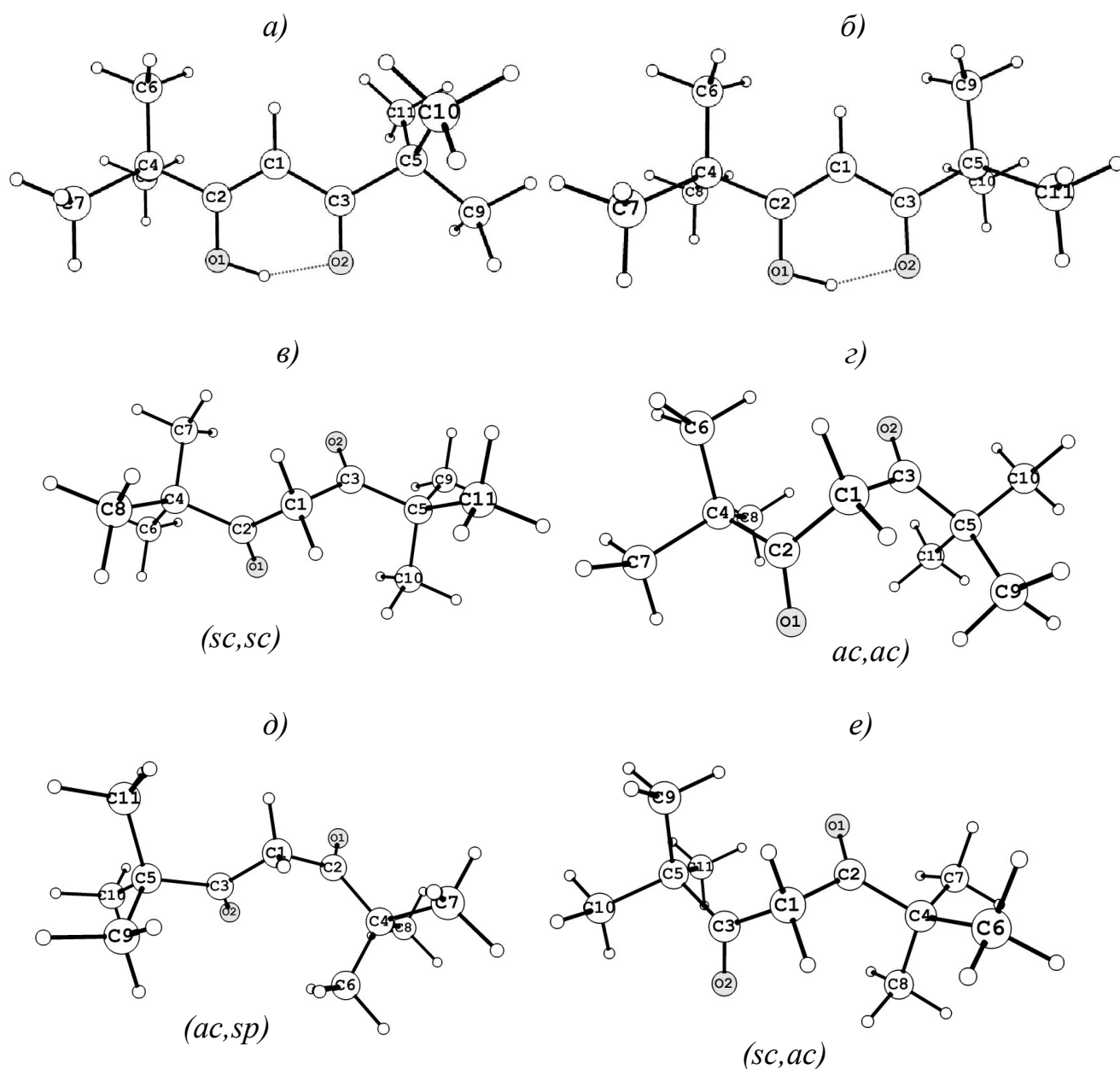


Рис. III.3.1. Енольные и кетонные формы дипивалоилметана.

Для всех стабильных форм DPM была проведена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний в приближениях B3LYP и MP2 с базисами 6-31G(d,p), cc-pVTZ. Во всех случаях энергия кетонных форм оказалась выше энергии енольных конформеров (на 10.8-13.1 кДж/моль в приближении MP2/6-31G(d,p) и на 26.0-37.9 кДж/моль в остальных случаях). Энергия енольного конформера «енол 1» несколько ниже энергии конформера «енол 2» (от 0.01 кДж/моль – B3LYP/6-31G(d,p) до 2.3 кДж/моль – MP2/6-31G(d,p)). Величины относительных энергий Гиббса $\Delta G^{\circ}_{298} =$

$G^{\circ}_{298(енол2)} - G^{\circ}_{298(енол1)}$ варьируются в пределах от -0.3 кДж/моль – B3LYP/6-31G(d,p) до 0.8 кДж/моль – MP2/6-31G(d,p) (см. табл. III.3.1.1). Таким образом, квантово-химические расчеты предсказывают преобладание енольного таутомера DPM, причем примерно равное содержание двух возможных енольных конформеров в смеси.

Таблица. III.3.1.1. Величины торсионных углов τ_1 и τ_2 в кето-формах дипивалоилметана, относительные энергии, $\Delta E = E_{(кетон)} - E_{(енол)}$, форм и относительные свободные энергии Гиббса, $\Delta G^{\circ}_{298} = G^{\circ}_{298(кетон)} - G^{\circ}_{298(енол)}$, полученные в квантово-химических расчетах

	<i>Енол1</i>	<i>Енол2</i>	Кетон (<i>ac,ac</i>)	Кетон (<i>sc,ac</i>)	Кетон (<i>sc,sc</i>)	Кетон (<i>ac,sp</i>)
B3LYP/6-31G(d,p)						
$\tau_1(C3C1C2O1)^a$	-	-	91.9	72.6	64.9	90.1
$\tau_2(C2C1C3O2)^a$	-	-	91.9	96.5	64.9	1.9
ΔE , (кДж/моль)	0	0.01	32.2	29.1	30.1	34.7
ΔG° , (кДж/моль)	0	-0.3	30.8	24.5	23.1	25.7
B3LYP/cc-pVTZ						
$\tau_1(C3C1C2O1)$	-	-	89.9	65.1	61.5	88.3
$\tau_2(C2C1C3O2)$	-	-	89.9	92.7	61.5	0.7
ΔE , (кДж/моль)	0	0.2	37.9	33.87	32.5	36.4
ΔG° , (кДж/моль)	0	0.2	32.53	28.1	23.0	26.9
MP2/6-31G(d,p)						
$\tau_1(C3C1C2O1)$	-	-	93.9	86.7	60.8	94.6
$\tau_2(C2C1C3O2)$	-	-	93.9	108.0	60.8	18.6
ΔE , (кДж/моль)	0	2.3	10.8	9.7	11.6	13.1
ΔG° , (кДж/моль)	0	0.8	12.7	7.4	5.8	7.0
MP2/cc-pVTZ						
$\tau_1(C3C1C2O1)$	-	-	95.8	93.2	61.0	94.9
$\tau_2(C2C1C3O2)$	-	-	95.8	114.9	61.0	19.1
ΔE , (кДж/моль)	0	1.3	28.1	26.0	27.4	29.4
ΔG° , (кДж/моль)	0	-0.3	30.0	23.7	21.4	23.3

^a обозначение атомов см. на рис. III.3.1.

Рассчитанные геометрические параметры двух енольных конформеров приведены в табл. III.3.3.1 вместе с экспериментальными параметрами, полученными в результате структурного анализа.

Для молекулы DPM также были выполнены расчеты потенциальной функции внутреннего вращения *трет*-бутильных групп и изменения

потенциальной энергии в зависимости от положения атома водорода в енольном кольце.

III.3.2. Экспериментальная часть

Для подачи паров DPM в эффузионную ячейку, выполненную из нержавеющей стали, использовалась система напуска. Электронографические данные получены при температуре паров 296(3)К и ускоряющем напряжении 75 кВ. Во время съемок электронограмм в дифракционной камере поддерживался вакуум $2.0-3.3 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст. В результате повторной первичной обработки электронограмм получены функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, представленные на рис. III.3.2.1, в большем, чем это было в предыдущей работе, интервале углов рассеяния ($s = 1.3-14.0 \text{ \AA}^{-1}$ и $2.3-26.8 \text{ \AA}^{-1}$ для двух расстояний сопло ампулы-фотопластинка $L_1=598$ мм и $L_2=338$ мм соответственно), а также с меньшим шагом по координате s . Условия проведения эксперимента приведены в табл. III.3.2.1.

Таблица III.3.2.1. Условия съемки электронограмм и масс-спектров паров дипивалоилметана

Параметр	Расстояние «сопло ампулы - фотопластинка»	
	L=338 мм	L=598 мм
Интенсивность электронного пучка, мкА	2.31	2.26
Температура эффузионной ячейки, К	296	296
Ускоряющее напряжение, кВ	75	75
Ионизирующее напряжение в масс-спектрометре, В	50	50
Время экспозиции, с	180	150
Остаточное давление в в колонне ЭМР-100, Тор	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$3.3 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния, \AA^{-1}	2.3-26.8	1.3-14.0

Масс-спектры, зарегистрированные одновременно со съемками электронограмм, свидетельствуют о присутствии в газовой фазе только

мономерных молекул DPM (см. табл. III.3.2.2 и рис. III.3.2.1). Ионов, относящихся к примесям, а также к продуктам разложения исходного вещества в масс-спектрах зарегистрировано не было.

Таблица III.3.2.2. Масс-спектр паров дипивалоилметана, зарегистрированный одновременно со съемкой электронограмм ($U_{\text{иониз.}} = 50 \text{ В}$)

m/e а.е.м.	Ион	Относительная интенсивность I, %
184	$[M]^+{}^a$	12.8
139	$[M-3CH_3]^+$	1.3
127	$[M-tb]^+$	87.7
112	$[M-tb-CH_3]^+$	5.5
109	$[M-5CH_3]^+$	6.5
99	$[M-tb-C(O)]^+$	4.0
85	$[tb-C(O)]^+$	20.1
69	$[C(O)CHC(O)]^+$	11.2
57	$[tb]^+$	100
43	$[C(O)CH_3]^+$	94.5
42	$[M-2tb-C(O)]^+$	30.7
41	$[CHC(O)]^+$	97.1
15	$[CH_3]^+$	48.7

^a $M=C_{11}H_{20}O_2$

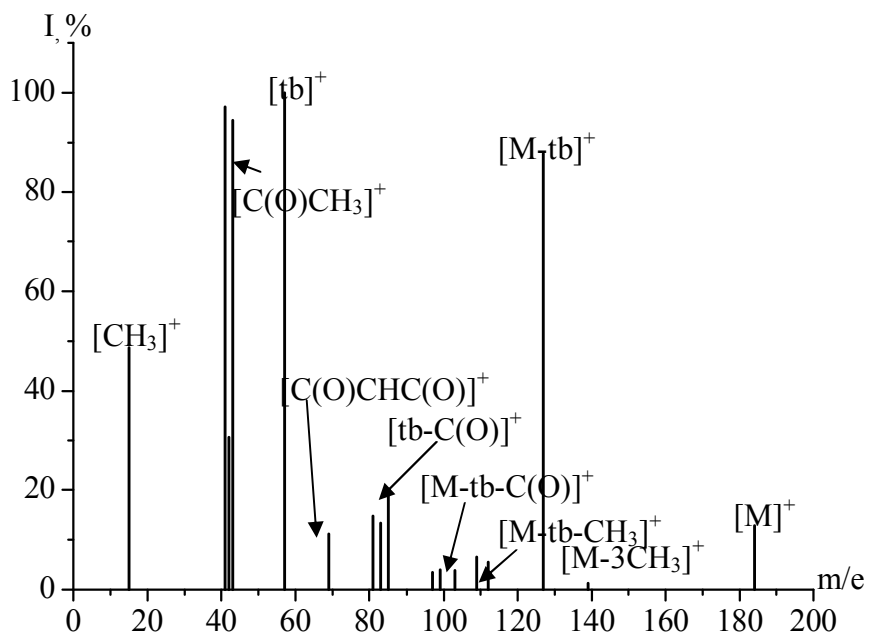


Рис. III.3.2.1. Масс-спетр дипивалоилметана.

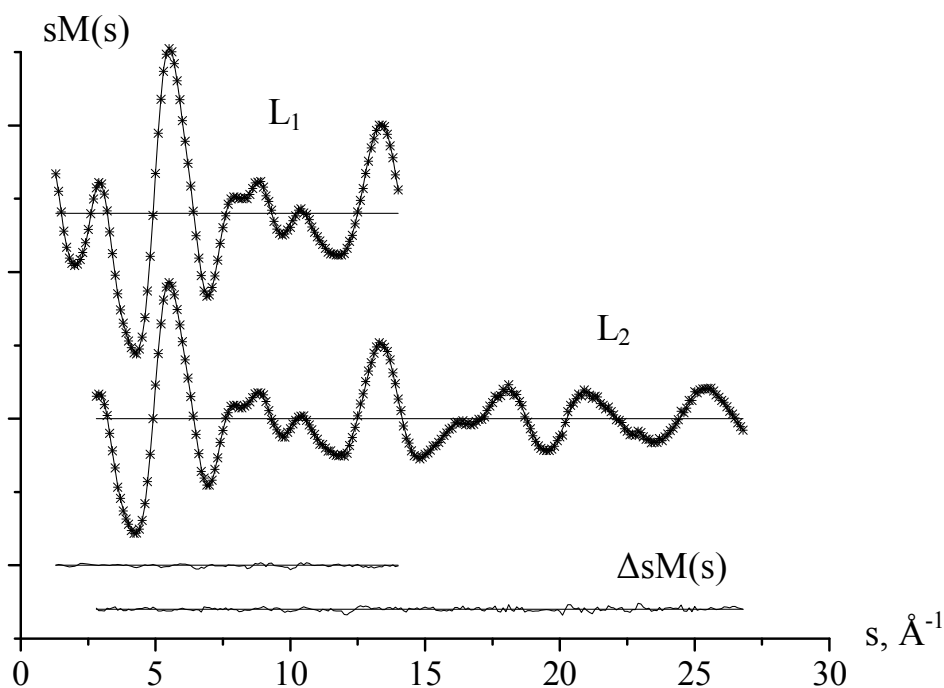


Рис. III.3.2.2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ дипивалоилметана: экспериментальные (*) и теоретические (-), а также разностные функции $\Delta sM(s)$.

Экспериментальные и теоретические кривые молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, а также разностные кривые показаны на рис. III.3.2.2. На рис. III.3.3.1 приведены экспериментальные и теоретические функции радиального распределения $f(r)$, а также разностные кривые $\Delta f(r)$.

III.3.3. Структурный анализ

На рис. III.3.3.1 представлена экспериментальная кривая радиального распределения $f(r)$ и теоретические функции $f(r)$, рассчитанные для всех возможных конформеров DPM. Анализ вида функций радиального распределения для енольных и кетонных форм показывает, что теоретические кривые радиального распределения для моделей «енол 1» и «енол 2» очень похожи и обе достаточно точно описывают экспериментальную кривую $f(r)$ (рис. III.3.3.1), в то время как теоретические функции $f(r)$ всех четырех кетонных конформеров существенно отличны от

экспериментальной кривой. Таким образом, анализ функций радиального распределения позволяет сделать вывод о преобладании в парах DPM енольной формы, однако сделать однозначный выбор между двумя возможными енольными формами на основании анализа кривых $f(r)$ не представляется возможным.

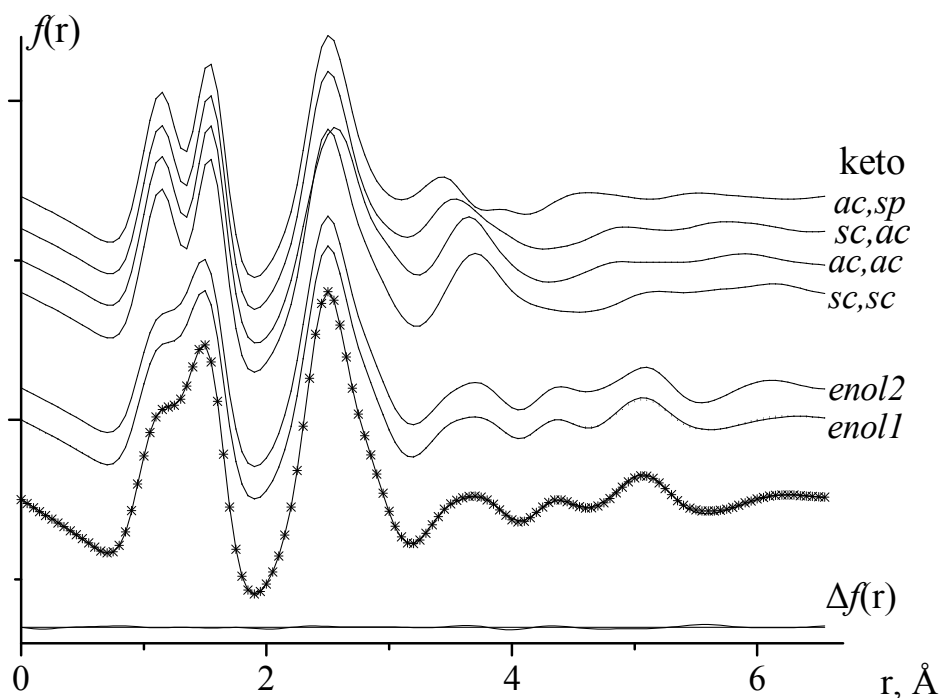


Рис. III.3.3.1. Теоретические функции радиального распределения $f(r)$ для кетонных и енольных форм дипивалоилметана и экспериментальная (точки) функция радиального распределения, а также разностная кривая $\Delta f(r)$

Структурный анализ был проведен в предположении присутствия в паре только енольной формы DPM, параллельно для двух возможных конформеров. Разница между расстояниями (C-C, C-H и O-H, C-O) фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/cc-pVTZ). Уточнение структурных параметров проводилось в рамках r_{hl} -геометрически согласованной структуры. Необходимые значения колебательных поправок к межъядерным расстояниям вычислялись с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами с помощью программы SHRINK [100,101,102]. При этом использовалось силовое поле, полученное в квантово-химических расчетах в приближении B3LYP/cc-pVTZ. Амплитуды

колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями уточнялись в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции $f(r)$ (рис. III.3.3.1).

МНК-анализ, выполненный для теоретических моделей DPM «енол 1» и «енол 2» с геометрическими параметрами, полученными из квантово-химических расчетов (приближение B3LYP/cc-pVTZ) приводит к величинам фактора рассогласования $R_f = 6.8\%$ и 9.2% соответственно. Уточнение геометрических параметров в рамках вышеуказанных моделей (т.е. с фиксированными значениями двугранных углов $\tau_1(\text{C9C5C3O2})$ и $\tau_2(\text{C6C4C2O1})$) уменьшает R_f до 3.5% и 6.0% соответственно. Наилучшее согласие между теоретической и экспериментальной кривыми $sM(s)$ было достигнуто при варьировании двугранных углов, определяющих разницу двух конформеров. При старте МНК-процедуры от модели «енол 1» наилучшее согласие с экспериментом получено при $\tau_1=170.0(45)^\circ$ и $\tau_2=30.1(37)^\circ$ ($R_f=3.4\%$), а при старте от модели «енол 2» $\tau_1=169.8(29)^\circ$ и $\tau_2=33.5(42)^\circ$ ($R_f=3.8\%$). Отметим, что все остальные структурные параметры, полученные в результате двух вариантов анализа, одинаковы в рамках экспериментальной погрешности. Таким образом, независимо от стартовой модели, структурный анализ приводит к конфигурации молекулы DPM, в которой *трет*-бутильная группа, расположенная со стороны карбонильной группы C=O , занимает среднее положение между ее ориентацией в моделях «енол 1» и «енол 2» (торсионный угол $\tau_2(\text{C9C5C3O2})$ составляет $\sim 30^\circ$). При этом *трет*-бутильная группа, расположенная со стороны карбоксильной группы, также несколько отклоняется от ее ориентации в теоретических конформерах: торсионный угол $\tau_1(\text{C6C4C2O1})$ составляет $\sim 10^\circ$. Основные молекулярные параметры DPM, полученные в ходе структурного анализа, приведены в табл. III.3.3.1, III.3.3.2.

Таблица. III.3.3.1. Теоретические и экспериментальные геометрические параметры двух енольных конформеров дипивалоилметана ^a

Параметры	$(r_{hl}, \angle_{hl})^b$	B3LYP/cc-pVTZ	
		Енол 1	Енол 2
r(C1-C2)	1.369(3)(p1)	1.369	1.373
r(C1-C3)	1.442(3)(p1)	1.442	1.437
r(C2-C4)	1.520(3)(p1)	1.520	1.512
r(C3-C5)	1.538(3)(p1)	1.538	1.539
r(C4-C6)	1.533(3)(p1)	1.533	1.533
r(C4-C7)	1.544(3)(p1)	1.544	1.544
r(C4-C8)	1.544(3)(p1)	1.544	1.544
r(C5-C9)	1.533(3)(p1)	1.533	1.533
r(C5-C10)	1.542(3)(p1)	1.542	1.542
r(C5-C11)	1.542(3)(p1)	1.542	1.542
r(C3-O2)	1.249(3)(p2)	1.245	1.250
r(C2-O1)	1.328(3)(p2)	1.325	1.320
r(C1-H1)	1.076(3)(p3)	1.075	1.073
r(C _m -H)*	1.091	1.090	1.090
r(O1-H2)	1.009(3)(p3)	1.008	1.015
r(O2...H2)	1.571(3)	1.581	1.550
r(O1...O2)	2.519(3)	2.508	2.488
∠ C2C1C3	121.6(7)(p4)	120.9	120.5
∠ C1C2O1	118.0(7)(p5)	120.9	120.8
∠ C1C3O2	123.4(9)(p6)	121.0	120.9
∠ C4C2C1	128.0(14)(p7)	125.7	125.6
∠ C5C3C1	118.3(25)(p8)	119.5	121.9
∠ C2C4C6	113.4(13)(p9)	112.4	112.4
∠ C2C4C7	107.3(19)(p10)	108.2	108.1
∠ C3C5C9	110.4(45)(p11)	109.8	113.7
∠ C3C5C10	111.9(18)(p12)	109.2	107.3
C4C2C1O1	180.0	180.0	180.0
C5C3C1O2	180.0	180.0	180.0
C6C4C2O1	170.0(45)	180.0	180.0
C9C5C3O2	30.1(37)	0.0	180.0

^{a)} величины межъядерных расстояний – в Å, углов – в град, обозначение атомов см. на рис. III.3.1. ^{b)} в скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масш}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{\text{масш}} = 0,002\text{г}$) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$.

* среднее значение

Таблица. III.3.3.2. Молекулярные параметры дипивалоилметана^a

	r_{hl}	$l(\text{ЭГ})$	$l(\text{B3LYP/cc-pVTZ})^b$	$r_{hl}-r_a^b$
O1□H2	1.009(3)	0.079(2)/I	0.080	-0.00053
C1□H1	1.076(3)	0.074(2)/I	0.075	0.00181
C7□H8	1.089(3)	0.075(2)/I	0.076	0.00155
C8□H11	1.089(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C9□H13	1.090(3)	0.076(2)/I	0.077	0.0016
C9□H14	1.090(3)	0.076(2)/I	0.077	0.0016
C10□H17	1.091(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C11□H20	1.091(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C6-H3	1.091(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00152
C6□H4	1.091(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00153
C6□H5	1.091(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00153
C11□H19	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C10□H16	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C7□H6	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00156
C8□H9	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00156
C8□H10	1.092(3)	0.075(2)/I	0.076	0.00155
C7□H7	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C9□H12	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00155
C10□H15	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00157
C11□H18	1.092(3)	0.076(2)/I	0.077	0.00157
C3□O2	1.249(3)	0.039(2)/I	0.040	-0.00027
C2□O1	1.328(3)	0.045(2)/I	0.044	0.00074
C1□C2	1.369(3)	0.045(2)/I2	0.044	0.0003
C1□C3	1.442(3)	0.050(2)/I2	0.049	0.00162
C2□C4	1.520(3)	0.052(2)/I2	0.051	0.00012
C5□C9	1.533(3)	0.053(2)/I2	0.052	0.0004
C4□C6	1.533(3)	0.053(2)/I2	0.052	0.00037
C3□C5	1.538(3)	0.054(2)/I2	0.053	0.00042
C5□C10	1.542(3)	0.054(2)/I2	0.053	0.00048
C5□C11	1.542(3)	0.054(2)/I2	0.053	0.00048
C4□C7	1.544(3)	0.054(2)/I2	0.053	0.00053
C4□C8	1.544(3)	0.054(2)/I2	0.053	0.00053
C1...O1	2.312(8)	0.053(2)/I3	0.053	0.0023
C1...O2	2.372(10)	0.053(2)/I3	0.054	0.00269
C4...O1	2.39(18)	0.060(2)/I3	0.061	0.00371
C5...O2	2.397(16)	0.059(2)/I3	0.059	0.00391
C2...C3	2.455(9)	0.055(2)/I3	0.055	0.00342
C9...C10	2.479(44)	0.072(2)/I3	0.072	0.00275
C9...C11	2.479(44)	0.072(2)/I3	0.072	0.00275
C10...C11	2.488(109)	0.074(2)/I3	0.074	0.0032
C6...C7	2.505(32)	0.072(2)/I3	0.072	0.00249
C6...C8	2.505(32)	0.072(2)/I3	0.072	0.00249
C3...C9	2.522(20)	0.067(2)/I3	0.067	0.00137
O1...O2	2.519(16)	0.090(2)/I3	0.091	-0.00409
C7...C8	2.543(44)	0.073(2)/I3	0.074	0.00287
C3...C10	2.552(18)	0.083(2)/I3	0.083	0.00404
C3...C11	2.552(18)	0.083(2)/I3	0.083	0.00404
C2...C6	2.552(16)	0.066(2)/I3	0.067	0.00171

C1...C5	2.559(15)	0.065(2)/3	0.065	0.00223
C1...C4	2.598(14)	0.061(2)/3	0.062	0.00196
C3...O1	2.749(13)	0.072(10)/4	0.073	0.00201
C2...O2	2.851(10)	0.071(10)/4	0.071	0.00139
C2...C5	3.834(13)	0.103(10)/5	0.066	0.00995
C3...C4	3.906(12)	0.102(10)/5	0.065	0.0086
C5...O1	4.284(14)	0.084(10)/6	0.080	0.0109
C4...O2	4.368(12)	0.082(10)/6	0.078	0.00712
C6...C11	5.023(60)	0.308(12)/7	0.293	-0.01482
C4...C5	5.157(14)	0.096(12)/7	0.081	0.01714

^a для амплитуд колебаний в скобках приведена $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$,

^b величины рассчитаны на основании силового поля полученного, в приближении B3LYP/cc-pVTZ,

^c номера групп, в которых варьировались амплитуды колебаний.

Структурный анализ, выполненный для модели молекулы DPM с симметрией C_{2v} и геометрическими параметрами, рекомендованными авторами [81] приводит к значительному увеличению фактора рассогласования: $R_f = 9.6\%$. В соответствии с критерием Гамильтона [122] для уровня значимости 0.01, значения $R_f \geq 3.8\%$ следует считать значимо отличными от минимального $R_f = 3.4\%$.

Таким образом, результаты повторной интерпретации электронографических данных для DPM в совокупности с данными квантово-химических расчетов свидетельствуют о том, что в газовой фазе дипивалоилметан существует в енольной форме. Молекулы имеют симметрию C_s с асимметричной водородной связью.

III.3.4. Обсуждение результатов

В табл. III.3.4.1. приведены геометрические параметры дипивалоилметана, полученные в результате интерпретации электронографических данных, а также теоретически рассчитанные величины. Отметим, что полученные в результате структурного анализа параметры неплохо воспроизводятся квантово-химическими расчетами. Как уже отмечено выше, структуры двух енольных конформеров DPM полученные в результате квантово-химических расчетов, отличаются лишь ориентацией *трет*-бутильной группы, расположенной со стороны

карбонильной группы C=O, относительно енольного фрагмента. В результате структурного анализа определена конфигурация DPM, в которой обе *трет*-бутильные группы повернуты относительно их положения в оптимизированных формах «енол 1» и «енол 2»: экспериментальные значения торсионных углов $\tau_1(\text{C6C4C2O1})$ и $\tau_2(\text{C9C5C3O2})$, отличаются от расчетных на $10(45)^\circ$ и $30.1(37)^\circ$ соответственно. Эти углы следует, вероятно, считать эффективными, обусловленными крутильным колебаниям *трет*-бутильных групп.

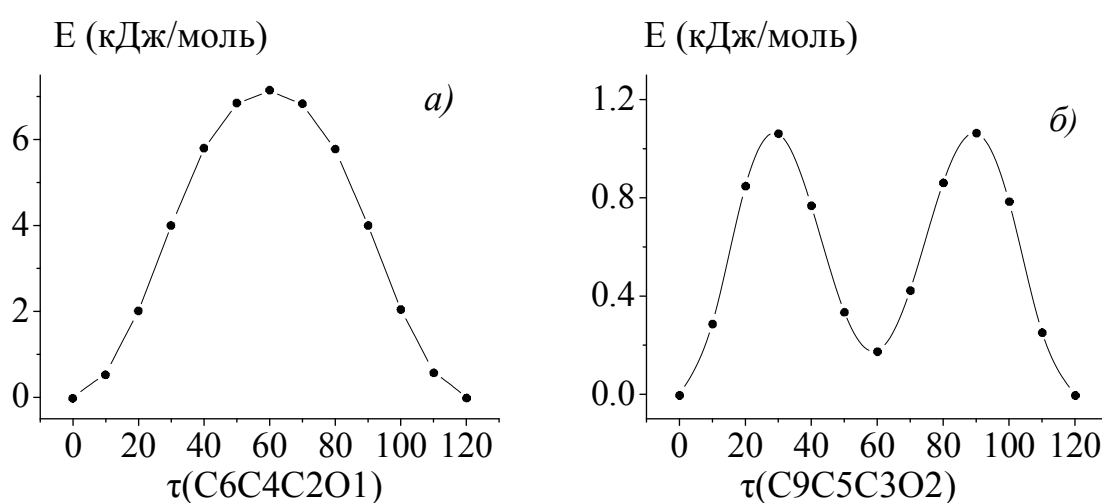


Рис. III.3.4.1. Потенциальные кривые внутреннего вращения *трет*-бутильных групп, рассчитанные в приближении B3LYP/сс-pVTZ:
 а) группа $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ расположена со стороны гидроксильной группы $\text{C}(\text{OH})$;
 б) группа $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ расположена со стороны карбонильной группы $\text{C}(\text{O})$.

В рамках данной работы исследовано внутреннее вращение *трет*-бутильных групп в молекуле DPM с помощью метода B3LYP с базисами 6-31G(d,p) и сс-pVTZ. На рис. III.3.4.1 представлены потенциальные кривые внутреннего вращения *трет*-бутильных групп, рассчитанные в приближении B3LYP/сс-pVTZ. Для группы $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, расположенной со стороны О-Н группы, барьер внутреннего вращения составил 6.3 кДж/моль (B3LYP/6-31G(d,p)) и 7.2 кДж/моль (B3LYP/сс-pVTZ), а для группы $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, расположенной со стороны C=O, барьер внутреннего вращения составил 1.5 кДж/моль (B3LYP/6-31G(d,p)) и 1.0 кДж/моль (B3LYP/сс-pVTZ).

Считая вращение *трет*-бутильных групп в DPM независимым, для каждой из групп $C(CH_3)_3$ на основании полученных зависимостей потенциальной энергии от величины торсионного угла $E(\tau)$ выполнен расчет эффективного угла поворота $\tau_{эф}$ путем усреднения с учетом весового фактора Больцмана. В результате получены значения $\tau_{эф}(C9C5C3O2)=29.6^\circ$ и $\tau_{эф}(C6C4C2C1)=15.2^\circ$, что согласуется с экспериментально определенными значениями $(30.1(37)^\circ$ и $10(45)^\circ$).

В таблице III.3.4.1. приведены структурные параметры DPM, полученные в настоящей работе и рекомендованные авторами [81]. Заметим, что ни одна из рассмотренных авторами [81] конфигурация, согласно результатам квантово-химических расчетов, не соответствует стационарным точкам на ППЭ.

Таблица III.3.4.1. Структурные параметры енольной формы дипивалоилметана

Модель	C_{2v}	C_s	
Параметр	[81]	[наст. работа]	[81]
$r_g(C1-C3)$	1.449(6)	1.443(3)	1.502(6)
$r_g(C1-C2)$	—	1.369(3)	1.341(18)
$r_g(C3-C5)$	1.526(4)	1.538(3)	1.522(6)
$r_g(C5-C9)$	1.558(4)	1.533(3)	1.552(4)
$r_g(C3-O2)$	1.277(6)	1.249(3)	1.244(8)
$r_g(C2-O1)$	—	1.328(3)	1.329(18)
$r_g(O1-H2)$	1.285(25)	1.009(3)	1.01(5)
$r_g(O1 \cdots O2)$	2.405(18)	2.526(11)	2.612(11)
$\angle C1C3O2$	117.6(4)	123.4(9)	123(2)
$\angle C1C2O1$	—	118.0(7)	128(2)
$\angle C2O1H2$	75(4)	105.7	86(6)
$\angle C3C1C2$	120.6(4)	121.6(7)	117(16)
$\angle C1C3C5$	113.6(6)	118.3(25)	122(1)
$\angle C1C2C4$	—	128.0(14)	122(1)

На рисунке III.3.4.2. представлена кривая изменения потенциальной энергии при изменении положения атома водорода между двумя атомами кислорода для енольной формы «*енол I*» DPM, рассчитанная в приближении B3LYP/6-31G(d,p). На кривой выделяются два симметричных минимума,

соответствующих $r(\text{O1-H})=r(\text{O2-H})=1.016\text{\AA}$. Максимум кривой соответствует $r(\text{O1}\cdots\text{H}) = r(\text{O2}\cdots\text{H}) = 1.206\text{\AA}$. Высота барьера составляет $E = 8.5$ кДж/моль. Расчеты для второго конформера «енол 2» приводят к сходным результатам, высота барьера переноса протона в этом случае лишь на 0.5 кДж/моль выше, чем в случае «енол 1». Можно отметить, что высота рассчитанных барьеров переноса протона невелика, что позволяет атому водорода достаточно свободно мигрировать между двумя атомами кислорода. С другой стороны, согласно данным ИК - спектров [41], величина $\nu(\text{OH}) \sim 2634\text{ см}^{-1}$ для дипивалоилметана в растворе CCl_4 свидетельствует о преимущественной локализации енольного атома водорода вблизи одного из атомов кислорода, а также о наличии сильной внутримолекулярной водородной связи.

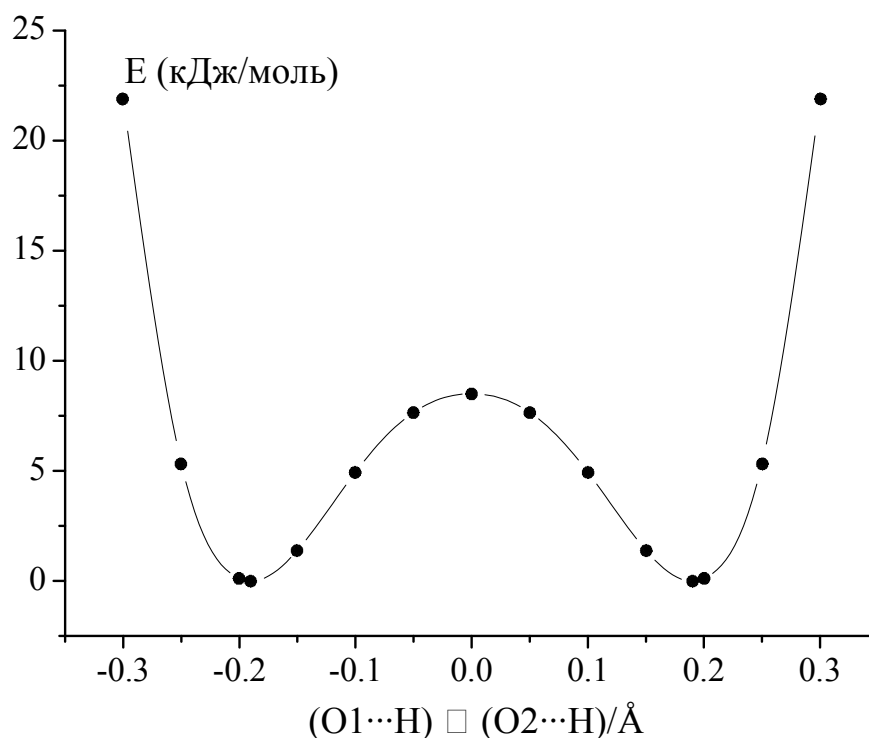


Рис. III.3.4.2. Кривая изменения потенциальной энергии в зависимости от положения енольного атома водорода в молекуле дипивалоилметана.

Для различных форм молекулы DPM в данной работе был выполнен анализ распределения электронной плотности в рамках схемы NBO-анализа. В табл. III.3.4.2 приведены наибольшие рассчитанные значения энергий взаимодействия по типу «донор-акцептор» $E^{(2)}$, полученные при NBO-

анализе с использованием теории возмущений второго порядка. Отметим, что в молекуле DPM, как и в других молекулах β -дикетонов, взаимодействия между неподеленной электронной парой на атоме кислорода O1 ($lp2(O1)$) и π^* разрыхляющей орбиталью (C1-C2), а также между π орбиталью (C1-C2) и π^* разрыхляющей орбиталью (C3-O2) обеспечивают наличие π -сопряжения в енольном фрагменте. Кроме того, наличие гиперсопряжения между неподеленной парой атома кислорода O2 ($lp2(O2)$) и σ^* разрыхляющей орбиталью (O1-H2) приводит к образованию сильной внутримолекулярной водородной связи. Существование таких сильных донорно-акцепторных взаимодействий приводит к значительному понижению энергии и стабилизации енольной формы. Заметим, что анализ NBO не показывает наличия гиперсопряжения между *трет*-бутильными группами с двойными связями C=C и C=O ни в енольной, ни в кетонной форме.

Таблица III.3.4.2. Энергии донорно-акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$ (кДж/моль) для двух енольных форм и кетона (*sc,sc*) дипивалоилметана, полученные при анализе NBO

$E^{(2)}$ (кДж/моль)	<i>Енол 1</i>	<i>Енол 2</i>
$\pi(C1-C2) \div \pi^*(C3-O2)$	146.7	159.5
$lp2(O1) \div \pi^*(C1-C2)$	190.8	197.8
$lp2(O2) \div \sigma^*(C1-C3)$	41.2	38.4
$lp1(O1) \div \sigma^*(C1-C2)$	34.9	35.1
$lp2(O2) \div \sigma^*(C3-C5)$	78.0	72.8
$lp2(O2) \div \sigma^*(O1-H)$	134.6	154.6
Кетон (<i>sc,sc</i>)		
$lp2(O2) \div \sigma^*(C1-C3)$	96.3	
$lp2(O1) \div \sigma^*(C1-C2)$	96.3	
$lp2(O1) \div \sigma^*(C2-C4)$	84.9	
$lp2(O2) \div \sigma^*(C3-C5)$	84.9	

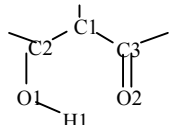
III.4. Заключение

Влияние заместителей в β -положении на строение β -дикетонов

В результате выполненных экспериментальных и теоретических исследований в рамках данной работы была впервые установлена структура

свободных молекул ВА, а также исправлены имевшиеся в литературе неточности и ошибочные представления о таутомерных свойствах и строении АсАс и DPM. Показано, что заместители CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 относятся к первой группе заместителей, согласно классификации авторов [55], в результате чего во всех трех случаях доминирующей таутомерной формой является енол. Однако, если в случае ВА и DPM в газовой фазе при комнатной температуре присутствует только енольная форма, пары ацетилаcetона при 671К содержат 36(5)% кетона, причем содержание кето-формы растет с ростом температуры.

Таблица III.4.1. Основные структурные параметры енольных форм DPM, ВА, АсАс, полученные (Å, град.)

	DPM	АсАс	ВА
	ЭГ (r_{hl} , \angle_{hl})		
$r(\text{C1-C3})$	1.442(3)	1.441(3)	1.373(3)
$r(\text{C1-C2})$	1.369(3)	1.368(3)	1.443(3)
$r(\text{C3-O2})$	1.249(3)	1.248(3)	1.308(3)
$r(\text{C2-O1})$	1.328(3)	1.326(3)	1.256(3)
$r(\text{O1-H})$	1.009(3)	1.007(3)	1.014(4)
$\angle(\text{C3C1C2})$	121.6(7)	121.1(8)	120.1(8)
$\angle(\text{O2C3C1})$	123.4(10)	121.0(20)	122.1(8)
$\angle(\text{O1C2C1})$	118.0(8)	121.3(12)	120.7(8)

В табл. III.4.1. приведены основные структурные параметры енольных форм DPM, ВА, АсАс. Отметим, что геометрические параметры енольного фрагмента $-\text{C3}(\text{O2})-\text{C1}-\text{C2}(\text{O1})\text{H}-$ достаточно близки для всех рассматриваемых молекул. То есть, замена метильных групп в β -положении на фенильную или *трет*-бутильные группы не приводит к значительным изменениям геометрии енольного фрагмента (см. табл. III.4.1).

В литературе встречаются попытки связать влияние заместителей со свойствами внутри молекулярной водородной связи в β -дикетонах. Так, М. Valiki с сотр. [41] полагают, что присутствие *трет*-бутильной группы в β -положении, подобно влиянию фенильных групп, приводит к усилению

водородной связи по сравнению с молекулой АсАс и стабилизирует енольную форму. Авторы [41], на основании анализа данных квантово-химических расчетов и ИК-спектров, делают заключение что, прочность водородной связи должна уменьшаться в ряду: DPM > ВА > АсАс.

Таблица III.4.2. Расчитанные параметры, характеризующие водородную связь в енольных формах АсАс, DPM и ВА ^a

	АсАс	DPM	ВА
r(O1...O2)	2.533	2.507	2.511
r(O1-H)	1.006	1.008	1.010
r(O2...H)	1.615	1.581	1.588
Q(O1-H)	0.615	0.608	0.608
Q(O2...H)	0.111	0.119	0.119
q(O1)	-0.655	-0.682	-0.643
q(O2)	-0.635	-0.641	-0.652
q(R1)	0.035	-0.013	0.023
q(R2)	0.008	-0.008	0.034
q(H)	0.214	0.220	0.218
q(енол) ^б	-0.257	-0.196	-0.269
ω(O1-H)	2990	2938	2934

^a расчет B3LYP/aug-cc-pVTZ; длина связей в Å; Q- порядок связи; q- заряд на атоме, ē; ω- частота колебания, см⁻¹.

^б заряд енольного фрагмента -C(O)-C-C(OH)-.

В табл. III.4.2 приведены рассчитанные (B3LYP/aug-cc-pVTZ) параметры, характеризующие распределение электронной плотности в енольном фрагменте и водородную связь в енольных формах DPM, ВА и АсАс. Можно отметить некоторое удлинение связи r(O-H) вместе с уменьшением расстояния r(O...O), что может свидетельствовать в пользу усиления водородной связи в ВА и DPM по сравнению с АсАс. Однако такой эффект вряд ли может быть объяснен электроотрицательностью заместителей, поскольку величины суммарных зарядов заместителей во всех трех случаях близки к нулю. Более того, суммарный заряд енольного фрагмента практически одинаков во всех трех молекулах.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В α -ПОЛОЖЕНИИ НА КЕТО-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ В β -ДИКЕТОНАХ

Как уже отмечалось выше, таутомерные свойства β -дикетонов в значительной степени обусловлены характером и положением радикалов-заместителей. Если в случае β -замещенных соединений проводилось систематическое изучение влияния природы заместителей на таутомерные свойства [55], то для α -замещенных β -дикетонов подобных исследований не предпринималось.

В настоящей работе посредством квантово-химических расчетов исследованы таутомерные и конформационные свойства ряда α -замещенных ацетилацетона, α -АсАс, $\text{CH}_3\text{-C(O)-CHX-C(O)-CH}_3$ (с заместителями $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{CONH}, \text{OCH}_3, \text{CN}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{NO}_2$).

IV.1. Квантово-химические расчеты

С целью определения стабильных кетонных и енольных форм исследованных β -дикетонов выполнено сканирование поверхности потенциальной энергии при изменении торсионных углов $\tau(\text{C-C-C-O})$ в случае кетонных форм, а также торсионных углов, определяющих взаимное расположение метильных групп и α -заместителей в случае енольных форм с шагом 20° в приближении B3LYP/6-31G(d,p). Квантово-химические расчеты показывают, что для всех рассматриваемых α -АсАс существует только одна стабильная енольная форма, за исключением α -CONH-АсАс, имеющего два енольных конформера, отличающихся ориентацией -CONH группы.

Для кетонной формы во всех случаях обнаружены два стабильных конформера. Для полученных стабильных форм была проведена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний в приближениях B3LYP и MP2 с различными базисами.

Для всех изученных молекул также были проведены расчеты функций внутреннего вращения α -заместителей в енольных формах.

IV.2. Таутомерные свойства и строение енольных форм

На рис. IV.2.1 показаны две возможные енольные формы α -АсАс, отличающиеся друг от друга ориентацией метильной группы, расположенной со стороны карбоксильной группы. В конформации «енол 1» группы CH_3 располагаются так, что связи C-H , лежащие в плоскости енольного фрагмента, «заслоняют» двойные связи $\text{C1}=\text{C2}$ и $\text{C3}=\text{O2}$, в случае конформации «енол 2» связи C-H , лежащие в плоскости енольного фрагмента, «заслоняют» связи C-O . В зависимости от вида заместителя в α -положении реализуется та или иная енольная форма. Так, в случае заместителей $-\text{H}$, $-\text{F}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ стабильной оказалась конформация «енол 1», во всех остальных случаях – «енол 2». По всей видимости, в данном случае ключевую роль играет размер заместителя. При помещении в α -положение объемных заместителей, их взаимное отталкивание с метильными группами в β -положении приводит к реализации конфигурации «енол 2».

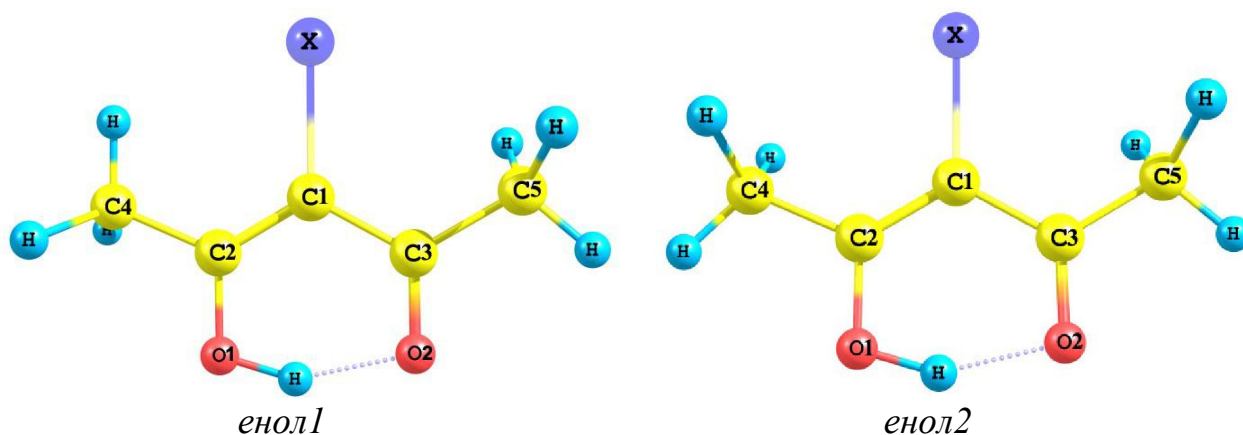


Рис. IV.2.1. Енольные формы α -замещенных-ацетилацетона.

На рис. IV.2.1. представлены потенциальные кривые внутреннего вращения заместителей в α -положении, рассчитанные в приближении V3LYP/6-31G(d,p). Величина барьера внутреннего вращения для этильной группы C_2H_5 (2.6 кДж/моль) оказалась значительно выше по сравнению с барьером для CH_3 группы (1.3 кДж/моль). Для C_2H_5 величина торсионного

угла $\tau(\text{C2C1C}_\text{X}\text{C})$, соответствующего минимуму на потенциальной кривой, равна 90° .

В случае заместителя CONH_2 , на потенциальной кривой наблюдаются два минимума, отвечающие значениям торсионного угла $\tau(\text{C2C1C}_\text{X}\text{O})$ 0° и 180° , которые соответствуют двум возможным енольным формам. Величина барьера вращения группы $-\text{CONH}_2$ составляет 46.0 (кДж/моль). Интересно отметить, что для $\alpha\text{-NO}_2\text{-AcAc}$ торсионный угол $\tau(\text{C2C1N}_\text{X}\text{O})$, соответствующий минимуму на потенциальной кривой равен 24.2° в приближении B3LYP/6-31G(d,p), и 32.5° в приближении B3LYP/cc-pVTZ, т.е. симметрия енольной формы $\alpha\text{-NO}_2\text{-AcAc}$ отлична от C_s , хотя, казалось бы, π -сопряжение в фрагменте $\text{NO}_2\text{-C}=\text{C}$ должно иметь тенденцию удерживать NO_2 -группу в одной плоскости с енольным кольцом. Величина барьера внутреннего вращения для NO_2 группы составляет 21.4 кДж/моль. Наибольшее значение барьера внутреннего вращения получено в случае $\alpha\text{-C}_6\text{H}_5\text{-AcAc}$ для C_6H_5 группы: 60.7 кДж/моль (B3LYP/6-31G(d,p)). При этом торсионный угол $\tau(\text{C2C1C}_\text{X}\text{C})$, соответствующий минимуму на потенциальной кривой равен 90° , т.е. ортогональное расположение плоскости фенильного кольца к плоскости енольного фрагмента оказалось наиболее энергетически выгодным. Напомним, что в молекуле бензоилацетона и дибензоилметана, когда C_6H_5 группы находятся в β -положении, то сверхсопряжение между фенильным и ближайшими к ним двойными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ стабилизирует почти копланарное их расположение. Очевидно, что в случае расположения C_6H_5 группы в α -положении более значимым оказываются стерические эффекты, приводящие к развороту фенильного кольца. Отметим, что во всех указанных случаях, величина барьера внутреннего вращения достаточно велика (от 21.4 до 60.7 кДж/моль) по сравнению с энергией теплового движения $RT=2.5$ (кДж/моль) при $T=298\text{K}$, исключая $\alpha\text{-CH}_3\text{-AcAc}$ (1.3 кДж/моль), т.е. вращение заместителя в α -положении вокруг связи C1-C_X даже при относительно высоких

температурах может считаться свободным, по всей видимости, лишь в случае метильной группы.

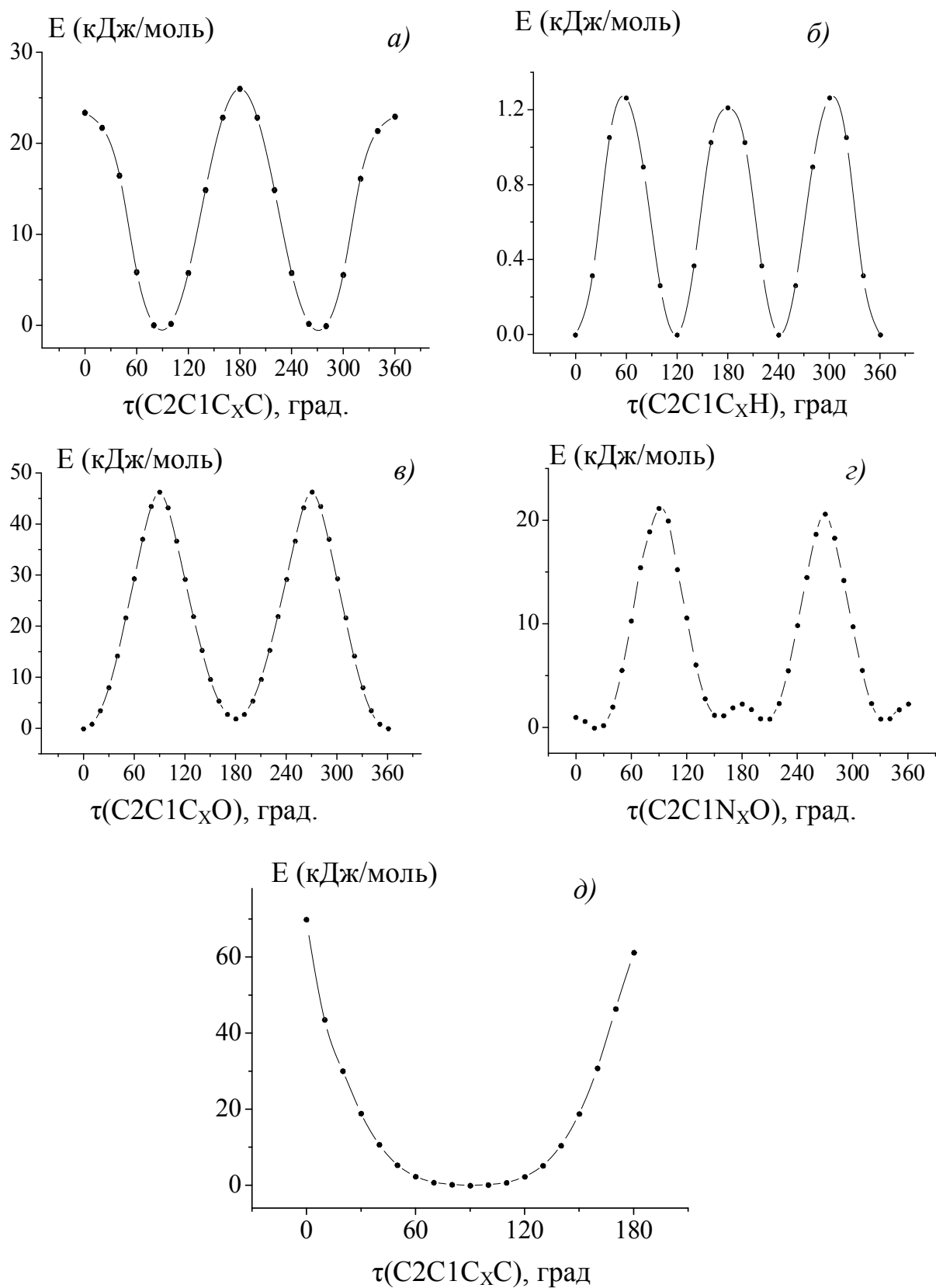


Рис. IV.2.2. Потенциальные кривые внутреннего вращения, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d,p)

а) C_2H_5 , б) CH_3 , в) CON , г) NO_2 , д) C_6H_5 .

Таблица IV.2.1. Величины двугранных углов τ_1 и τ_2 (град.), относительные энергии, $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}}$ и относительные свободные энергии Гиббса, $\Delta G^\circ_{298} = G^\circ_{298(\text{кетон})} - G^\circ_{298(\text{енол})}$ (кДж/моль) енольных и кетонных конформеров $\text{CH}_3\text{-C(O)-CHX-C(O)-CH}_3$, полученные из квантово-химических расчетов

X	CH_3			Br		Cl		F		CHO		
	енол	sp,ac	ac,ac	sp,ac	sc,sc	ac,sp	sc,sc	sc,ac	sc,sc	енол2	sc,ac	ac,sp
B3LYP/6-31G(d,p)												
τ_1^a	-	-30.7	89.3	16.5	90.5	97.5	83.9	104.2	-69.4	-	76.2	106.0
τ_2^a	-	127.4	94.0	109.2	90.8	23.7	92.3	70.4	69.5	-	98.0	-14.7
ΔE	0	24.0	18.5	24.9	29.4	32.0	30.0	23.6	29.2	1.8	59.6	59.8
ΔG°	0	19.7	17.3	17.5	22.9	23.3	23.7	19.9	22.2	0.3	50.6	50.5
B3LYP/cc-pVTZ												
τ_1^a	-	-33.1	91.2	27.6	80.9	95.6	84.9	101.9	-72.2	-	73.8	99.9
τ_2^a	-	127.0	92.4	102.5	93.4	25.1	90.2	72.6	72.2	-	98.6	-17.3
ΔE	0	2.1	16.7	24.7	26.9	30.9	30.2	22.6	29.0	1.6	19.4	58.2
ΔG°	0	18.4	15.4	16.8	18.8	22.1	23.0	17.4	19.2	-0.2	45.5	47.3
MP2/6-31G(d,p)												
τ_1^a	-	-31.9	91.8	14.0	89.8	94.5	88.1	99.4	-70.6	-	95.6	101.8
τ_2^a	-	122.6	92.4	100.7	92.7	16.9	90.7	75.5	70.6	-	98.0	-15.3
ΔE	0	0.1	-4.6	2.7	6.2	9.3	6.5	-0.2	3.2	0.7	31.8	30.6
ΔG°	0	-3.9	-4.4	-5.3	0.1	-0.04	0.7	-4.9	-5.2	-0.8	21.3	19.8
MP2/cc-pVTZ												
τ_1^a	-	-32.8	91.9	20.6	89.4	94.0	87.7	98.4	-86.3	-	94.6	99.4
τ_2^a	-	123.6	92.9	98.5	93.3	17.6	91.4	77.3	61.9	-	95.3	-17.8
ΔE	0	15.5	9.8	19.4	19.8	22.9	20.9	10.5	16.6	0.5	46.8	46.9
ΔG°	0	7.2	6.6	11.4	13.5	13.8	14.5	5.9	8.2	-1.1	36.3	36.1
X	C_2H_5			OCH_3		CN		NO_2		C_6H_5		H
	енол	ac,ac	sp,ac	ac,sc	sp,ac	ac,sp	sc,sc	sp,ac	sc,ac	ac,sc	sp,ac	sc,sc
B3LYP/6-31G(d,p)												
τ_1^a	-	96.3	-28.6	97.1	-26.9	97.5	82.5	27.7	82.2	106.9	-19.5	88.1
τ_2^a	-	92.4	116.6	82.6	116.9	22.1	89.1	96.4	95.2	53.9	109.6	88.1
ΔE	0	18.4	23.0	28.8	26.2	64.3	61.0	47.4	47.2	30.5	32.5	23.8
ΔG°	0	13.0	14.7	28.0	22.8	58.3	58.2	35.7	38.0	27.5	28.1	22.2
B3LYP/cc-pVTZ												
τ_1	-	97.4	-30.0	97.1	-26.4	95.6	83.4	7.4	85.0	104.3	-20.0	87.8
τ_2	-	88.8	114.4	83.7	115.2	23.9	87.6	94.3	93.3	53.8	107.0	87.8
ΔE	0	17.7	22.7	29.5	27.8	66.2	62.9	42.3	41.9	30.6	34.5	27.1
ΔG°	0	11.5	13.3	24.4	20.3	55.9	56.5	28.6	31.7	26.3	28.1	23.7
MP2/6-31G(d,p)												
τ_1	-	98.5	-29.2	94.1	-23.6	100.0	85.6	4.7	83.7	103.3	-19.9	88.4
τ_2	-	92.3	113.3	86.4	112.3	-3.5	88.1	94.1	96.5	36.7	107.5	88.4
ΔE	0	-2.7	1.0	9.9	5.6	38.9	35.4	12.0	16.2	15.4	16.1	6.2
ΔG°	0	-7.5	-6.7	5.5	-1.5	30.1	30.3	-0.8	6.0	12.3	10.6	3.5
MP2/cc-pVTZ												
τ_1	-	98.3	-27.8	95.3	-24.8	99.0	85.3	5.2	85.8	101.8	-16.6	88.6
τ_2	-	92.8	109.5	87.6	110.8	-3.6	88.7	92.7	96.6	27.6	104.5	88.6
ΔE	0	11.7	16.9	21.1	18.8	53.2	49.4	24.7	28.4	27.1	29.3	20.3
ΔG°	0	6.9	11.2	16.7	11.8	44.4	44.3	11.8	18.2	24.0	23.8	15.7

^a $\tau_1 = \tau(\text{C3C1C2O1})$, $\tau_2 = \tau(\text{C2C1C3O2})$. Обозначения атомов см. на рис. IV.2.1.

В табл. IV.2.1. приведены величины относительных энергий $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}}$ и относительных свободных энергий Гиббса $\Delta G^{\circ}_{298} = G^{\circ}_{298(\text{кетон})} - G^{\circ}_{298(\text{енол})}$ таутомерных форм исследованных молекул. Отметим, что если величины ΔE и в расчетах методом B3LYP, и в варианте MP2, совпадают по знаку (т.е., одинаково предсказывают наиболее энергетически выгодный таутомер), то значения ΔG , рассчитанные в приближении MP2/6-31G(d,p) во многих случаях не совпадают по знаку с остальными методами (см. табл. IV.2.1). Отметим, что значения геометрических параметров стабильных конформеров, полученные на всех уровнях расчетов, достаточно близки. Недостатки же приближения MP2/6-31G(d,p) в предсказании таутомерного состава обсуждались ранее [55]. Таким образом, можно заключить, что, в отличие от β -замещенных соединений [55], во всех исследованных случаях квантово-химические расчеты предсказывают превалирование енольной формы, независимо от представлений об электроотрицательности заместителей в α -положении или наличия у них неподеленных электронных пар. Во всех изученных молекулах енольный таутомер имеет плоское строение углерод-кислородного каркаса O-C-C-C-O. Можно отметить, что величины межъядерных расстояний и углов в енольных формах различных α -замещенных β -дикетонов несколько отличаются друг от друга (см. табл. IV.2.2). Влияние природы заместителя на геометрию молекулы принято связывать с изменением значения валентного ипсо-угла при заместителе (в данном случае $\angle C2C1C3$), а также длин связей, образующих этот угол ($r(C1-C2)$ и $r(C1-C3)$). Можно отметить, что если ипсо-угол в случае донорных заместителей в α -замещенных β -дикетонах (таких как, например, CH_3) уменьшается, а в случае акцепторных (Cl) увеличивается, то изменения длин связей $r(C1-C2)$ и $r(C1-C3)$ не обнаруживают такой явной тенденции от природы заместителя в α -положении. Хотя можно отметить, что наибольшие величины $r(C-C)$ в енольном фрагменте наблюдаются в молекулах с наименьшим значением ипсо-угла.

Таблица IV.2.2. Геометрические параметры енольных и кетонных форм α -AcAc
 $\text{CH}_3\text{-C(O)-CHX-C(O)-CH}_3$ (B3LYP/cc-pVTZ) *

X	H	OCH ₃	Cl	Br	F	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CN	COH		NO ₂
<i>Енол1 Енол2</i>												
r(C1-C2)	1.367	1.379	1.374	1.375	1.362	1.379	1.386	1.385	1.398	1.404	1.397	1.394
r(C1-C3)	1.440	1.449	1.445	1.446	1.440	1.451	1.455	1.453	1.459	1.453	1.463	1.456
r(O1-C2)	1.324	1.327	1.321	1.320	1.329	1.323	1.322	1.326	1.308	1.303	1.303	1.305
r(O2-C3)	1.245	1.252	1.245	1.246	1.242	1.248	1.254	1.255	1.251	1.247	1.247	1.246
r(O1-H1)	1.006	1.011	1.009	1.011	0.999	1.012	1.020	1.019	1.03	1.028	1.034	1.027
r(O2…H1)	1.615	1.585	1.579	1.564	1.656	1.539	1.525	1.517	1.501	1.493	1.472	1.489
r(O1…O2)	2.533	2.515	2.504	2.492	2.561	2.472	2.472	2.464	2.459	2.449	2.437	2.444
∠O1C2C4	114.0	114.7	114.8	114.4	115.1	111.9	113.1	111.6	114.8	114.3	113.4	113.8
∠O2C3C5	119.8	119.8	119.7	119.2	121.3	117.4	118.4	117.8	118.9	117.4	118.3	118.1
∠C2C1X	119.6	120.3	119.0	118.9	119.3	121.8	121.6	123.6	120.1	121.3	119.1	119.1
∠C2C1C3	120.8	120.3	121.6	121.4	123.6	117.7	118.0	117.3	119.1	118.2	118.1	120.7
∠H1O1C2	105.9	105.6	106.1	106.1	106.5	105.6	105.3	105.5	105.7	106.1	105.5	106.4
<i>Кетонная форма</i>												
	<i>sc,sc</i>	<i>sp,ac</i>	<i>sc,sc</i>	<i>sp,ac</i>	<i>ac,s</i>	<i>ac,ac</i>	<i>ac,sc</i>	<i>ac,ac</i>	<i>sc,sc</i>	<i>sc,ac</i>		<i>sc,ac</i>
r(C1-C2)	1.533	1.535	1.550	1.538	1.54	1.541	1.550	1.541	1.562	1.538		1.549
r(C1-C3)	1.533	1.545	1.544	1.535	1.53	1.538	1.538	1.541	1.563	1.553		1.562
r(O1-C2)	1.208	1.209	1.202	1.206	1.20	1.210	1.209	1.210	1.204	1.209		1.207
r(O2-C3)	1.208	1.207	1.208	1.208	1.20	1.209	1.210	1.209	1.201	1.204		1.199
∠C3C1C2	108.2	111.8	107.4	113.6	109.	106.3	110.3	106.1	105.7	107.1		107.9
∠O1C2C1	120.6	119.6	121.4	121.1	119.	120.0	118.3	120.0	118.1	120.5		115.6
∠O2C3C1	120.6	119.9	117.5	116.3	119.	121.2	122.1	121.0	120.4	118.8		121.3
∠C2C1X	108.0	109.4	111.4	106.6	109.	114.8	114.1	114.7	114.1	109.9		116.9
O1C1CC2	87.8	-26.4	91.4	27.6	101.	97.4	104.3	91.2	83.4	73.8		85.0
O2C2CC1	87.8	115.2	85.3	102.5	72.6	88.8	53.8	92.4	87.6	98.6		93.3
O1C2C4H3	-6.8	-5.0	-9.6	12.0	-	-9.9	-5.2	-7.5	-5.5	-2.7		4.7
O2C3C5H6	-6.8	13.5	-9.8	-5.7	-3.6	-7.8	4.2	-9.1	-7.0	-7.1		11.1

* обозначения атомов см. на рис.IV.2.1.

IV.3. Анализ распределения электронной плотности в енольных формах α - замещенных ацетилацетона

Для енольных и кетонных форм исследованных α -АсАс, изучено распределение электронной плотности в рамках схемы анализа NBO. В табл. IV.3.1 и IV.3.2 приведены величины зарядов на атомах, порядки связей, а также энергии донорно-акцепторного взаимодействия, рассчитанные в приближении B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Во всех случаях в енольных формах наблюдаются сильные взаимодействия между неподеленной электронной парой на атоме кислорода O1 ($lp_2(O1)$) и орбиталью $\pi^*(C1-C2)$, а также между орбиталями $\pi(C1-C2)$ и $\pi^*(C3-O2)$. На рис. IV.3.1 такие взаимодействия показаны на примере молекулы ацетилацетона. Кроме того, как видно из данных табл. IV.2.2 и рис. IV.3.2 наличие гиперсопряжения между неподеленной парой атома кислорода O2 ($lp_2(O2)$) и разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(O1-H1)$ приводит к образованию сильной внутримолекулярной водородной связи. Величины зарядов на атомах в енольном фрагменте во всех молекулах оказались достаточно близки, причем явной тенденции изменения распределения зарядов от природы заместителей не наблюдается. Некоторые отличия наблюдаются лишь в величине заряда атома углерода C1, непосредственно связанного с X заместителем. То есть, наличие заместителя в α -положении оказывает незначительное влияние на распределение зарядов в углерод-кислородном каркасе молекул.

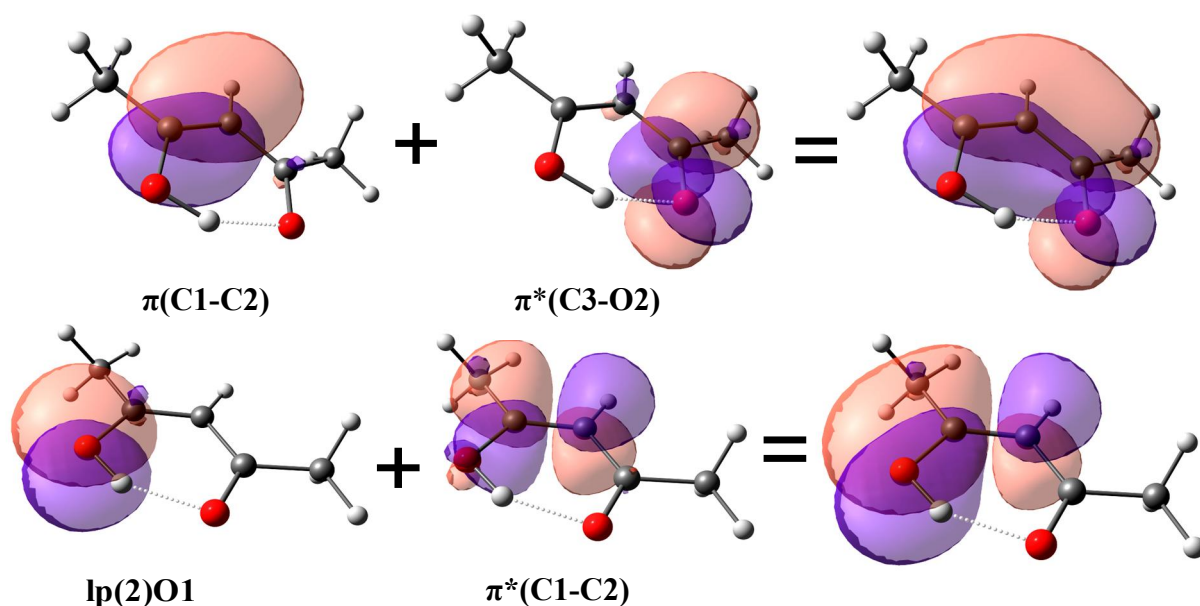


Рис. IV.3.1. Гиперсопряжение между орбиталями $\pi(\text{C1-C2})$ и $\pi^*(\text{C3-O2})$ (вверху) и между $\pi^*(\text{C1-C2})$ и неподеленной электронной парой атома кислорода O1 (внизу) в молекуле ацетилацетона.

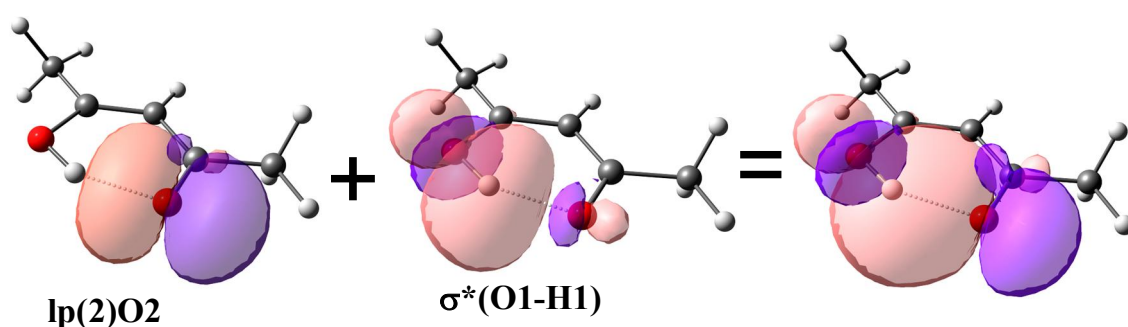


Рис. IV.3.2. Образование водородной связи в молекуле ацетилацетона за счет гиперсопряжения между орбиталью $\sigma^*(\text{O1-H1})$ и неподеленной электронной парой атома кислорода O2.

По всей видимости, наличие сильной внутримолекулярной водородной связи и π -резонанса в енольном кольце приводит к тому, что во всех исследованных случаях более энергетически выгодной оказывается енольная форма.

Таблица IV.3.1 Заряды на атомах (q, e), порядки связей (индексы Вайберга) (Q) в енольных и кетонных формах α -AcAc (B3LYP/aug-cc-pVTZ)

X	H	OCH ₃	Cl	Br	F	C ₂ H ₅	NO ₂	COH		CN	CH ₃	C ₆ H ₅
	<i>Енольная форма</i>							<i>Енол1</i>	<i>Енол2</i>			
q(C1)	-0.471	0.043	-0.265	-0.328	0.156	-0.274	-0.185	-0.406	-0.395	-0.412	-0.276	-0.328
q(C2)	0.466	0.426	0.441	0.436	0.392	0.471	0.515	0.558	0.531	0.530	0.466	0.436
q(C3)	0.532	0.510	0.517	0.511	0.490	0.540	0.551	0.561	0.578	0.574	0.538	0.511
q(O1)	-0.655	-0.653	-0.637	-0.636	-0.648	-0.657	-0.613	-0.615	-0.622	-0.625	-0.652	-0.636
q(O2)	-0.635	-0.631	-0.625	-0.624	-0.620	-0.637	-0.612	-0.624	-0.620	-0.611	-0.639	-0.624
q(X)	0.214	-0.253	-0.017	0.056	-0.352	0.023	-0.279	-0.058	-0.056	-0.061	0.027	0.046
q(H)	0.506	0.506	0.505	0.504	0.509	0.501	0.500	0.499	0.499	0.505	0.501	0.504
Q(C2-C1)	1.553	1.516	1.493	1.503	1.537	1.513	1.409	1.364	1.413	1.424	1.515	1.503
Q(C3-C1)	1.189	1.161	1.176	1.180	1.161	1.185	1.154	1.174	1.134	1.123	1.186	1.180
Q(O1-C2)	1.173	1.163	1.192	1.186	1.149	1.180	1.258	1.272	1.262	1.232	1.180	1.186
Q(O2-C3)	1.588	1.580	1.567	1.567	1.593	1.563	1.578	1.572	1.579	1.607	1.561	1.567
Q(O1-H1)	0.615	0.616	0.596	0.601	0.629	0.596	0.572	0.572	0.561	0.594	0.597	0.601
	<i>Кетонная форма</i>											
	<i>sc,sc</i>	<i>sp,ac</i>	<i>sc,sc</i>	<i>sp,ac</i>	<i>ac,sc</i>	<i>ac,ac</i>	<i>sc,ac</i>	<i>sc,ac</i>		<i>sc,sc</i>	<i>ac,ac</i>	<i>ac,sc</i>
q(C1)	-0.579	-0.060	-0.353	-0.387	0.053	-0.396	-0.280	-0.501		-0.507	-0.395	-0.422
q(C2)	0.599	0.583	0.577	0.570	0.557	0.606	0.590	0.603		0.620	0.606	0.619
q(C3)	0.599	0.584	0.584	0.577	0.565	0.607	0.592	0.614		0.614	0.604	0.619
q(O1)	-0.543	-0.537	-0.513	-0.528	-0.508	-0.544	-0.524	-0.545		-0.524	-0.546	-0.541
q(O2)	-0.543	-0.527	-0.533	-0.522	-0.539	-0.549	-0.492	-0.520		-0.509	-0.548	-0.555
q(X)	0.231	-0.245	-0.033	0.022	-0.36	0.056	-0.21	0.073		-0.012	0.053	0.035
Q(C2-C1)	0.959	0.949	0.928	0.958	0.924	0.948	0.931	0.939		0.907	0.948	0.931
Q(C3-C1)	0.959	0.931	0.940	0.962	0.939	0.947	0.899	0.921		0.898	0.943	0.944
Q(O1-C2)	1.826	1.829	1.852	1.825	1.854	1.823	1.825	1.813		1.842	1.822	1.828
Q(O2-C3)	1.826	1.847	1.821	1.825	1.822	1.819	1.871	1.814		1.860	1.821	1.813

Таблица IV.3.2. Энергии донорно-акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$, полученные для енольных и кетонных форм α -замещенных ацетилацетона при анализе NBO, кДж/моль (B3LYP/aug-cc-pVTZ)

X	H	OCH ₃	Cl	Br	F	C ₂ H ₅	NO ₂	COH		CN	CH ₃	C ₆ H ₅
								<i>Енол1</i>	<i>Енол2</i>			
$\pi(C1-C2) \div \pi^*(C3-O2)$	139.5	135.4	132.1	133.1	129.4	146.8	140.6	-	-	140.0	146.4	143.1
$lp2(O1) \div \pi^*(C1-C2)$	207.4	195.2	214.3	216.9	189.5	202.6	245.5	-	-	232.7	200.6	204.5
$lp2(O2) \div \sigma^*(C1-C3)$	44.3	47.8	44.7	42.0	55.4	36.8	40.2	35.5	35.0	45.5	37.6	39.9
$lp1(O1) \div \sigma^*(C1-C2)$	32.9	30.1	30.4	31.5	26.8	32.32	32.4	32.7	33.2	33.2	31.7	32.5
$lp2(O2) \div \sigma^*(C3-C5)$	77.9	76.5	74.4	73.6	77.7	73.3	66.4	69.7	65.2	74.2	74.2	73.8
$lp2(O2) \div \sigma^*(O1-H1)$	120.2	122.3	137.3	144.6	99.8	161.3	199.1	199.1	218.4	153.3	157.7	152.2
$\sigma(O1-H1) \div \sigma^*(C2-C4)$	27.3	26.5	27.3	27.2	25.4	26.8	27.5	28.3	30.0	28.1	27.7	26.9
$lp1(C1) \div \pi^*(C2-O1)$								907.0	1010.7			
$lp1(C1) \div \pi^*(C3-O2)$								408.4	366.2			
$Lp3(X) \div \pi^*(C1-C2)$			43.5	34.8	61.2							
$\sigma(C1-X) \div \sigma^*(C2-O1)$	28.5	10.2	17.7	21.3	9.2	18.7	10.1	16.5	18.0	17.3	19.6	17.2
$\sigma(C1-X) \div \sigma^*(C3-O2)$	19.3	6.7	11.2	13.5	6.3	13.0	6.3	12.3	10.8	11.9	14.2	11.3
Кетонная форма												
	sc,sc	sp,ac	sc,sc	sp,ac	ac,sc	ac,ac	sc,sc	sc,ac		sc,sc	ac,ac	ac,sc
$lp2(O1) \div \sigma^*(C1-C2)$	97.0	99.7	111.4	103.4	114.4	92.7	24.59	24.09		108.0	92.2	96.9
$lp2(O1) \div \sigma^*(C2-C4)$	85.9	85.0	86.0	85.9	83.1	86.3	18.72	20.16		81.8	86.7	82.2
$lp2(O2) \div \sigma^*(C1-C3)$	97.0	101.2	98.8	94.2	102.4	96.2	123.3	104.3		119.3	97.9	96.3
$lp2(O2) \div \sigma^*(C3-C5)$	85.9	86.4	82.6	80.9	83.7	85.91	82.9	82.7		84.1	85.5	85.4

IV.4. Окислительно-восстановительные свойства енольных форм

α -замещенных ацетилацетона

Для определения влияния заместителей на окислительно-восстановительные свойства α -АсАс были рассмотрены тенденции в изменении энергии граничных орбиталей исследуемых молекул (рис. IV.4).

Замещение Н в АсАс (8) на галоген незначительно изменяет величины ПИ и СЭ и несколько понижает энергию как ВЗМО, так и НСМО. В то время как замещение Н на группу СОН (9), CN(10) и, особенно, NO₂ (11) вызывает существенное понижение энергии ВЗМО, т.е. увеличение ПИ, что свидетельствует об увеличении окислительной способности соединения. Введение алкильных заместителей α -положение (1,2) приводит к некоторому увеличению донорных свойств. Из рис. IV.4. видно, что заместитель -OCH₃ (3) является более сильным донорным заместителем по сравнению с -CH₃ (2).

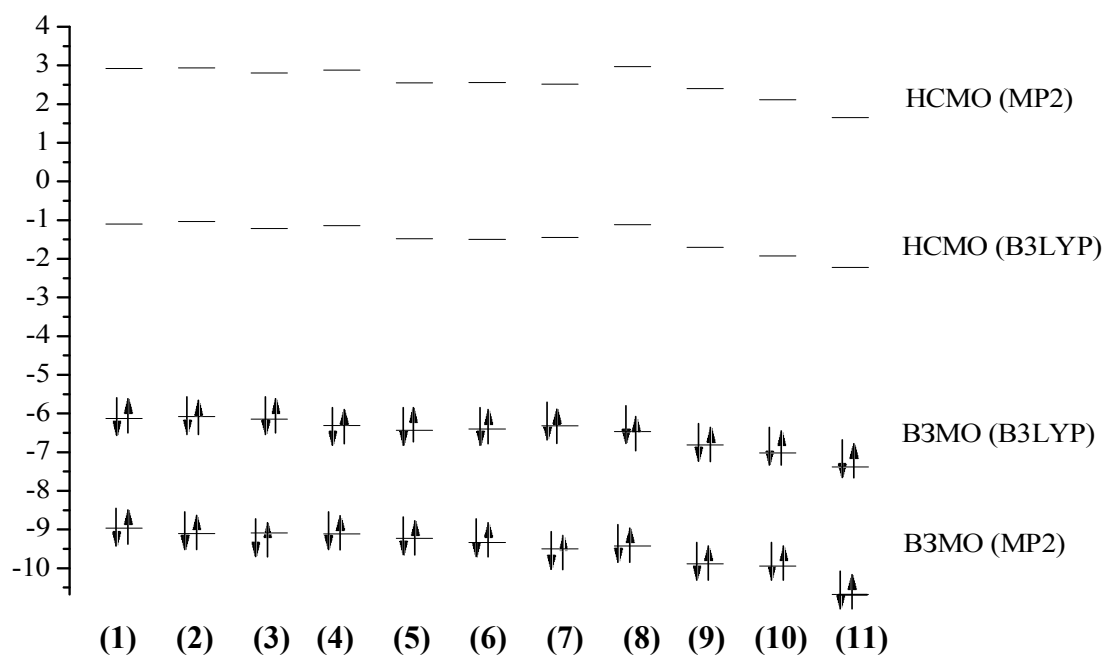


Рис. IV.4. Энергии граничных орбиталей молекул α - АсАс: (1) C₂H₅, (2) CH₃, (3) OCH₃, (4) C₆H₅, (5) Br, (6) Cl, (7) F, (8) H, (9) OH, (10) CN, (11) NO₂.

IV.5. Обсуждение результатов

В литературе (см., например, [6,79]) предпринимались попытки связать таутомерные свойства β -дикетонов с размером и электроотрицательностью заместителей. Автором [2] делается заключение, что присутствие в α -положении алкильных заместителей ведет к тому, что кетонная форма становится доминирующей. Однако все сделанные в литературе выводы основывались на исследовании таутомерных свойств β -дикетонов в жидкой фазе. Но, как известно, кето-енольный состав газовой и жидкой фазы может существенно отличаться. В табл. IV.5.1 приведены величины констант равновесия енол \leftrightarrow кетон α -AcAc (K_p) и содержание енольной формы в смеси, полученные в данной работе на основании квантово-химических расчетов (B3LYP/cc-pVTZ), а также данные литературы (результаты ЯМР-исследований). Как видно из табл. IV.5.1, наибольшее несоответствие экспериментальных и теоретических данных наблюдается для α -метил-ацетилацетона.

Таблица IV.5.1. Рассчитанные (B3LYP/cc-pVTZ) величины констант равновесия енол \leftrightarrow кетон α -AcAc (K_p) и содержание енольной формы в смеси ($T = 298K$)

R	K_p	Содержание енола, % (B3LYP/cc-pVTZ)	Содержание енола, % (данные литературы)
H	$7.93 \cdot 10^{-5}$	100	81 [6]
CH ₃	$2.56 \cdot 10^{-3}$	99.74	30 [6]
Cl	$2.25 \cdot 10^{-4}$	99.98	94 [6]
CHO	$1.67 \cdot 10^{-8}$	100.00	--
OCH ₃	$3.87 \cdot 10^{-4}$	99.96	--
CN	$2.77 \cdot 10^{-10}$	100.00	100 [79]
C ₆ H ₅	$5.49 \cdot 10^{-5}$	99.99	100 [79]

Отметим также, что полученные нами в результате квантово-химических расчетов величины констант равновесия енол \leftrightarrow кетон не обнаруживают четкой тенденции от природы заместителей. Так, в случае α -фторацетилацетона, имеющего акцепторный заместитель, $\Delta(G^\circ)$ составляют

17.7 и 20.6 кДж/моль для (*ac,sc*) и (*sc,sc*) конформеров, а для α -метилацетилacetона с донорной группой CH_3 в α -положении, $\Delta(G^\circ)$ равны 18.4 и 15.5 кДж/моль для (*sp,ac*) и (*ac,ac*) конформеров, соответственно (см. табл. IV.5.1).

Как уже отмечалось выше, рассчитанные величины относительных энергий и энергий Гиббса в значительной степени зависят от уровня выбранного теоретического приближения. И, как показано в работе [55], приближения B3LYP/сс-pVTZ и MP2/сс-pVTZ обычно правильно предсказывают наиболее энергетически выгодный таутомер. В связи с чем можно сделать вывод о том, что для всех исследованных α -замещенной превалирующей формой в свободном состоянии является енол. Заметим также, что геометрические параметры енольных форм во всех предпринятых расчетах оказались достаточно близки.

Таблица VI. 5.2. Параметры, характеризующие внутримолекулярную водородную связь в енольных формах α -AcAc ^{a)}

R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	Cl	F	C ₆ H ₅	NO ₂	CN	OCH ₃	COH	
	Енол1 Енол2											
r(O1...O2)	2.533	2.464	2.472	2.492	2.504	2.561	2.472	2.444	2.459	2.515	2.449	2.437
r(O1-H1)	1.006	1.019	1.012	1.011	1.009	0.999	1.020	1.027	1.03	1.011	1.028	1.034
r(O2...H1)	1.615	1.517	1.539	1.564	1.579	1.656	1.525	1.489	1.501	1.585	1.493	1.472
Q(O2...H1)	0.110	0.133	0.135	0.126	0.121	0.095	0.130	0.159	0.132	0.111	0.159	0.170
q(O1)	-0.655	-0.652	-0.657	-0.636	-0.637	-0.648	-0.636	-0.613	-0.625	-0.653	-0.615	-0.622
q(O2)	-0.635	-0.639	-0.637	-0.624	-0.625	-0.620	-0.624	-0.612	-0.611	-0.631	-0.624	-0.620
q(H1)	0.506	0.501	0.501	0.504	0.505	0.509	0.504	0.500	0.505	0.506	0.499	0.499
ω(O1-H1)	2996	2846	2863	2897	2924	3115	2887	2641	2841	3009	2635	2545
E ⁽²⁾ lp(O2)÷ σ*(O1-H1)	120.2	157.7	161.3	144.6	137.3	99.8	152.2	199.	153.3	122.3	199.1	218.4

^{a)} расчеты B3LYP/aug-сс-pVTZ, r - длина связи, Å; Q - порядки связей (индексы Вайберга); q - заряд на атоме, e; ω - частота колебания, см⁻¹, $E^{(2)}$ - энергии донорно-акцепторного взаимодействия (кДж/моль).

В табл. VI. 5.2 приведены величины, характеризующие водородную связь в енольных формах α -замещенных ацетилacetона. Можно отметить, что с возрастанием расстояния r(O1...O2) в енольном кольце наблюдается

укорочение $r(O1 \cdots H1)$, а также уменьшение энергии гиперсопряжения между неподеленной парой атома кислорода $O2$ ($lp2(O2)$) и разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(O1-H1)$ ($E^{(2)}(lp(2)O2 \rightarrow \sigma^*(O1-H))$), что свидетельствует об ослаблении внутримолекулярной водородной связи. Хотя, согласно результатам проведенных квантово-химических расчетов, явных тенденций изменения параметров водородной связи в зависимости от размера или характера заместителя не обнаруживается.

IV.6. Таутомерные и конформационные свойства α -метил-ацетилацетона

Как было отмечено выше (см. разд. VI. 5), наибольшее отличие таутомерного состава, рассчитанного квантово-химически и определенного для жидкой фазы в результате ЯМР-исследований наблюдается для α -алкильных замещенных ацетилацетона. В связи с этим, нами было предпринято электронографическое исследование α -метил-ацетилацетона, α -Me-AcAc ($CH_3-C(O)-CH(CH_3)-C(O)-CH_3$) при 275K с целью проследить за изменением таутомерных и конформационных свойств α -Me-AcAc при переходе из конденсированной в газовую фазу.

IV.6.1. Квантово-химические расчеты

Определение стабильных кетонных форм альфа-метилацетилацетона выполнено с помощью сканирования поверхности потенциальной энергии для кетонного таутомера при изменении торсионных углов C-C-C-O с шагом 20° в приближении B3LYP/6-31G(d,p), которое показывает наличие двух минимумов, отвечающих конформациям (*sc,ac*) и (*sp,ac*). Двумерное сканирование поверхности потенциальной энергии для енольного таутомера α -Me-AcAc при изменении углов, определяющих положение метильных групп с шагом 20° в приближении B3LYP/6-31G(d,p) показывает наличие одного стабильного енольного конформера, в котором метильные группы в β -положениях расположены так, что связи C-H, лежащие в плоскости

енольного фрагмента, «заслоняют» связи С-О. Для полученных стабильных форм была проведена полная оптимизация геометрии и расчет частот колебаний в приближениях V3LYP и MP2 с различными базисами. Рассчитанные величины относительных энергий $\Delta E = E_{\text{(кетон)}} - E_{\text{(енол)}}$ и свободных энергий Гиббса $\Delta G^\circ_{298} = G^\circ_{298(\text{кетон})} - G^\circ_{298(\text{енол})}$ приведены в табл. IV.6.1. Как отмечено выше, значения ΔE и ΔG°_{298} в значительной степени зависят от выбранного теоретического приближения. В то же время, рассчитанные различными методами геометрические параметры стабильных форм достаточно близки.

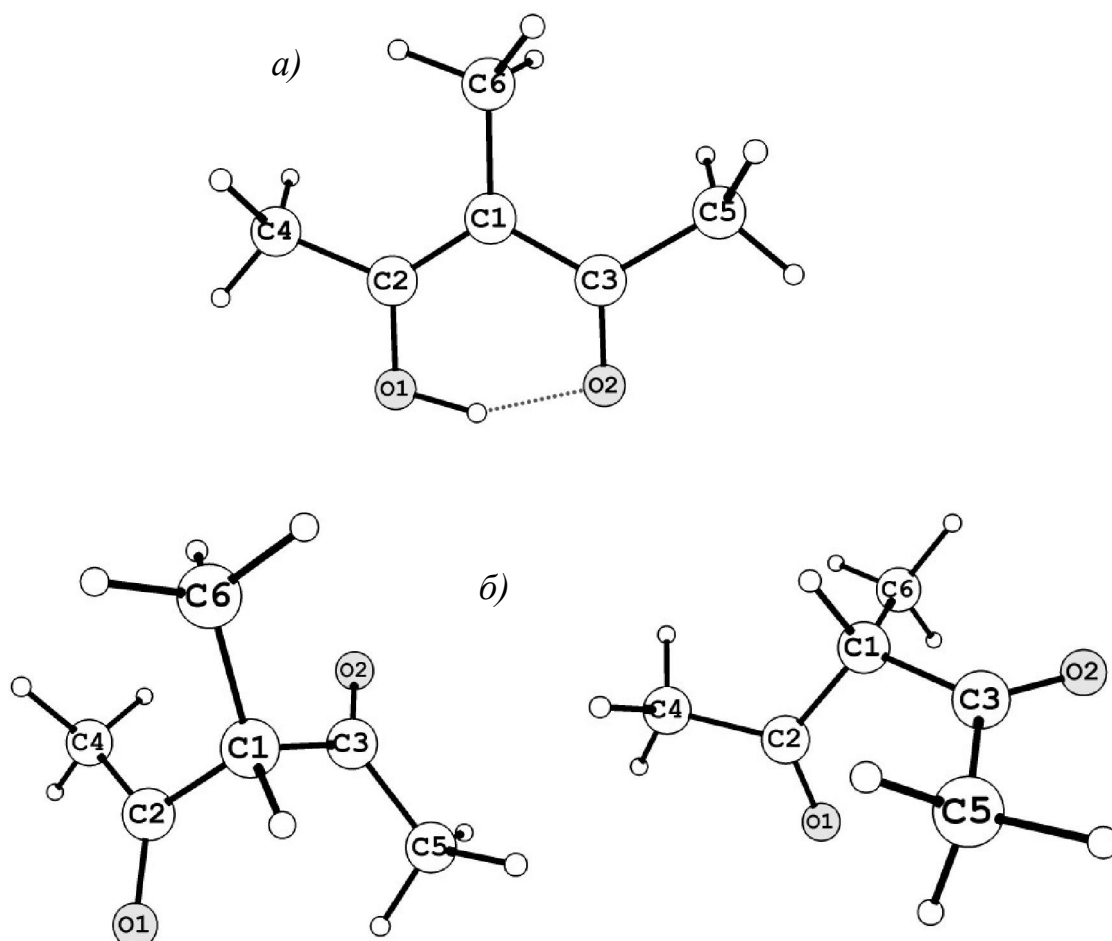


Рис. IV.6.1.1. а) Енольный и б) кетонные конформеры α -метил-ацетилацетона.

Таблица IV.6.1. Величины торсионных углов устойчивых кетонных и енольной форм для α -Me-AcAc, величины относительных свободных энергий конформеров, $\Delta E = E_{(кетон)} - E_{(енол)}$, и относительных свободных энергий Гиббса, $\Delta G^{\circ}_{298} = G^{\circ}_{298(кетон)} - G^{\circ}_{298(енол)}$, полученные в квантово-химических расчетах

	<i>енол</i>	<i>кетон (ac,ac)</i>	<i>кетон (sp,ac)</i>
MP2/6-31G(d,p)			
τ_1 (C3C1C2O1) ^a	0.0	91.8	-31.9
τ_2 (C2C1C3O2) ^a	0.0	92.4	122.6
ΔE , кДж/моль	0.0	-4.56	0.1
ΔG°_{298} , кДж/моль	0.0	-4.4	-3.9
MP2/cc-pVTZ			
τ_1 (C3C1C2O1)	0.0	91.9	-32.8
τ_2 (C2C1C3O2)	0.0	92.9	123.6
ΔE , кДж/моль	0.0	9.8	15.5
ΔG°_{298} , кДж/моль	0.0	6.6	7.2
B3LYP/6-31G(d,p)			
τ_1 (C3C1C2O1)	0.0	89.3	-30.7
τ_2 (C2C1C3O2)	0.0	94.0	127.4
ΔE , кДж/моль	0.0	18.5	24.0
ΔG°_{298} , кДж/моль	0.0	17.3	19.7
B3LYP/aug-cc-pVTZ			
τ_1 (C3C1C2O1)	0.0	92.6	-34.5
τ_2 (C2C1C3O2)	0.0	92.8	127.7
ΔE , кДж/моль	0.0	18.6	24.4
ΔG°_{298} , кДж/моль	0.0	15.7	18.8

^a Обозначения атомов см. на рис. IV.6.1.1.

Геометрические параметры енольной формы α -Me-AcAc, полученные в приближениях B3LYP/aug-cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ, приведены в табл. IV.6.3.1 вместе с экспериментальными величинами. Силовое поле, рассчитанное методом B3LYP с базисом aug-cc-pVTZ, было использовано для расчета параллельных амплитуд колебаний и поправок к межъядерным расстояниям с использованием программы SHRINK[100,101,102] с учетом нелинейной связи между декартовыми и внутренними координатами. Некоторые значения $l_{расч.}$ и $(r_{hl}-r_a)$ приведены в табл. IV.6.3.2.

Распределение электронной плотности в молекуле α -Me-AcAc было исследовано в рамках схемы анализа NBO. Результаты приведены в таблице IV.6.3.3 вместе со значениями, полученными для сходных молекул.

IV.6.2. Экспериментальная часть

Синхронный электронографический / масс - спектрометрический эксперимент для α -Me-AcAc осуществлялся на комплексе аппаратуры ЭМР-100/АПДМ-1. Для испарения препарата использовалась система напуска. Электронографические данные получены для температуры паров α -Me-AcAc 274(7)K. Основные условия эксперимента приведены в табл. IV.6.2.1.

Таблица IV.6.2.1. Условия съемки электронограмм и масс-спектров паров α -метил-ацетилацетона

Расстояние «сопло - фотопленка», мм	338	598
Интенсивность электронного пучка, мкА	1,17	0,71
Ускоряющее напряжение, кВ	91.7	91.1
Длина волны быстрых электронов, Å	0.03881(7)	0.03895(10)
Температура эффузионной ячейки, К	276(5)	272(5)
Ионизирующее напряжение в масс-спектрометре, В	50	50
Время экспозиции, с	110	70-75
Остаточное давление в колонне ЭМР-100,	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Интервал углов рассеяния s , Å ⁻¹	2.6 - 27.0	1.3 - 14.0

В таблице IV.6.2.2 приведены ионы, зарегистрированные в масс-спектрах α -Me-AcAc одовременно со съемкой электронограмм, их массовые числа и относительные интенсивности. Вид масс-спектра представлен на рис. IV.6.2.1. Ионов с массой, превышающей массу молекулярного иона $[C_6H_{10}O_2]^+$ в масс-спектрах зарегистрировано не было, что позволяет сделать вывод о мономерном составе паров. Ионов, относящихся к примесям, а также к продуктам разложения исходного вещества в масс-спектрах не обнаружено.

Таблица IV.6.2.2. Масс-спектр паров α -метил-ацетилацетона, зарегистрированный одновременно со съемкой электронограмм^a

Ион ^б	m/e	Относительная интенсивность I _{отн.} , %
[M] ⁺	114	24
[M-CH ₃] ⁺	99	39
[CH ₃ C(OH)CH(CH ₃)] ⁺	72	16
[CH ₃ C(OH)C(CH ₃)] ⁺	71	13
[CH ₃ C(OH)CH] ⁺	57	14
[C(O)CH ₃] ⁺	43	100
[CH ₃] ⁺	15	39

^a в табл. приведены только пики с I_{отн.} \geq 5%

^б M = C₆H₁₀O₂

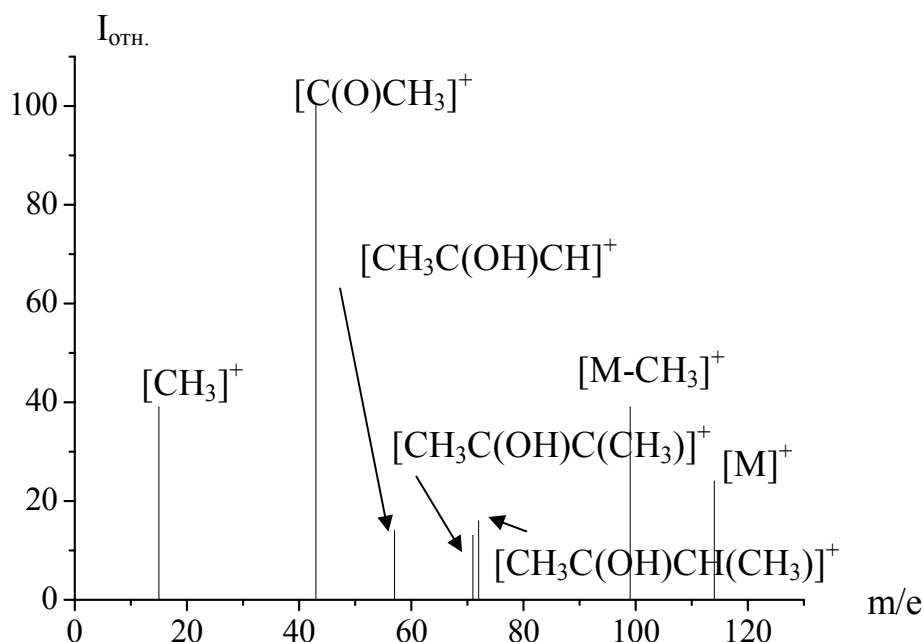


Рис. IV.6.2.1. Масс-спектр паров α -метил-ацетилацетона.

Экспериментальные и теоретические функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$, а также разностные кривые показаны на рис. IV.6.2.2. На рис. IV.6.3.1. приведены экспериментальные и теоретические функции радиального распределения $f(r)$, а также разностные кривые $\Delta f(r)$.

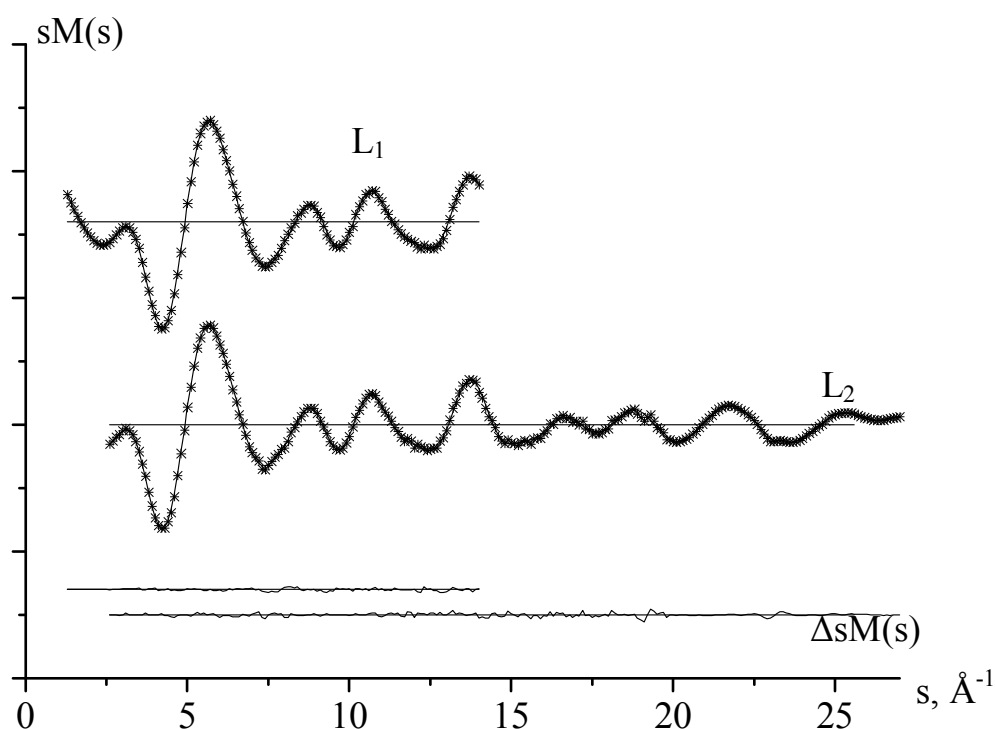


Рис.IV.6.2.2. Функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния $sM(s)$ α -метил-ацетилацетона (экспериментальная – точки, теоретическая – сплошная линия) и кривые разности $\Delta sM(s)$.

IV.6.3. Структурный анализ

На рис. IV.4.3.1. представлена функция радиального распределения $f(r)$, полученная путем Фурье-преобразования экспериментальной функции $sM(s)$, совместно с теоретическими функциями $f(r)$, соответствующими оптимизированным значениям структурных параметров таутомерных форм α -Me-AcAc. Видно, что теоретические функции для енольной и кетонных форм существенно отличаются как в области ближних, «связанных», так и в области несвязанных расстояний. При этом экспериментальная кривая $f(r)$ достаточно хорошо описывается теоретической $f(r)$ для енольной формы. В ходе структурного анализа теоретическая функция молекулярной составляющей интенсивности рассеяния строилась в предположении присутствия в паре только енольного таутомера. Принималась модель строения α -Me-AcAc, отвечающая, согласно квантово-химическим расчетам, минимуму ППЭ, в которой енольное кольцо обладает симметрией C_s с

плоским строением енольного фрагмента и асимметричной внутримолекулярной водородной связью. Разница между расстояниями (C-C, C-H и O-H, C-O) фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (aug-B3LYP/cc-pVTZ). Уточнение структурных параметров проводилось в рамках r_{hl} -геометрически согласованной структуры. Амплитуды колебаний для термов с близкими межъядерными расстояниями уточнялись в группах. Разбиение амплитуд колебаний по группам проведено в соответствии с принадлежностью термов к пикам на функции $f(r)$ (рис. IV.6.3.1).

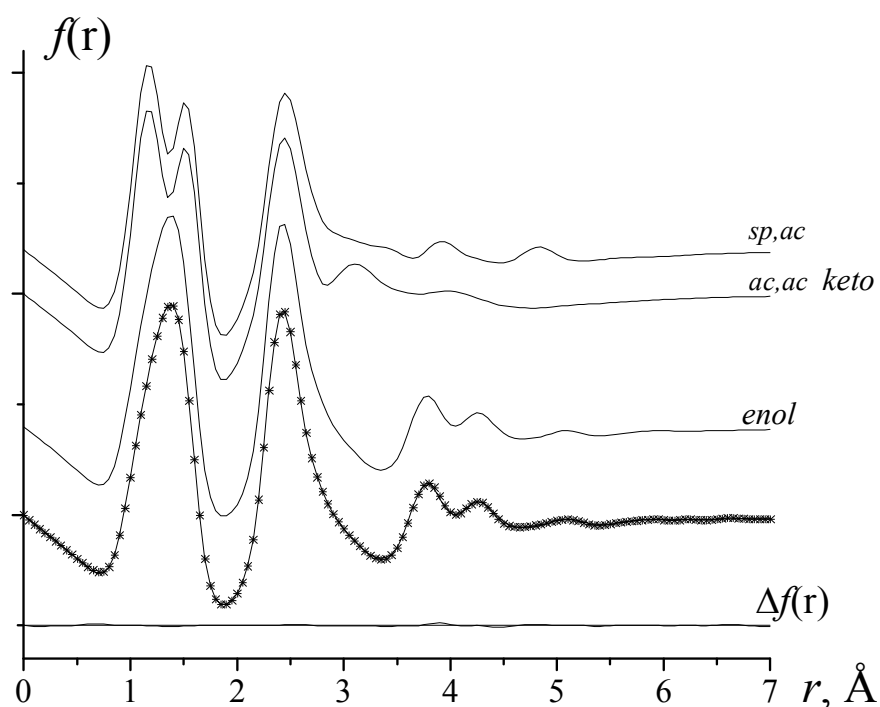


Рис. IV.6.3.1. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) функции радиального распределения $f(r)$ для α -метил-ацетилацетона.

Молекулярные параметры, полученные при интерпретации электронографических данных, приведены в табл. IV.6.3.1, IV.6.3.2 вместе с результатами квантово-химических расчетов.

Таблица. IV.6.3.1. Теоретические и экспериментальные геометрические параметры енольной формы α -метил-ацетилацетона^a

Параметр	ЭГ (r_{hl} , \angle_{hl}) ^b	B3LYP/aug-cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ
r(C1-C2)	1.381(3) ^c	1.377	1.375
r(C1-C3)	1.451(3) ^c	1.447	1.445
r(C2-C4)	1.504(3) ^c	1.500	1.497
r(C3-C5)	1.513(3) ^c	1.509	1.505
r(C1-C6)	1.513(3) ^c	1.509	1.503
r(C2-O1)	1.317(4) ^c	1.323	1.325
r(C3-O2)	1.244(4) ^c	1.249	1.251
r(C4-H2)	1.092(3) ^c	1.087	1.087
r(C4-H3)	1.095(3) ^c	1.091	1.088
r(C4-H4)	1.095(3) ^c	1.091	1.088
r(C5-H5)	1.091(3) ^c	1.086	1.085
r(C5-H6)	1.097(3) ^c	1.092	1.090
r(C5-H7)	1.097(3) ^c	1.092	1.090
r(C6-H8)	1.092(3) ^c	1.087	1.083
r(C6-H9)	1.098(3) ^c	1.093	1.091
r(C6-H10)	1.098(3) ^c	1.093	1.091
r(O1-H1)	1.018(3) ^c	1.013	1.012
\angle C2C1C3	117.2(8) ^c	118.2	118.0
\angle C1C2O1	122.2(10) ^c	122.0	122.2
\angle C1C3O2	122.4(10) ^c	122.2	122.6
\angle C1C2C4	123.1(32) ^c	124.8	124.3
\angle C1C3C5	118.7(30) ^c	119.5	118.7
\angle C3C1C6	119.1(22) ^c	120.0	120.1
\angle C2C1C6	122.9(20) ^c	121.8	121.9
\angle H2C4C2	108.4(14) ^c	109.2	109.8
\angle H3C4C2	110.5(15) ^c	111.2	111.3
\angle H5C5C3	108.5(13) ^c	109.2	109.1
\angle H6C5C3	110.1(13) ^c	110.9	110.5
\angle H8C6C1	108.7(11) ^c	111.7	111.3
\angle H9C6C1	111.4(13) ^c	112.0	111.8
\angle H3C4H4	109.2(22) ^c	107.5	108.5
\angle H6C5H5	109.1(20) ^c	106.9	107.1
\angle H9C6H10	111.9(30) ^c	106.9	107.2
\angle H1O1C2	105.8 ^c	105.8	104.4
H8C6C1C2	0.0 ^c	0.0	4.4
H5C5C3O2	0.0 ^c	0.0	2.6
H2C4C2O1	0.0 ^c	0.0	-5.2

^{a)} величины межъядерных расстояний- в Å; углов- в град, обозначение атомов см. на рис. IV.6.1.1. ^{b)} в скобках приведена полная погрешность, которая рассчитывалась по формуле $\sigma = (\sigma_{\text{масс}}^2 + (2.5\sigma_{\text{МНК}})^2)^{1/2}$ ($\sigma_{\text{масс}}=0,002\text{r}$) – для межъядерных расстояний, для углов принято $\sigma=3\sigma_{\text{МНК}}$. ^{c)} независимый параметр ^{d)} для зависимых параметров разница с предыдущим параметром фиксировалась равной рассчитанной квантово-химически (B3LYP/aug-cc-pVTZ).

Таблица IV.6.3.2. Молекулярные параметры, амплитуды колебаний, колебательные поправки для енольной формы α -метил-ацетилацетона ^a

	r_{hl}	$L(\text{ЭГ})$	$l(\text{B3LYP/}$ $\text{aug-cc-pVTZ})$ ^б	$r_{hl}-r_a$ ^б
O1-H	1.018(3)	0.085(2) l_1^e	0.082	-0.00114
C5-H5	1.091(3)	0.079(2) l_1	0.076	0.0017
C4-H2	1.092(3)	0.082(2) l_1	0.079	0.0021
C6-H8	1.092(3)	0.079(2) l_1	0.077	0.0015
C4-H4	1.095(3)	0.084(2) l_1	0.081	0.0024
C4-H3	1.095(3)	0.084(2) l_1	0.081	0.0023
C5-H7	1.097(3)	0.080(2) l_1	0.077	0.0018
C5-H6	1.097(3)	0.080(2) l_1	0.077	0.0018
C6-H9	1.098(3)	0.080(2) l_1	0.078	0.0016
C6-H10	1.098(3)	0.080(2) l_1	0.078	0.0016
C2-O1	1.244(4)	0.047(2) l_1	0.044	0.0012
C3-O2	1.317(4)	0.043(2) l_1	0.041	-0.0005
C1-C2	1.381(3)	0.047(2) l_1	0.044	0.00003
C1-C3	1.451(3)	0.051(2) l_1	0.049	0.0020
C2-C4	1.504(3)	0.052(2) l_1	0.050	0.0004
C3-C5	1.513(3)	0.053(2) l_1	0.051	0.0008
C1-C6	1.513(3)	0.052(2) l_1	0.050	0.0009
C1··O1	2.362(6)	0.054(3) l_2	0.053	0.0030
C1··O2	2.364(6)	0.054(3) l_2	0.054	0.0035
C5··O2	2.378(7)	0.059(3) l_2	0.059	0.0042
C4··O1	2.378(8)	0.061(3) l_2	0.060	0.0036
C2··C3	2.418(5)	0.056(3) l_2	0.055	0.0057
O1··O2	2.460(14)	0.085(3) l_2	0.084	0.0044
C1··C4	2.538(6)	0.062(3) l_2	0.062	0.0022
C2··C6	2.543(37)	0.062(3) l_2	0.062	0.0021
C1··C5	2.550(6)	0.065(3) l_2	0.064	0.0018
C3··C6	2.566(35)	0.064(3) l_2	0.064	0.0063
C3··O1	2.753(9)	0.071(3) l_2	0.070	0.0069
C2··O2	2.756(9)	0.069(3) l_2	0.069	0.0059
C5··C6	2.932(35)	0.109(15) l_3	0.095	0.0006
C4··C6	3.024(37)	0.105(15) l_3	0.091	0.0003
O2··C6	3.718(40)	0.098(10) l_4	0.062	0.0103
O1··C6	3.759(38)	0.098(10) l_4	0.062	0.0077
C2··C5	3.798(36)	0.100(10) l_4	0.064	0.0108
C3··C4	3.837(29)	0.100(10) l_4	0.065	0.0105
C4··O2	4.259(10)	0.108(8) l_5	0.075	0.0115
C5··O1	4.265(11)	0.110(8) l_5	0.077	0.0153
C4··C5	5.088(17)	0.111(10) l_6	0.078	0.0167

^a для амплитуд колебаний в скобках приведена $\sigma = 3\sigma_{\text{МНК}}$, ^б величины рассчитаны на основании силового поля из расчета B3LYP/aug-cc-pVTZ, ^в номера групп, в которых варьировались амплитуды колебаний

Согласие между экспериментальной и теоретической функциями интенсивности рассеяния подтверждается малой величиной фактора рассогласования $R_f = 4.3\%$.

Попытки проведения структурного анализа для α -Me-AcAc в предположении сложного состава пара привели к следующим результатам. При построении теоретического аналога функции молекулярной составляющей интенсивности рассеяния для таутомерной смеси, содержащей вместе с енольной формой 2% или 5% (*ac,ac*) кетонного конформера величина R_f увеличивалась до 4.5% и 5.3% соответственно. В случае смеси енола и 2% или 5% (*sp,ac*) кетонного конформера величина R_f составила до 4.4% и 5.3% соответственно. Используя критерий Гамильтона [122], можно заключить, что содержание кетонной формы в паре не превышает 3% (при 0.01 уровне значимости).

Напомним, что для AcAc ряд экспериментальных данных [27,28] интерпретирован в рамках симметрии C_{2v} с симметричным строением енольного кольца. Структурный анализ, проведенный для енольной формы α -Me-AcAc в предположении симметрии C_{2v} с симметричной водородной связью приводит к значительному увеличению фактора рассогласования $R_f=12.3\%$, что говорит об ошибочности такой модели.

Таким образом, данные электронографического эксперимента для насыщенного пара α -Me-AcAc при температуре 274(7)K согласуются с результатами квантово-химических расчетов и свидетельствуют о присутствии в насыщенных парах 100(3)% енольной формы α -Me-AcAc.

IV.6.4. Обсуждение результатов

Основной задачей данного исследования являлось изучение влияния метилирования в α -положении ацетилацетона на таутомерные свойства. Результаты ЯМР-исследований показывают, что содержание енольной формы в жидкой фазе α -Me-acac (30% [6] ÷ 36-48% [78,79]) значительно меньше по сравнению со случаем ацетилацетона (79% [22] ÷ 93-95% [16]).

Анализ электронографических данных показывает превалирование (100(3)%) енольной формы в газовой фазе при температуре 274(7)К. Этот результат также подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Интересно отметить, что хлорирование в α -положение ацетилаcetона, по мнению авторов [6,14,79,16] смещает таутомерное равновесие в сторону енола. Электронографическое исследование [85] показало присутствие в парах 100(3)% енольной формы α -Cl-AcAc при 269(8)К. Таким образом, наблюдаемая в жидкой фазе тенденция к увеличению содержания енольной формы при α -хлорировании [2,62] и уменьшению содержания енола при α -метилировании [6] не подтверждается для газовой фазы ни экспериментально, ни теоретически [22,25,85]. Авторы [6,79] пытаются объяснить различие таутомерных свойств α -Me-AcAc и α -Cl-AcAc в жидкой фазе влиянием индуктивных эффектов α -заместителей (-Cl и -CH₃).

В табл. IV.6.4.1 приведены структурные параметры и результаты NBO-анализа для ацетилаcetона и двух его α -замещенных. Интересно отметить, что не только структурные параметры трех молекул но и величины, характеризующие распределение электронной плотности в енольном кольце достаточно близки. Длины связей C-C и C-O в углерод-кислородном каркасе во всех трех случаях нельзя отнести ни к одинарным и ни к двойным, что свидетельствует о наличии π -сопряжения в енольном фрагменте. Этот вывод подтверждают и величины порядков соответствующих связей. Можно отметить, что введение α -заместителей: -Cl и -CH₃ не оказывает значительного влияния на распределение электронной плотности в енольном фрагменте. Как видно из табл. IV.6.4.1, при замене атома водорода на α -заместители (-Cl и -CH₃) изменяется лишь значение заряда на атоме углерода, непосредственно связанного с заместителем - $q(C1)$. Причем, эта величина одинаково меняется как при α -метилировании, так и при α -хлорировании.

Таблица IV.6.4.1. Молекулярные параметры и результаты NBO-анализа для АсАс и его α -замещенных молекул

	α -Me-асас	Асас	α -Cl-асас
Структурные параметры ^a			
	r _{h1}	r _{h1} [наст. работ.]	r _{h1} [85]
r(C1-C2)	1.381(3)	1.368(3)	1.378(3)
r(C1-C3)	1.451(3)	1.441(3)	1.450(3)
r(C2-O1)	1.317(4)	1.326(3)	1.319(3)
r(C3-O2)	1.244(4)	1.248(3)	1.243(3)
r(O1-H1)	1.018(3)	1.007(3)	1.001(4)
r(O1...O2)	2.460(14)	2.521(9)	2.471(10)
\angle C2C1C3	117.2(8)	121.1(8)	121.3(10)
\angle C1C2O1	122.2(10)	121.3(12)	119.9(12)
\angle C1C3O2	122.4(10)	121.0(20)	119.1(12)
Результаты анализа NBO ^b			
q(C1)	-0.276	-0.471	-0.265
q(C2)	0.466	0.466	0.441
q(C3)	0.538	0.532	0.517
q(O1)	-0.652	-0.655	-0.637
q(O2)	-0.639	-0.635	-0.625
q(H1)	0.501	0.506	0.505
Q(C1-C2)	1.515	1.553	1.493
Q(C1-C3)	1.186	1.189	1.176
Q(C2-O1)	1.180	1.173	1.192
Q(C3-O2)	1.561	1.588	1.567
Q(O1-H1)	0.597	0.615	0.596
$E^2(\text{lp2}(\text{O1})-\pi^*(\text{C1-C2}))$	200.6	207.4	214.3
$E^2(\pi(\text{C1-C2})-\pi^*(\text{C3-O2}))$	146.4	139.5	132.1
$E^2(\text{lp2}(\text{O2})-\sigma^*(\text{O1-H1}))$	157.7	120.2	137.3

^a длина связей в Å; ^b расчеты получены в настоящей работе, Q- порядки связей (индексы Вайберга); q- заряд на атоме, e; E^2 - энергии донорно-акцепторных взаимодействий (кДж/моль).

Наибольшие значения энергий донорно-акцепторных взаимодействий $E^{(2)}$ соответствуют взаимодействию между неподеленной электронной парой на атоме кислорода O1 (lp2(O1)) и разрыхляющей орбиталью $\pi^*(\text{C1-C2})$. Кроме того, во всех трех случаях присутствует гиперсопряжение между неподеленной парой атома кислорода (lp2(O2)) и разрыхляющей орбиталью $\sigma^*(\text{O1-H1})$, которое приводит к образованию сильной внутримолекулярной

водородной связи. В литературе [см., например, 72,123] широко обсуждаются свойства внутримолекулярной водородной связи. Некоторые авторы пытаются объяснить π -сопряжение в енольном кольце наличием сильной водородной связи [124,125]. В связи с этим, очень популярно предположение о влиянии электроотрицательности заместителей на прочность водородной связи [85,125] и стабильность енольной формы. Однако, результаты NBO-анализа показывают, что все параметры, характеризующие водородную связь в молекулах ацетилаcetона и двух его α -замещенных (-Cl и -CH₃) очень схожи (см. табл. IV.6.4.1). Таким образом, сложно говорить о влиянии природы α -заместителей (-Cl и -CH₃) на свойства водородной связи, а также на стабилизацию енольной формы за счет изменения параметров водородной связи.

Можно также отметить, что межъядерные расстояния в α -Me-AcAc $r(\text{H8}\cdots\text{H4})=2.326\text{\AA}$ и $r(\text{H10}\cdots\text{H6})=2.453\text{\AA}$ не являются настолько малыми по сравнению с суммой Ван-дер-Ваальсовых радиусов, чтобы дестабилизировать енольную форму, как предполагают J.Burdett and M.Rogers [6].

Различие таутомерных свойств α -Me-AcAc в жидкой и в газовой фазе, по всей видимости, объясняется наличием в жидкой фазе особых межмолекулярных взаимодействий, которые способны вызывать смещение кето-енольного равновесия в сторону кетона.

Структурные параметры α -Me-AcAc, полученные при интерпретации электронографических данных хорошо согласуются с рассчитанными параметрами (табл. IV.6.3.1). Молекула обладает симметрией C_s с плоским енольным кольцом и асимметричной O-H \cdots O внутримолекулярной водородной связью.

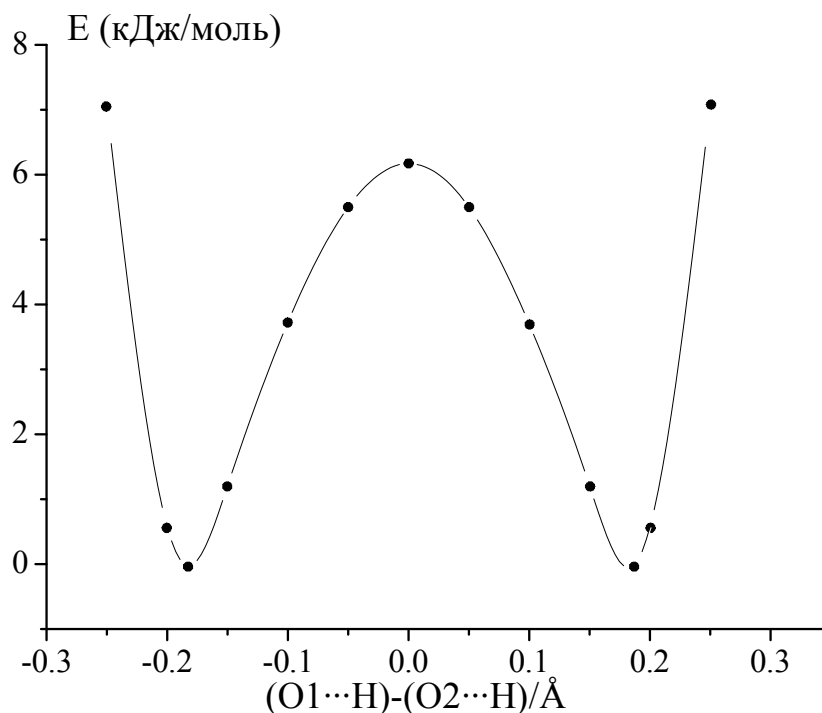


Рис. IV.6.4.1. Кривая изменения потенциальной энергии в зависимости от положения енольного атома водорода.

На рисунке IV.6.4.1 представлена кривая изменения потенциальной энергии в зависимости от положения енольного атома водорода между двумя атомами кислорода в α -Me-AsAc, рассчитанная в приближении B3LYP/6-31G(d,p). Можно отметить наличие двух симметричных минимумов, отвечающих $r(\text{O1-H})=1.023\text{\AA}$. Максимум кривой соответствует $r(\text{O1}\cdots\text{H})=r(\text{O2}\cdots\text{H})=1.202\text{\AA}$. Кривая изменения потенциальной энергии в случае α -Me-AsAc достаточно похожа на кривую, представленную на рис. III.1.4.1 в случае AsAc. Высота барьера составляет $E=6.1$ кДж/моль, что также близко к значению барьера, полученному для AsAc (7.0 кДж/моль). Это подтверждает сделанный нами вывод о слабом влиянии CH_3 группы в α -положении в α -Me-AsAc на силу и свойства водородной связи.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Масс-спектрометрическим методом показано, что при условиях электронографического эксперимента насыщенные пары АсАс, ВА, α -Ме-АсАс, DPM, а также перегретые пары АсАс состоят из мономерных молекул.

2. В рамках синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента исследована зависимость таутомерного состава АсАс от температуры. Показано, что содержание енольной формы АсАс в газовой фазе уменьшается с ростом температуры: от 100(3)% при 300(5)К до 64(5)% при 671(7)К.

3. На основании исследований посредством синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента и квантово-химических расчетов впервые изучены таутомерные свойства и определены геометрические параметры свободных молекул ВА и α -Ме-АсАс, а также исправлены существовавшие в литературе ошибочные представления о таутомерных и конформационных свойствах АсАс и DPM. Установлено, что в парах АсАс, ВА, DPM, α -Ме-АсАс доминирующей является енольная форма. Енольный фрагмент во всех случаях имеет симметрию C_s с асимметричной внутримолекулярной водородной связью О-Н...О. Для всех исследованных молекул выполнено сканирование ППЭ при изменении положения енольного атома водорода между двумя атомами кислорода. Определена высота барьеров переноса протона.

4. Квантово-химически исследованы таутомерные и конформационные свойства десяти α -замещенных ацетилацетона. Для всех исследованных молекул показано превалирование енольной формы, независимо от характера α -заместителя. Изучены потенциальные функции внутреннего вращения α -заместителей. Впервые посредством квантово-химических расчетов определены геометрические параметры енольных и кетонных форм ряда α -АсАс.

5. В рамках анализа NBO для всех исследованных молекул изучено распределение электронной плотности в кетонных и енольных формах. Показано, что во всех случаях енольная форма стабилизируется за счет присутствия π -сопряжения в енольном фрагменте, а также за счет существования внутримолекулярной водородной связи. Сделаны выводы о влиянии природы заместителей и их положения на кето-енольное равновесие и характер водородной связи в енольных формах.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

- AcAc □ ацетилацетон ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3$)
- BA □ бензоилацетон ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-CH}_3$)
- DPM □ дипивалоилметан ($\text{C(CH}_3)_3\text{-C(O)-CH}_2\text{-C(O)-C(CH}_3)_3$)
- α -Me-AcAc □ альфа-метил-ацетилацетон ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CH(CH}_3\text{)-C(O)-CH}_3$)
- α -AcAc □ альфа-замещенные ацетилацетона ($\text{CH}_3\text{-C(O)-CHX-C(O)-CH}_3$)
- ИК □ инфракрасный
- КР □ комбинационное рассеяние
- РСА □ рентгеноструктурный анализ
- ЯМР □ ядерно-магнитный резонанс
- ЭГ □ электронография
- МС □ масс-спектрометрия
- ЭМР-100 □ модифицированный электронограф
- АПДМ-1 □ анализатор парциальных давлений монополярный (масс-спектрометр)
- HF □ метод Хартри-Фока
- DFT (Density Functional Theory) □ теория функционала электронной плотности
- B3LYP □ гибридный трехпараметрический функционал Бекке-Ли-Янга-Парра
- MP2 □ метод теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка
- МНК □ метод наименьших квадратов
- NBO-анализ □ анализ электронной плотности в терминах натуральных связевых орбиталей
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии
- СЭ □ сродства к электрону
- ПИ □ Потенциал ионизации

ЛИТЕРАТУРА

1. Ribeiro Da Silva M. A. V. Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biological Systems // NATO ASI series, Reidel: Dordrecht. 1984.
2. Emsley J. The composition, structure and hydrogen bonding of the beta-diketones // In: Structure and bonding; J. B. G. M.J. Clarke, J.A. Ibers, C.K. Jorgensen, D.M.P. Mingos, J.B. Neilands, D. Reinen, P.J. Sadler, R. Weiss and R.J.P. Williams, Ed.; Complex Chemistry, Springer-Verlag: Berlin. 1984. V. 57. P. 147-191.
3. Gomez-Garibay F., Calderon J. S., Quijano L., Tellez O., Soccoro-Olivares M., Rios T. An unusual prenyl biflavanol from tephrosia tepicana // Phytochemistry. 1997. V. 46. P. 1285-1287.
4. Wetz F., Routaboul C., Lavabre D., Garrigues J. C., Rico-Latters I., Pernet I., Denis A. Photochemical behavior of a new long-chain UV absorber derived from 4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane // Photochem. Photobiol. 2004. V. 80. P. 316-321.
5. Schwack W., Rudolph T. Photochemistry of dibenzoyl methane UVA filters Part 1 // J. Photochem. Photobiol. B. : Biol. 1995. V. 28. P. 229-234.
6. Burdett J.L., Rogers M.T. Keto-enol tautomerism in β -dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. I: Proton chemical shifts and equilibrium constants of pure compounds // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2105-2109.
7. George W.O., Mansell V.G. Nuclear magnetic resonance spectra of acetylacetaldehyde and malondialdehyde // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 132-134.
8. Roubin P., Chiavassa T., Pizzala P., Bodot H. FT-IR study of UV-induced isomerization of intramolecularly hydrogen-bonded carbonyl compounds isolated in xenon matrices // J. Chem. Phys. Lett. 1990. V. 175. P. 655-659.
9. Baughcum S.L., Duerst R.W., Rowe W.F., Smith Z., Wilson E.B. Microwave spectroscopic study of malonaldehyde (3-hydroxy-2-propenal). 2. Structure, dipole moment and tunneling // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6296-6303.
10. Baughcum S.L., Smith Z., Wilson E.B., Duerst R.W. Microwave spectroscopic study of malonaldehyde. 3. Vibration - rotation interaction and one-dimensional model for proton tunneling // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2260-2265.
11. Turner P., Baughcum S.L., Coy S.L., Smith Z. Microwave spectroscopic study of malonaldehyde. 4. Vibration - rotation interaction in parent species // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 2265-2267.
12. Bauer S.H., Wilcox C.F. On malonaldehyde and acetylacetone: are theory and experiment compatible? // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 279. P. 122-128.

13. Sliznev V.V., Lapshina S.B., Girichev G.V. Ab initio study of the structure of enolic and ketonic forms of β -diketones with the general formula $R''COCH_2COR'$ (R' and $R'' = H, CH_3, CF_3$) // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. P. 220-231.
14. Gould E. S. Mechanism and Structure in Organic Chemistry// Holt, Reinhart and Winston, New York. 1959. P. 297.
15. Zhang B.L., Mabon F., Martin M.L. Simultaneous determination of primary and secondary thermodynamic isotope effects in tautomeric equilibria // J. Phys. Org. Chem. 1993. V. 6. P. 367-373.
16. Harries H.J., Parry G., Burgess J. 3-substituted-pentane-2,4-diones: Their decomposition patterns and their keto-enol contents // Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 31. P. 233-236.
17. Grushow A., Zielinski T.J. Hydrogen bonding using NMR: A new look at the 2,4-pentandione keto-enol tautomer experiment // J. Chem. Ed. 2002. V. 79. P. 707-714.
18. Bunting J. W., Kanter J. P., Nelander R., Wu Z. The acidity and tautomerism of β -diketones in aqueous solution // Can. J. Chem. 1995. V. 73. P. 1305-1311.
19. Karabulut S., Namli H. An FT-IR and DFT based new approach for the detection of tautomer proportions in solution // J. Mol. Struct. 2012. V. 1024. P. 151-155.
20. Temprado M., Roux M.V., Umnahanant P., Zhao H., Chickos J.S. The thermochemistry of 2,4-pentadione revisited: Observance of a nonzero enthalpy of mixing between tautomers and its effects on enthalpies of formation // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 12590-12595.
21. Irving R.J., Wadso I. Enthalpy of vaporization of organic compounds at 25 degrees c. v. acetylacetone // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 589-592.
22. Folkendt M. M., Weiss-Lopez B. E., Chauvel J. P., True N. S. Gas-phase H NMR studies of keto-enol tautomerism of acetylacetone, methyl acetoacetate and ethyl acetoacetate // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3347-3352.
23. Trivella A., Wassermann T. N., Mestdagh J. M., Manca Tanner C., Marinelli F., Roubin P., Coussan S. New insights into the photodynamics of acetylacetone: isomerization and fragmentation in low-temperature matrixes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 8300-8310.
24. Lozada-Garcia R. R., Ceponkus J., Chin W., Chevalier M., Crepin C. Acetylacetone in hydrogen solids: IR signatures of the enol and keto tautomers and UV induced tautomerization // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 504. P. 142-147.
25. Schweig A., Vermeer H., Weidner U. A photoelectron spectroscopic study of keto-enol tautomerism in acetylacetones - a new application of photoelectron spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. P. 229-233.

26. Cabral do Couto P., Costa Cabral B. J., Martinho Simoes J. A. The enthalpy of formation of the pentane-2,4-dionate radical: A complete basis set approach // *Chem.Phys.Lett.* 2006. V. 419. P. 486-491.
27. Lowrey A.H., George C., D'Antonio P., Karle J. Structure of acetylacetone by electron diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 6399-6403.
28. Andreassen A.L., Bauer S.H. The structures of acetylacetone, trifluoroacetyl-acetone and trifluoroacetone // *J. Mol. Struct.* 1972. V. 12. P. 381-403.
29. Iijima K., Ohnogi A., Shibata S. The molecular structure of acetylacetone as studied by gas-phase electron diffraction // *J. Mol. Struct.* 1987. V. 156. P. 111-118.
30. Srinivasan R., Feenstra J. S., Park S.T., Xu S., Zewail A.H. Direct Determination of Hydrogen-Bonded Structures in Resonant and Tautomeric Reactions Using Ultrafast Electron Diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 2266-2267.
31. Broadbent S. A., Burns L.A., Chatterjee C., Vaccaro P. H. Investigation of electronic structure and proton transfer in ground state acetylacetone // *Chem.Phys.Lett.* 2007. V. 434. P. 31-37.
32. Caminati W., Grabow J.-U. J. The C_{2v} structure of enolic acetylacetone // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 854-857.
33. Hammond G. S., Borduin W. G., Guter G. A. Chelates of β -diketones. I. Enolization, ionization and spectra // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. P. 4682-4686.
34. Schweitzer G. K., Benson E. W. Enol content of some beta-diketones // *J. chem. eng. data.* 1968. V. 13. P. 452-453.
35. Bassetti M., Cerichelli G., Floris B. Substituent effects in keto-enol tautomerism. Part 3. Influence of substitution on the equilibrium composition of β -dicarbonyl compounds // *Tetrahedron.* 1988. V. 44. P. 2997-3004.
36. Iijima K., Tanaka Y., Onuma S. Internal rotation of trifluoromethyl groups in hexafluoroacetylacetone // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 268. P. 315-318.
37. Andreassen A.L., Zebelman D., Bauer S.H. Hexafluoroacetylacetone and Hexafluoroacetic Anhydride // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. P. 1148-1152.
38. Buemi G. Ab initio DFT study of the hydrogen bridges in hexafluoroacetylacetone, trifluoroacetylacetone and some 3-substituted derivatives // *J. Mol. Struct. (Theochem).* 2000. V. 499. P. 21-34.
39. Tayyari S. F., Fereydoon M. -N., Rahemi H. Structure and vibrational spectra of the enol form of hexafluoroacetylacetone. A density functional theoretical study // *Spectrochim. Acta A.* 2002. V. 58. P. 1669-1679.
40. Giricheva N. I., Girichev G.V., Lapshina S. B., Kuzmina N. I. Molecular structure of dipivaloylmethane and the intramolecular hydrogen bond problem // *J. Struct. Chem.* 2000. V. 41. P. 58-66.

41. Vakili M., Tayyari S. F., Nekoei A.-R., Miremad H., Salemi S., Sammelson R.E. Structure, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational spectra of 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 970. P. 160-170.
42. Nonhebel D.C. NMR spectra of intramolecularly hydrogen-bonded compounds-I: β -diketones, o-hydroxyaldehydes, and o-hydroxyketones // *Tetrahedron*. 1968. V. 24. P. 1869-1974.
43. Ribero da Silva M.A.V., Monte M.J.S. Vapour pressures and standard molar enthalpies of sublimation of four crystalline β -diketones // *J. Chem. Thermodynamics*. 1992. V. 24. P. 1219-1228.
44. Nowroozi A., Tayyari S.F., Rahemi H. Fourier transforms infrared spectra and structure of triformylmethane. A density functional theoretical study // *Spectrochim. Acta A*. 2003. V. 59. P. 1757-1772.
45. Althoff W., Fild M., Rieck H.-P. ^{13}C -NMR spectroscopic investigations of methylene-bridged carbonyl, phosphonyl and sulfonyl compounds // *Z. Naturforsch.* 1976. V. 31b. P. 153-157.
46. Mack H.-G., Oberhammer H., Della Vedova C. O. Gas-phase structure and conformational properties of malonyl dichloride, $\text{ClC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ // *J. Mol. Struct.* 1995. V. 346. P. 51-61.
47. Jin A., Mack H.-G., Waterfeld A., Oberhammer H. Gas-phase structure and conformations of malonyl difluoride ($\text{COF}-\text{CH}_2-\text{COF}$) and difluoromalonyl difluoride ($\text{COF}-\text{CF}_2-\text{COF}$). An electron diffraction and ab initio study // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 7847-7852.
48. Schiavoni M. M. PhD Thesis Universidad Nacional de La Plata, Argentina. 2000.
49. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of dimethyl malonate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$: electron diffraction and quantum chemical study // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 689. P. 255-260.
50. Lopes S., Lapinski L., Fausto R. Molecular structure and infrared spectra of dimethyl malonate: a combined quantum chemical and matrix-isolation spectroscopic study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 5952-5959.
51. Schiavoni M. M., Mack H.-G., Ulic S. E., Della Vedova C. O. Tautomers and conformers of malonamide, $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$: vibrational analysis, NMR spectra and ab initio calculations. // *Spectrochim. Acta A*. 2000. V. 56. P. 1533-1541.
52. Sandrone G., Dixon D.A., Hay B.P. Conformational analysis of malonamide, N,N'-dimethylmalonamide and N,N,N',N'-tetramethylamide // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. P. 3554-3561.
53. Buemi G., Zucarello F. DFT study of the intramolecular hydrogen bonds in the amino and nitro-derivatives of malonaldehyde // *Chem. Phys.* 2004. V. 306. P. 115-129.
54. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V., Shlykov S.A. Tautomeric and conformational properties of malonamide, $\text{NH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$:

- electron diffraction and quantum chemical study // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 2248-2252.
55. Belova N. V., Sliznev V.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of β -diketones // J. Mol. Struct. 2010. V. 978. P. 282-293.
 56. Schiavoni M. M., Di Loreto H. E., Hermann A., Mack H.-G., Ulic S. E., Della Vedova C. O. Keto–enol tautomerism in beta-ketoesters: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHXC}(\text{O})\text{OY}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$). Vibrational analyses, NMR spectra and quantum chemical calculations // J. Raman Spectrosc. 2001. V. 32. P. 319-329.
 57. Belova N. V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of methyl acetoacetate, $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{CH}_3$: electron diffraction and quantum chemical study // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 3593-3597.
 58. Bunting J.W., Kanter J.P. Acidity and tautomerism of beta-diketo esters and amides in aqueous solution // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 11705-11715.
 59. Belova N.V., Girichev G.V., Shlykov S.A., Oberhammer H. Tautomeric and conformational properties of acetoacetamide: electron diffraction and quantum chemical study // J. Org. Chem. 2006. V. 71. P. 5298-5302.
 60. Tayyari S.F., Emampour J.S., Vakili M., Nekoei A.R., Eshghi H., Salemi S., Hassanpour M. Vibrational assignment and structure of benzoylacetone. A density functional theoretical study // J. Mol. Struct. 2006. V. 794. P. 204-214.
 61. Tayyari F., Rahemi H., Nekoei A. R., Zahedi-Tabrizi M., Wang Y. A. Assignment and structure of dibenzoylmethane. A density functional theoretical study // Spectrochim. Acta A. 2007. V. 66. P. 394-404.
 62. Allen G., Dwek R.A. An N.m.r. Study of Keto-Enol Tautomerism in beta-Diketones // J. Chem. Soc. B. 1966. V. 2. P. 161-163.
 63. Lintvedt R.L., Holtzclaw Jr. H.F. Proton magnetic resonance spectra and electronic effects in substituted 1,3-diketones // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 2713-2716.
 64. Sardella D.J., Heinert D.H., Shapiro B.L. Nuclear magnetic resonance studies of enol-enol and keto-enol equilibria in substituted benzoylacetones // J. Org. Chem. 1969. V. 34. P. 2817–2821.
 65. Moriyasu M., Kato A., Hashimoto Y. Kinetic studies of fast equilibrium by means of high-performance liquid chromatography. Part 11. Keto-enol tautomerism of some beta-dicarbonyl compounds // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 515-520.
 66. Morita H., Nakanishi H. Electronic structures and spectra of the enol form of some beta-diketones // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 378–386.
 67. Bunting J.W., Kanter J.P., Nelander R., Wu Z. The acidity and tautomerism of β -diketones in aqueous solution // Can. J. Chem. 1995. V. 73. P. 1305–1311.

68. Matsuzawa H., Nakagaki T., Iwahashi M. Intramolecular hydrogen bonding (proton transfer) of 1-phenyl-1,3-butanedione // *J. Oleo Sci.* 2007. V. 56. P. 653-658.
69. Gorodetsky M., Luz Z., Mazur Y. Oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Equilibria between the Enol Forms of β -Diketones // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. V. 89. P. 1183-1189.
70. Chan S. I., Lin L., Clutter D., Dea P. The Anomalous Deuterium Isotope Effect on the Chemical Shift of the Bridge Hydrogen in the Enol Tautomer of 2,4-Pentanedione // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1970. V. 65. P. 816-822.
71. Borisov E.V., Skorodumov E. V., Pachevskaya V. M., Hansen P. E. Variable-temperature NMR study of the enol forms of benzoylacetones // *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2005. V. 43. P. 992-998.
72. Tayyari S.F., Zahedi-Tabrizi M., Wood J.L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of beta-diketones. I. Vibrational assignment and strength of the bond // *Spectrochim. Acta A*. 1979. V. 35. P. 1265-1276.
73. Grens E., Grinvalde A., Stradins J. Intra- and intermolecular association and i.r. spectra of dicarbonyl compound enol forms // *Spectrochim. Acta*. 1975. V. 31A. P. 555-564.
74. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V. Tautomeric and conformational properties of dibenzoylmethane, $C_6H_5-C(O)-CH_2-C(O)-C_6H_5$: gas-phase electron diffraction and quantum chemical study // *Struct. Chem.* 2011. V. 22. P. 269-277.
75. Semmensen D. The crystal structure of benzoylacetone // *Acta Chem. Scand.* 1972. V. 26. P. 143-154.
76. Madsen G.K.H., Iversen B.B., Larsen F.K., Reisner G. M., Herbststein F. H. Topological Analysis of the Charge Density in Short Intramolecular O-H...O hydrogen bonds. Very low temperature X-ray and neutron diffraction study of benzoylacetone // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. P. 10040-10045.
77. Herbststein F.H., Iversen B. B., Larsen F. K., Madsen G. K. H., Reisner G. M. X-ray and neutron diffraction study of benzoylacetone in the temperature range 8-300 K: comparison with other cis-enol molecules // *Acta Cryst. B*. □1999. □55. □P.767-787.
78. Emsley J., Freeman N.J. β -diketone interactions. Part 5: Solvent effects on the keto-enol equilibrium // *J. Mol. Struct.* 1987. V. 161. P. 193-204.
79. Tanaka M., Shono T., Shinra K. Tautomerism in 3-substituted-2,4-pentanediones and their copper chelates // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969. V. 42. P. 3190-3194.
80. Burdett J. L., Rogers M. T. Keto-enol tautomerism in β -dicarbonyls by nuclear magnetic resonance spectroscopy. III. Studies of proton chemical shifts and equilibrium constants at different temperatures¹ // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 939-941.

81. Гиричева Н. И., Гиричев Г. В., Лапшина С. Б., Кузьмина Н. П.
Строение молекулы дипивалоилметана и проблема
внутримолекулярной водородной связи // Журн. структур. химии. 2000.
V. 41. N. 1. P. 58-66.
82. Gomes J. R. B., Ribeiro da Silva M.A.V. Computation study on the bond
dissociation enthalpies in the enolic and ketonic forms of beta-diketones // J.
Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 13948-13955.
83. Nuzhdin K.B., Feldman V.I., Kobzarenko A.V. Diketone radical cations:
ketonic and enolic forms as revealed by matrix EPR studies and DFT
calculations // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 3294-3301.
84. Alcais P., Brouillard R. New data on keto-enol equilibria of 3-alkylpentane-
2,4-diones in aqueous solution // J. C. S. Perkin II. 1976. P. 257-258.
85. Belova N.V., Oberhammer H., Girichev G.V., Shlykov S.A. Tautomeric
properties and gas-phase structure of 3-chloro-2,4-pentanedione // J. Phys.
Chem. A. 2008. V. 112. P. 3209-3214.
86. Tayyari S.F., Mansoureh Z.T. Structure and vibrational assignment of the
enol form of 3-chloro-pentane-2,4-dione // J. Mol. Struct. 2008. V. 873. P.
79-88.
87. Manbeck K.A., Boaz N.C., Bair N.C., Sanders A.M.S., Marsh A.L.
Substituents effects on keto-enol equilibria using NMR spectroscopy // J.
Chem. Edu. 2011. V. 88. P. 1444-1445.
88. Silvernail C.M., Yap G., Sommer R. D., Rheingold A. L., Day V.W., Belot
J.A. An effective synthesis of alkyl β -cyano- α,γ -diketones using
chlorosulfonylisocyanate and a representative Cu(II) complex // Polyhedron.
2001. V. 20. P. 3113-3117.
89. Wierzchowski K.L., Shugar D. Infrared spectra of cyanoacetylacetone and
the free enolate ions of acetylacetone and cyanoacetylacetone // *Spectrochim. Acta*. 1965. V. 21. P. 943-954.
90. Tayyari S.F., Reissi H., Milani-Nejad F., Butler I.S. Vibrational assignment
of α -cyanoacetylacetone // *Vib. Spectr.* 2001. V. 26. P. 187-199.
91. Гиричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф. Модернизация
электронографа ЭМР-100 для исследования газов // Приборы и техника
эксперимента. 1984. V. 2. С. 187-190.
92. Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф. Аппаратура для
исследования структуры молекул валентно-ненасыщенных соединений
// Приборы и техника эксперимента. 1986. V. 4. С. 167-169.
93. Шлыков С. А. Развитие методики совместного электронографического
и масс-спектрометрического эксперимента и ее применение для
изучения структуры ряда молекул неорганических соединений.
Дисс....д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2008.
94. Шлыков С.А., Гиричев Г.В. Радиочастотный масс-спектрометр на базе
АПДМ-1 с диа-пазоном масс 1-1600 а.е.м. // Приборы и техн.
эксперимента. 1988. V. 2. С. 141-142.

95. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов // -М.: Изд-во физ.-мат. литературы. 1961.
96. Гиричев Е.Г., Захаров А.В., Гиричев Г.В., Базанов М.И. Автоматизация физико-химического эксперимента: фотометрия и вольтамперометрия // Изв.ВУЗов. Технология текст.пром-ти. 2000. V. 2. С. 142-146.
97. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии // Москва «Высшая школа». 1987.
98. Вилков Л.В., Спиридонов В.П., Засорин Е.З. и др. Теоретические основы газовой электронографии // - М.: Изд-во Моск. ун-ты. 1974. V. 228 с.
99. Месси Г., Бархоп Е. Электронные и ионные столкновения // -М.: Издательство иностранной литературы. 1958. 604 с.
100. Sipachev V.A. Local centrifugal distortions caused by internal motions of molecules // J. Mol. Struct. 2001. V. 567-568. P. 67-72.
101. Sipachev V.A., Hargittai I., Hargittai M. Vibrational effects in diffraction and microwave experiments: A start on the problem // Advances in molecular structure research -Stamford: JAI Press: New York. 1999. V. 5. P. 263-311.
102. Sipachev V. A. Calculation of shrinkage corrections in harmonic approximation // J. Mol. Struct. 1985. V. 121. P. 143-151.
103. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven J.T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A.. Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
104. Granovsky A.A. PC GAMESS version 7.1 (Firefly); <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
105. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
106. Stephens P.J., Devlin F.J., Chablowski C.F., Frisch M.J. Ab initio calculations of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623-11627.

107. Hertwig R.H., Koch W. On the parametrization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 268. P. 345-351.
108. Carsky P., Urban M. *Ab initio Calculations* // *Lecture Notes in Chemistry*. Berlin, Springer-Verlag. 1980. V. 16. P. 247.
109. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. *Теория строения молекул* // Ростов-на-Дону: Феникс. 1997. 560 с.
110. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // *J.Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 2257-2261.
111. Dill J.D., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron // *J. Chem. Phys.* V. 56. P. 2257-2261.
112. Hariharan P. C., Pople J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*. 1973. V. 28. P. 213-222.
113. Dunning T.H.J. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007-1023.
114. Kendall R. A., Dunning T.H.J., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. P. 6796-6806.
115. Glendening E.D., Badenhoop J., K. , Reed A.E., Carpenter J. E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. *NBO 5.0*. // U. o. W. Theoretical Chemistry Institute, Madison, Ed. 2001.
116. Zhurko G. A., Zhurko D. A. *ChemCraft* version 1.6 (build 312); version 1.6 (build 312) ed.; <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.
117. Weinhold F., Carpenter J.E. *The structure of small molecules and ions* // New York.: Plenum. 1988. 227 p.
118. Anderson B., Seip H.M., Strand T.G., Stilevik R. Procedure and Computer Programs for the Structure Determination of Gaseous Molecules from Electron Diffraction Data // *Acta Chem. Scand.* 1969. V. 23. P. 3224-3234.
119. Zamir L., Jensen B.S., Larsen E. An investigation of tautomeric equilibrium bt means of mass spectrometry // *Organic Mass Spectrometry*. 1969. V. 2 P. 49-61.
120. Boese R., Antipin M.Y, Blaser D., Lyssenko K.A. Molecular crystal structure of acetylacetone at 210 and 110 K: is the crystal disorder static or dynamic? // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 8654-8660.
121. Tayyari S.F., Milani-nejad F. Vibrational assignment of acetylacetone // *Spectrochim. Acta. A*. 2000. V. 56. P. 2679-2691.
122. Hamilton W.C. Significance tests on the crystallographic R factor // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. P. 502-510.

123. Emsley J. Very strong hydrogen bonding // J. Chem. Soc. Rev. 1980. V. 9. P. 91-124.
124. Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G. Evidence for resonance-assisted hydrogen bonding. 4. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen. Study of the O-H-O system by crystal structure correlation methods // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 909-915.
125. Sobczyk L., Grabowski S.J., Krygowski T.M. Interrelation between H-bond and pi-electron delocalization // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3513-3560.
126. Zahedi-Tabrizi M., Tayyari F., Moosavi-Tekyeh Z., Jalali A., Tayyari S.F. Structure and vibrational assignment of the enol form of 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanedione // Spectrochim. Acta A. 2006. V. 65. P. 387-396.
127. Нгуен Хоанг Чанг. Таутомерные и конформационные свойства дипивалоилметана по данным квантово-химических расчетов/Нгуен Хоанг Чанг, Н.В. Белова, Оберхаммер Х., Гиричев Г.В// Материалы VI-ой Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – ИГХТУ, Иваново. 2013. С.397-400.