

54
A 82

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

А.К. ГРИНВАЛДЕ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ БНОЛИЗОВАННЫХ p-ДИ-
КЕТОНОВ И ИХ СОЛЕЙ

02.073 Физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Рига, 1971

СК

Работа выполнена в лаборатории физико-органической химии
ордена Трудового Красного Знамени Института органического
синтеза АН Латв.ССР.

Научные руководители:

доктор химических наук Э.Я.Грен,
член-корр. АН Латв.ССР, доктор химических
наук Я.П.Страдынь

Официальные оппоненты:

член-корр. АН Латв.ССР, доктор химических наук
Э.Ю.Гудринице,
старший научный сотрудник, кандидат химических
наук С.П.Валтер.

Ведущее научное учреждение:

Ордена Ленина Институт элементоорганических
соединений АН СССР (Москва).

Автореферат разослан " 18 " января 1971 г.

Защита состоится " 28 " февраля 1971 г.

на заседании Объединенного Ученого Совета по химическим
наукам при Отделении химических и биологических наук АН Лат-
вийской ССР.

Ваши отзывы в 2-х экземплярах просим направить по
адресу: г.Рига, ГСП, ул.Тургенева, 19. Отделение химических и
биологических наук АН Латв.ССР.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной
библиотеке АН Латвийской ССР (г.Рига, ул.Коммунальная, 4).

Ученый секретарь Совета
канд.хим.наук

(М.Э.Пелчер)

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
А 82

- 3 -

β -дикарбонильные соединения издавна служили классом соеди-
нений, на примере которых формулировались основные понятия тауто-
мерии и устанавливались закономерности, связывающие таутомерное
равновесие с характером среды, кислотно-основными свойствами и
особенностями строения молекул. Однако, несмотря на достигну-
тые успехи в исследовании проблем таутомерии, до сих пор еще в
общем виде не установлена взаимосвязь между енолизуемостью и
химическим строением β -дикетонатов, которая позволила бы пред-
сказать таутомерные свойства и особенности любого конкретного
 β -дикетоната в любых условиях. Имеются отдельные данные о влия-
нии размера кольца и σ -электронных заместителей на еноли-
зуемость циклических β -дикетонатов, однако влияние π -электрон-
ных заместителей почти не изучено. Не полностью решен вопрос
и о влиянии природы растворителя на енолизуемость циклических
 β -дикетонатов. Круг объектов изучения обыкновенно узок и охва-
тывает в основном β -дикетонаты ряда ацетилацетона и циклогексан-
диона-1,3. Многочисленные авторы, изучавшие кето-енольную тау-
томерию β -дикетонатов при помощи ИК спектроскопии, ограничи-
лись, главным образом, изучением области валентных колебаний
двойных связей; валентные колебания гидроксильных групп енолов
 β -дикетонатов систематически не рассматривались. Спектроскопи-
ческие характеристики солей β -дикетонатов также мало изучены,
хотя они имеют большую ценность для анализа β -дикарбониль-
ных соединений.

Новые экспериментальные данные для решения вышеизложен-
ных проблем могут быть накоплены в результате изучения обшир-
ного круга соединений, которые синтезированы усилиями рижской
школы химиков-органиков, созданной Г.Я.Ванагом. Системати-
ческое изучение этого материала и определило направление и за-
дачи настоящей работы:

1) обстоятельное изучение и идентификация при помощи
дейтерообмена валентных колебаний гидроксильных групп цис- и
транс-енолов β -дикетонатов и триметонатов;

2) изучение на примере циклогександионов-1,3 структуры

енольной формы транс-фиксированных β -дикетонов в зависимости от растворителя и концентрации;

3) изучение влияния растворителя и строения соединения на енолизуемость разнотипных, особенно циклических, β -дикарбонильных соединений;

4) окarakterизование на примере натриевых и тетраалкиламмониевых солей ИК спектров анионной формы нециклических и циклических β -дикарбонильных соединений.

Методика исследований

ИК спектры β -дикарбонильных соединений как в твердом виде, так и в растворах CCl_4 , C_6H_6 , $CHCl_3$, CH_3CN , $ClCH_2-CH_2Cl$, $O(CH_2CH_2)_2O$ и C_2H_5OH сняты на спектрометре UR-10 по стандартным методикам.

Как натриевые, так и тетрабутиламмониевые соли β -дикетонов получены непосредственно в растворе, путем растворения соответствующих соединений в C_2H_5OH с добавкой 2 экв. $NaOH$ или 2 экв. $(C_4H_9)_4NOH$. Для компенсации использованы растворы C_2H_5OH + 1 экв. $NaOH$ или C_2H_5OH + 1 экв. $(C_4H_9)_4NOH$. Для снятия ИК спектров солей β -дикетонов использованы неразборные кюветы с окошками из KRS-5; толщина слоя обыкновенно составляла 0,068 мм, концентрация - $1 \cdot 10^{-1}$ М.

Дейтерирование енолов β -дикетонов проводилось либо при комнатной температуре, либо при температуре 50-75⁰ I) двукратным растворением их в тяжелой воде и последующим высушиванием на ротационном испарителе, 2) перекристаллизацией из дейтерированной уксусной кислоты.

Валентные колебания гидроксильных групп цис- и транс-енолов β -дикетонов и трикетонов

В качестве объектов исследования цис-енолов нами выбраны β -дикетоны ацилацетонового ряда, 2-ацилиндандион-1,3 и ацилпроизводные пяти- и шестичленных циклических

β -дикетонов. Группа наиболее характерных из этих соединений представлена в табл. I. Их ИК спектры в области 1800-3600 cm^{-1} в растворе CCl_4 характеризуются очень широкой размытой полосой поглощения в диапазоне 2200-3400 cm^{-1} с максимумом поглощения, в зависимости от строения соединения, при 2600-2900 cm^{-1} . Отнесение этой полосы к валентным колебаниям гидроксильной группы подтверждается как по аналогии с литературными данными об ИК спектрах енолов β -дикетонов, так и на основании данных по дейтерообмену. В ИК спектрах дейтерированных соединений интенсивность полосы поглощения при 2600-2900 cm^{-1} уменьшается и появляется новая, более узкая полоса поглощения при 1920-2180 cm^{-1} . Отношение частот этих полос ν_{OH}/ν_{OD} равно 1,33-1,37, т.е. близко к теоретическому значению. Притом в ИК спектрах, не способных к енолизации 1,3-дикетонов (2-бром-2-дифенилацетилиндандион-1,3 и 2-бром-2-триметилацетилиндандион-1,3) в области 1800-3600 cm^{-1} , кроме полос поглощения групп C-H, никаких других полос не наблюдается.

Полоса поглощения валентных колебаний свободной гидроксильной группы в ИК спектрах цис-енолов β -дикетонов нами не найдена.

ИК спектры енолизированных β -дикарбонильных соединений циклического строения транс-конформации (табл. 2) в растворе дихлорэтана имеет полосу поглощения при 3490-3545 cm^{-1} , которая при дейтерировании смещается в область $\sim 2500-2700$ cm^{-1} . Она соответствует валентным колебаниям свободной или слабо ассоциированной с растворителем гидроксильной группы. В растворе CH_3CN частоты полос поглощения при 3200-3350 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям гидроксильной группы, связанной с растворителем межмолекулярной водородной связью типа O-H...N

Частоты валентных колебаний гидроксильных групп енолизированных 1,3,4-трикетонов циклопентанового ряда сильно понижены даже в растворе CCl_4 , и вместо одной полосы поглощения наблюдается две, которые обе относятся к ν_{OH} , так как при дейтерировании наблюдается сдвиг обеих. Возникновение двух полос

Таблица 1

Валентные колебания гидроксильных групп
цис-энолов β -дикетоноров в растворе CCl_4

Соединение	ν_{OH}	ν_{OD}
	$\pm 50 \text{ см}^{-1}$	$\pm 30 \text{ см}^{-1}$
ацетилацетон (I)	2800	2050
3-фенилпентадион-2,4 (II)	2600	1950
бензоилацетон (III)	2650	1950
дибензоилметан (IV)	2650	1950
2-формил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (V)	2800	2030
2-бензоил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (VI)	2650	1950
3-ацетил-6-метил-2,3-дигидропирандион-2,4 (VII)	2600	1950
2-ацетилиндандион-1,3 (VIII)	2900	2150
2-пропионилиндандион-1,3 (IX)	2900	2150
2-(изо-капроил)-индандион-1,3 (X)	2900	2140
2-бензоилиндандион-1,3 (XI)	2650	1950
2-(п-хлорбензоил)-индандион-1,3 (XII)	2650	1950
2-(п-хлорфенил-фенилацетил)-индандион-1,3 (XIII)	2850	2120
2-(триметилацетил)-индандион-1,3 (XIV)	2600	1920
2-(β -метилкротонил)-индандион-1,3 (XV)	2600	1920
2-циннамсилиндандион-1,3 (XVI)	2900	2230
2-(п-метоксициннамоил)-индандион-1,3 (XVII)	2900	-

Таблица 2

Валентные колебания гидроксильных групп
транс-энолов

Соединение	CCl_4		$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$		CH_3CN	
	ν_{OH}	ν_{OD}	ν_{OH}	ν_{OD}	ν_{OH}	ν_{OD}
	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}
2-фенил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XIX)	3505	2590	3490	2680	3320	-
2-метил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XX)	-	-	3545	-	3350	2500 2640
2-фенилциклопентандион-1,3 (XXI)	-	-	3500	-	3240	2640
2-фенил-гексагидроиндандион-1,3 (XXII)	-	-	3500	-	3255	2645
2-фенил-5,6,7,7а-тетрагидроиндандион-1,3 (XXIII)	-	-	3520	2620	-	-
6-метил-2,3-дигидропирандион-2,4 (XXIV)	-	-	3520	-	3260	2435 2640
циклопентантрион-1,3,4 (XXV)	-	-	3435	-	3200	-
2-метилциклопентантрион-1,3,4 (XXVI)	3340 3480	2480 2545	3440	2555 2680	3240	2640
2-фенилциклопентантрион-1,3,4 (XXVII)	3320 3445	2470 2555	-	-	3235	-

можно объяснить существованием в растворе двух разнотипных енолов, возникающих из-за несимметричности структуры и возможности сравнительно слабой внутримолекулярной ассоциации типа $O-H...O=C$ у одного из них.

Особенности ИК спектров в области 1500-1800 cm^{-1} дейтерированных енолов β -дикетонов

Замена атома водорода в гидроксильной группе дейтерием обыкновенно вызывает лишь незначительное изменение колебательных частот групп, непосредственно не связанных с атомом водорода, а именно, колебаний двойных связей в области 1500-1800 cm^{-1} . Однако, в ходе изучения дейтерированных β -дикетонов и трикетонов, нами установлено неожиданное появление новых интенсивных полос в районе 1500-1590 cm^{-1} и поэтому принято систематическое исследование также района двойных связей для разнотипных дейтерированных и недеитерированных β -дикетонов.

Как видно из таблицы 3, при дейтерировании 2-ацетилдандионов-1,3 появляется новая полоса поглощения при 1560-1570 cm^{-1} или около 1530 cm^{-1} , в зависимости от типа ацильного радикала. При двух или трехкратном дейтерировании интенсивность этой полосы увеличивается. Появление новой полосы сопровождается одновременным уменьшением интенсивности одной из полос поглощения в области $\sim 1600 cm^{-1}$, где расположены полосы поглощения двойной связи $C=C$ енола и бензольного кольца. При обратной замене дейтерия на водород в гидроксильной группе ИК спектр исходного соединения полностью восстанавливается.

Изменения в ИК спектрах енолов других β -трикарбонильных соединений и β -дикетонов ацетилацетонового ряда аналогичны наблюдаемым в спектрах 2-ацетилдандионов-1,3.

В отличие от β -дикетонов ИК спектры исходных и дейтерированных соединений транс-енолов (табл.3) в области 1480-1800 cm^{-1} сходны между собой.

Таблица 8

ИК спектры недеитерированных и дейтерированных енолов β -дикарбонильных и трикарбонильных соединений в области 1480-1800 cm^{-1} (CCl_4)

Соединение	Недейтерированное		Однократно дейтерированное		Дваждыкратно дейтерированное	
	ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ	ν, cm^{-1}	ϵ
I	2	8	4	5	6	7
2-ацетилдандион-1,3 (VII)	1712	405			1709	450
	1658	690			1655	985
	1618	760			1615	340
	1597	480			1596	445
	-	-			1570	560
2-пропионилдандион-1,3 (IX)	1711	435	1710	460	1709	485
	1656	670	1655	880	1654	860
	1611	880	1610	575		
	1598	595	1594	505	1608	465
	-	-	1565	395	1565	560
2-(p -фторфенил-фенилацетил)-индандион-1,3 (XVУ)	1711	435	1710	480	1710	485
	1658	670	1657	770	1659	895
	1611	745	1609	550	1602	460
	1598	720	1598	545		
	-	-	1562	430	1568	595
2-(β -метилпропионил)-индандион-1,3 (XVI)	1703	405			1704	425
	1645	825			1648	765
	1636	825			1630пл	505
	1598	315			1600	410
	1569	800			1567	410
	-	-			1530	810
2-бензоилдандион-1,3 (XI)	1710	890			1708	395
	1649	510			1643	575
	1605	525				
	1594	595			1598	465
	1565	760			1562	355
	-	-			1530	485
2-формил-5,5-диметил-циклогександион-1,3 (Y)	1682	425	1681	470		
	1635	380	1635	470		
	1590	265	1590пл	220		
	-	-	1518	210		

I	2	3	4	5	6	7
ацетилтетроровая кислота (XXIX)	1788	430			1778	455
	1705	440			1695	525
	1679	290			1674	420
	1668пл	260			1660	395
	1619	580			1615	450
	-	-			1574	375
ацетилацетон (I)			1720пл	40		
	1712	130	1715	45		
	1620	320	1621	255		
			1535	200		
бензоилацетон (ш)	1610	390	1605	310		
	1580пл	260	1577	230		
	-	-	1528	230		
3-фенилпента- дион-2,4 (II)	1610	250	1615	215	1619	205
	-	-	1495	145	1498	170
2-этил-5,5-дими- тил-циклогексан- дион-1,3 (XXX)	1735	215	1735	220		
	1706	545	1705	530		
	1655	55	1655	65		
	1636	65	1636	85		
	1605	80	1605	25		
2-метилциклопен- тантрион-1,3,4 (XXXI)	1750	95	1753	100		
	1703	500	1708	535		
	1678	225	1679	235		

Причина наблюдаемого сдвига полосы поглощения при 1600 см⁻¹ цис-энолов β-дикетонов при дейтерировании не ясна. Результаты настоящего исследования подтверждают, что изменение спектра несомненно связано со сложным характером колебаний цис-энолов в этой области спектра, где некоторые из составных полос включают также колебания O-H групп и таким образом чувствительны к дейтеробмену.

Тонкая структура энолов циклогексан-
дионов-1,3

В зависимости от характера 2-заместителя, природы растворителя и концентрации раствора 2-незамещенные, 2-алкил- и 2-фенилзамещенные циклогександионы-1,3 существуют как в дикето-, так и в энольной форме (табл.4).

Энольная форма циклогександионов-1,3 в малополярных растворителях (CCl₄, ClCH₂-CH₂Cl, CHCl₃) дает полосу поглощения свободной или слабо ассоциированной с растворителем гидроксильной группы при 3490-3575 см⁻¹, а в CH₃CN, где образуется водородная связь с растворителем типа O-H...N, полосу при 3285-3350 см⁻¹. Кроме того, упомянутые циклогександионы-1,3 дают также полосу поглощения межмолекулярно ассоциированной гидроксильной группы, которая появляется в виде либо очень широкой, размытой полосы в области 2400-3450 см⁻¹, либо также довольно широкой,

Таблица 4

ИК спектры циклогександионов-1,3

Соединение	Растворитель	Концентрация, М	ν, см ⁻¹		ε
			нейдетер.	дейтер.	
I	2	3	4	5	6
5,5-диметил- циклогексан- дион-1,3 (XXXI)	CCl ₄	1.10 ⁻²	1591		400
			1620пл		220
			1711		340
			1730		210
			2400-	2100- 2500	
			3400		
	ClCH ₂ - CH ₂ Cl	1.10 ⁻²	1590		20
			1624		55
			1653		50
			1712		545
			1735пл		800
			3530	2630 2680	

I	2	3	4	5	6	
2-метил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XX)	CHCl ₃	1.10 ⁻¹	1590		135	
			1615		130	
				~1650пл		55
				1709		420
				1731		235
				2400-	2100-	
				3400	2500	
				3555	2475	
	CH ₃ CN	1.10 ⁻¹	1622		255	
			1649		250	
		1712		240		
		1732пл		155		
		3290	2455			
			2640			
CCl ₄	1.10 ⁻²	1642		55		
		1710		480		
		1742		225		
ClCH ₂ -CH ₂ Cl	1.10 ⁻¹	1605пл		125		
		1630		185		
		1705		225		
		1735		115		
		~3250				
3545						
CHCl ₃	1.10 ⁻¹	1600пл		130		
		1630		255		
		1705		205		
		1735		110		
		2400-	2150-			
3450	2600					
		3575	2595			
			2640			
CH ₃ CN	1.10 ⁻¹	1634		440		
		1708		115		
		1732		75		
		3350	2500			
			2640			
2-фенил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XIX)	CCl ₄	2.10 ⁻²	1602		90	
			1632		445	
			1665		315	
			1710		85	
			1745		20	
			3505	2590		

I	2	3	4	5	4	
2-метил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XX)	ClCH ₂ -CH ₂ Cl	1.10 ⁻¹	1600		180	
			1628		435	
				1652		220
				1710		55
				1745		80
				~3200		
				3490	2580	
					2680	
	CHCl ₃	1.10 ⁻¹	1599		220	
			1625		570	
1650				255		
1708				55		
1741				35		
		~3260				
		3500	2590			
CH ₃ CN	1.10 ⁻¹	1600		175		
		1627		345		
		1643		400		
		1708		50		
		1740		40		
		3320				

но значительно менее размытой полосы поглощения при 3200-3260 см⁻¹. Это свидетельствует о присутствии различно ассоциированных молекул циклогександионов-1,3. Широкая полоса поглощения в области 2400-3450 см⁻¹ появляется и в ИК спектре 2-метил-5,5-диметилциклогександиона-1,3, для которого из-за стерических препятствий, создаваемых 2-метильной группой, образование циклических димеров исключено; этим подтверждается линейная ассоциация циклогександионов-1,3.

Исследование концентрационной зависимости и сопоставление ИК спектров циклогександионов-1,3 со спектрами модельных веществ свободной енольной формы - енольных эфиров циклогександионов-1,3 - доказывает появление характерных полос поглощения как для свободной, так и межмолекулярно ассоциированной енольной формы в области валентных колебаний не только гидроксильных групп, но и двойных связей.

При разбавлении растворов циклогександионов-1,3 положение keto-енольного равновесия обыкновенно смещается в сторону дикетоформы. Уменьшение содержания енольной формы происходит за счет именно ассоциированного енола, так как уменьшается интенсивность полос поглощения валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп енола в области 1800-3600 cm^{-1} , а интенсивность свободной гидроксильной группы при 3490-3575 cm^{-1} меняется мало. Одновременно с разбавлением сильно уменьшается также интенсивность самой низкочастотной полосы поглощения в области 1585-1605 cm^{-1} (рис.1), тогда как интенсивность других еноль-

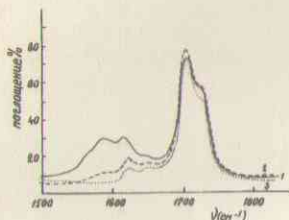


Рис.1 ИК спектр 5,5-метилциклогександиона-1,3 в CCl_4

- 1 - $c=1 \cdot 10^{-1} \text{M}$;
 $\bar{\nu}=0,164 \text{ мм}$
 2 - $c=5 \cdot 10^{-2} \text{M}$;
 $\bar{\nu}=0,276 \text{ мм}$
 3 - $c=1 \cdot 10^{-2} \text{M}$;
 $\bar{\nu}=1,00 \text{ мм}$

ных полос в области 1620-1660 cm^{-1} меняется значительно меньше. Следовательно, полоса поглощения в области 1585-1605 cm^{-1} характеризует ассоциированную, а полосы в области 1620-1660 cm^{-1} свободную енольную форму циклогександионов-1,3.

Упомянутое отнесение полос поглощения енольной формы циклогександионов-1,3 подтверждает также сходство ИК спектров свободной енольной формы и спектров енольных эфиров

	CCl_4	$\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{CI}$	CH_2CN
Метилловый эфир 5,5-диметилциклогександиона-1,3	I6I2 I658	I6II I652	I6II I650

циклогександионов-1,3, а также то, что в растворе ацетонитрила, в котором не имеет места межмолекулярная ассоциация мо-

лекул циклогександионов-1,3 между собой, действительно появляются ИК полосы лишь в области поглощения свободной енольной формы циклогександионов-1,3, т.е. 1620-1660 cm^{-1} (табл.4).

Прочность ассоциированного енола циклогександионов-1,3 зависит от природы растворителя. CCl_4 , по-видимому, стабилизирует ассоциированный енол; поэтому незамещенные в 2-положении циклогександионы-1,3 в этом растворителе характеризуются высоким содержанием енола, а именно, ассоциированного енола. Более полярные растворители, напротив, способствуют разрыву межмолекулярных водородных связей; содержание ассоциированного енола в них значительно понижено. Незначительное содержание ассоциированного енола в CCl_4 для 2-алкил- и 2-фенилзамещенных циклогександионов-1,3 объясняется стерическими препятствиями 2-заместителя; 2-замещенные циклогександионы, в основном, образуют свободный енол.

Влияние природы растворителя и строения соединения на енолизуемость β-дикарбонильных соединений

Простейший представитель нециклических β-дикетонных - ацетилацетон во всех изученных растворителях (CCl_4 , C_6H_6 , $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{CI}$, CH_3CN , $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) существует в равновесии дикето- и енольной формы, причем енолизуемость его возрастает при переходе от более полярных к менее полярным растворителям в соответствии с правилом Мейера (табл.5). Введение в разных положениях фенильного заместителя (соединения П-IV) способствует енолизуемости соединений ацетилацетонного ряда: бензоилацетон енолизован больше чем ацетилацетон, а 3-фенилпентадион-2,4 и дибензоилметан полностью енолизованы независимо от растворителя. Фенилдибензоилметан, для которого, в связи с введением трех фенильных групп, также ожидается повышенная енолизуемость, напротив, существует практически в дикетоформе. Причиной последнего, очевидно, является стерические препятствия к образованию копланарной енольной системы, обус-

Таблица 5
ИК спектры нециклических β -дикетонов

Соединение	CCl ₄		C ₆ H ₆		CICH ₂ -CH ₂ Cl		CH ₃ CN		C ₂ H ₅ OH	
	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ацетил-ацетон (I)	1712 1620	130 320	1735 1718 1625	60 80 250	1733 1719 1620	120 130 310	1733 1713 1628	140 140 160	1725 1710 1625 1597	50 55 120 100
бензоил-ацетон (II)	(5.10 ⁻¹)		(3.9.10 ⁻¹)		(5.10 ⁻²)		(2.2.10 ⁻²)		(1.10 ⁻¹)	
3-фенил-пента-2-нон-3-он (II)	1610 1580ш	390 260	1611	380	1727 1680 1614 1580ш	60 100 390 280	1725 1685 1614 1580ш	110 130 320 120	1616 ~1570ш 215	390 215
3-фенил-пента-2-нон-3-он (II)	1610	250	(5.1.10 ⁻²)		(5.1.10 ⁻²)	280	(7.2.10 ⁻²)		(1.10 ⁻¹)	
2,4-	1610	250			~1608ш	280	1610ш 1650ш	270 210	~1608	290
	(4.10 ⁻¹)				(5.10 ⁻²)		(1.10 ⁻¹)		(1.10 ⁻¹)	

ПРОДОЛЖ. ТАБЛ. 5

Соединение	CCl ₄		C ₆ H ₆		CICH ₂ -CH ₂ Cl		CH ₃ CN		C ₂ H ₅ OH	
	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
дибен-зоилме-тан (IV)	1606 ~1573	450 375			1608 1571	480 400	1608 ~1570	475 400	1609 1572 1555ш	455 405 355
фенилди-бензо-илме-тан (XXX)	(1.10 ⁻¹)				(5.10 ⁻²)		(1.10 ⁻¹)		(1.10 ⁻¹)	
			1709 1684 1602 1586 1505	410 370 140 100 80	1702 1680 1600 1588 1501	380 300 160 100 40	1708 1678 1600 1584	350 320 140 80	1695 1678 1598 1582	180 195 145 120
			(5.8.10 ⁻²)		(5.10 ⁻²)		(5.10 ⁻²)		(1.10 ⁻¹)	

Таблица 6
ИК спектры поглощения циклических β -дикетонов

Соли- нение	CCl ₄		C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl		CHCl ₃		CH ₃ CN		C ₂ H ₅ OH	
	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ
I	2	8	4	5	6	7	8	9	10	11
2-фенил- циклогек- сандион- 1,3 (XXXII)	1729 1705 1600 1497 (1.10 ⁻¹)	130 480 25 55	1732 1705 1609	210 400 20	1731 1709 1615 1590 (1.10 ⁻¹)	235 420 1650mm 130 135 (1.10 ⁻¹)	1729 1708 1600 (7.1.10 ⁻²)	220 310 80	~1730mm 1714 1609 1500 (1.10 ⁻¹)	325 470 100 60
5,5-диме- тилцикло- гексан- дион-1,3 (XXXI)	1720 1711	210 340	1733mm 1712 1653 1624 1590 (1.10 ⁻²)	800 545 55 20	1731 1709 1615 1590 (1.10 ⁻¹)	235 420 1650mm 130 135 (1.10 ⁻¹)	1729 1708 1600 (1.10 ⁻¹)	155 240 250 250	1635mm 1606 (1.10 ⁻¹)	345 735
2-метил- 5,5-диме- тилцикло- гексан- дион-1,3 (XX)	1742 1710 1642 (1.10 ⁻²)	225 480 55	1755 1705 1630 1605mm (1.10 ⁻¹)	115 225 185 125	1735 1705 1630 1600mm (1.10 ⁻¹)	110 205 255 100	1732 1708 1634 (1.10 ⁻¹)	75 115 440	1619 1595mm (1.10 ⁻¹)	620 315

продолж.табл. 6

Соли- нение	C ₂ H ₅ OH		C(CH ₃) ₂ -CH ₂ Cl		CHCl ₃		CH ₃ CN		C ₂ H ₅ OH	
	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ	ν , см ⁻¹	ϵ
I	2	8	4	5	6	7	8	9	10	11
2-фенил-5,5- диметил- циклогек- сандион- 1,3 (XIX)	1745 1710 1665 1632 1602 (2.10 ⁻¹)	20 35 315 445 90	1745 1710 1652 1628 1600 (1.10 ⁻¹)	80 55 220 435 180	1741 1708 1650 1625 1599 (1.10 ⁻¹)	85 55 255 570 220	1740 1708 1643 1627 1600 (1.10 ⁻¹)	40 50 400 345 175	1628 1600 (1.10 ⁻¹)	510 440
2-(6,11- дицикло- фенил)- циклогек- сандион- 1,3 (XXXIV)	1662 1653 1545 (1.8.10 ⁻³)	380 280 280	1662 1653 1545 (1.10 ⁻¹)	380 280 280	1658mm 1645 1610 1545 (5.6.10 ⁻²)	400 460 280 300	1658mm 1645 1610 1545 (1.10 ⁻¹)	400 460 280 300	1635 ~1612mm 1542 (5.10 ⁻²)	670 565 760
2-фенил- циклогек- сандион- 1,3 (XXI)	1735 1705 1689 1602 (7.10 ⁻³)	90 170 230 150	1735 1705 1689 1602 (7.10 ⁻³)	90 170 230 150	1689 1645 1605mm (2.3.10 ⁻²)	220 390 120	1689 1645 1605mm (1.10 ⁻¹)	220 390 120	1688 1688 ~1603mm ~1579mm (1.10 ⁻¹)	205 470 255 130

ПРОДОЛЖ. ТАБЛ. 6

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2-фенилгексагидроиндол-1,3 (XXI)	1736 1698 1638 1602	10% 43% 51%	1735 1692 1632 1602	110 170 230 150			1687 ~1600 (I, 8.10 ⁻²)	230 290 110	~1676 ~1629 ~1600 (насмн.)	31% 45% 89%
2-бензоил-5,5-диметилпиперидон-1,3 (VI)	1678 1595 1570	(насмн.) 330 235 290	(I, 10 ⁻²) 1672 1590 1568	430 330 440			1677 ~1600мм 1575 1556мм	400 320 360 280	1670 1604 ~1570 (I, 10 ⁻¹)	330 310 800
2-формил-5,5-диметилпиперидон-1,3 (V)	1682 1635 1590	425 380 265	(5, 2.10 ⁻²) 1678 1630 1590мм	500 480 580			1675 1635 1592 (I, 10 ⁻¹)	535 420 305	1674 1635 ~1599мм (I, 10 ⁻¹)	345 380 135
6-метил-2-этил-2,3-дигидроиндол-1,4 (VII)	1747 1724мм 1665 1622 1562	590 420 440 470	(5, 5.10 ⁻²) 1743 1725мм 1664 1621 1555	680 480 540 390 620			1740 1725мм 1643 1620 1568 (5, 6.10 ⁻²)	610 500 510 370 540	1745 1720 1649 ~1625мм 1569 (I, 10 ⁻¹)	430 510 555 405 675

ПРОДОЛЖ. ТАБЛ. 6

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
циклопентантрион-1,3,4 (XXV)	1750 1708 1678	95 500 225	(I, 4.10 ⁻²) 1748 1702 1674	120 790 110 980 110			1758 1714 1700мм 1650 1615 (6, 1.10 ⁻²)	240 270 990 350	1757 1733 1708 1640 1604 (I, 1.10 ⁻¹)	185 240 292 265 460
2-метилпиперидон-1,3,4 (XXVI)	1750 1704 1700 1646	(3, 3.10 ⁻²) 370 790 130	(6, 10 ⁻²) 1748 1702 1674	150 710 320			1751 1701 1670 1642 (5, 9.10 ⁻²)	180 980 960 170	1750 1694 1660 1635мм 1580 (I, 10 ⁻¹)	145 240 355 340 85
2-фенилпиперидон-1,3,4 (XXVII)	1744 1700 1646	370 790 130	1739 1692 1646 ~1600мм (2.10 ⁻¹)	210 675 125 55			1743 1694 1643 1500 (I, 10 ⁻¹)	215 455 145 65 55	1742 1692 1630 1555 (I, 10 ⁻¹)	440 840 310 215

довленные тремя объемистыми фенильными группами.

Влияние 2-винильной группы на енолизуемость нециклических β -дикетонов аналогично влиянию 2-фенильной группы.

Зависимость енолизуемости от растворителя у циклических транс-фиксированных β -дикетонов (табл.6) обратна правилу Мейера, т.е. енола больше в полярных растворителях. Подобная закономерность не всегда может быть выявлена вследствие того, что отдельные соединения в данных растворителях либо полностью енолизуются, либо существуют только в дикетоформе.

Енолизуемость циклических β -дикетонов, кроме того, сильно зависит от размеров цикла. Наибольшая енолизуемость присуща циклопентандионам-1,3, а уменьшение или увеличение размеров цикла приводит к уменьшению енолизуемости. Так, циклогександионы-1,3 енолизуются меньше циклопентандионов-1,3, а циклогептандионы-1,3 существуют практически только в дикетоформе.

Общей закономерностью в случае циклических, так же как и нециклических β -дикетонов, является увеличение енолизуемости при введении фенильного заместителя в 2-положении. Особенно ярко этот эффект выражен в ряду циклогександионов-1,3: в отличие от 5,5-диметилциклогександиона-1,3, 2-фенил-5,5-диметилциклогександион-1,3 почти полностью, а 2-(о, п-динитрофенил)-циклогександион-1,3 - даже полностью енолизуются независимо от растворителя.

Введение третьей карбонильной группы в виде ацильного радикала приводит к полной енолизации циклогександионов-1,3 и дигидропирандионов-2,4 с образованием внутримолекулярной водородной связи хелатного типа.

ИК спектры 1-ацил-1,3-дикарбонильных соединений - циклопентантрионов-1,3,4 - подтверждают их полную енолизацию.

ИК спектры солей β -дикетонов

ИК спектры натриевых и тетрабутиламмониевых солей транс-фиксированных β -дикетонов сходны между собой и характеризуются очень интенсивной полосой поглощения анионной формы в

области 1490-1535 cm^{-1} с плечом у главной полосы. В ИК спектрах тетрабутиламмониевых солей нециклических β -дикетонов, характеризующих их анионную форму, также имеется интенсивная полоса поглощения в области 1490-1510 cm^{-1} , а для спектров натриевых солей этих соединений характерна группа полос средней интенсивности в области 1515-1610 cm^{-1} , свидетельствующая о значительной хелатизации натриевых солей. ИК спектры натриевых и тетрабутиламмониевых солей трикарбонильных соединений сходны между собой, но значительно отличаются от тех же солей дикетонов; характер спектра трикетонов зависит от структуры самого соединения. Это связано с изменением симметрии анионной системы при введении третьей карбонильной группы.

Таблица 7

ИК спектры солей β -дикарбонильных и трикарбонильных соединений

Соединение	Натриевая соль		Тетрабутиламмониевая соль	
	ν, cm^{-1}	% погл.	ν, cm^{-1}	% погл.
I	2	3	4	5
5,5-диметилциклогександион-1,3 (XXXI)	1532 ~1560пл	75 51	1520 ~1560пл	77 34
2-этил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XXXI)	1498 ~1560пл	65 24	1497 ~1560пл	64 21
5-фенил-5-метилциклогександион-1,3 (XXXV)	1522 ~1560пл	80 41	1522 ~1565пл	81 36
2-фенил-5,5-диметилциклогександион-1,3 (XXXV)	1505 1570 1605	45 20 22	1509 1565 1600	48 19 16

ПРОДОЛЖ. ТАБЛ. 7

I	2	3	4	5
2-(4-п-нитрофенил)-5,5-диметилциклогексаноидион-1,3 (XXXVI)	1510	72	1518	50
	~1565пл	32	~1560пл	49
	1604	46	1580	68
2-фенилциклопентандион-1,3 (XXI)	~1512пл	76	~1510пл	76
	1530	79	1520	78
	1607	34	1595	26
2-фенил-4,5,6,7-тетрагидроиндандион-1,3 (XXXVII)	~1516пл	74	~1515	68
	1534	82	1535	82
	1592	46	1589	46
ацетилацетон (I)	1515	56	1510	66
	1608	46	1572	34
бензоилацетон (III)	1520	40	1508	68
	1576	24	~1550пл	40
	1605	34	~1590пл	20
2-метилциклопентантрион-1,3,4 (XXXVIII)	1562	78	1555	77
	1578	74	~1570пл	75
	1664	32	1653	17
	1744	86	1739	36
2-бензоил-5,5-диметилциклогексаноидион-1,3 (VI)	1510	69	1508	67
	1578	44	1570	33
	1643	43	~1645ш	27
3-ацетил-6-метил-2,3-дигидропирандион-2,4 (VII)	~1535	46	1536	49
	1550	46		
	1605	46	1615	40
	1664	56	~1665пл	43
	1687	63	1690	54

ВЫВОДЫ

I. Изучены ИК спектры в области 1480-3600 см^{-1} 52 циклических и нециклических β -дикарбонильных и трикарбонильных соединений различной структуры в твердом состоянии и в ряде различных растворителей (C_6H_6 , CCl_4 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl_3 , CH_3CN ,

$\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), идентифицированы основные характеристичные колебательные полосы дикетонной, енольной и анионной форм.

2. Путем применения метода дейтериеобмена изучены валентные колебания гидроксильных групп енолов β -ди- и трикарбонильных соединений. Дис-енолы в растворе CCl_4 дают широкую размытую полосу ассоциированного енола в диапазоне 2200-3400 см^{-1} с максимумом поглощения около 2600-2900 см^{-1} . Транс-енолы, напротив, в неполярных и малополярных растворителях имеют полосу поглощения лишь свободного енола при 3490-3545 см^{-1} , а в полярном растворителе CH_3CN - ассоциированного с растворителем енола при 3200-3350 см^{-1} .

3. При дейтерировании дис-енолов β -дикарбонильных и трикарбонильных соединений происходят изменения также в области валентных колебаний двойных связей: появляется дополнительная полоса в области 1490-1590 см^{-1} за счет уменьшения интенсивности полосы около 1600 см^{-1} . Изменение спектра связано со сложным характером колебаний дис-енолов в этой области спектра, где некоторые из составных полос включают также колебания O-H группы, следовательно, чувствительны к дейтериеобмену. У транс-енолов подобное явление отсутствует.

4. На примере транс-енолов 1,3-циклогексаноидинового ряда доказано существование равновесия между свободными и межмолекулярно ассоциированными енолами в неполярных и малополярных растворителях (CCl_4 , CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$). Неполярные растворители способствуют межмолекулярной ассоциации транс-енолов. Содержание ассоциированного енола уменьшается с разбавлением раствора. В полярных растворителях (CH_3CN , $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) транс-енолы циклогексаноидионов-1,3 ассоциируются с молекулами растворителя.

5. Свободная енольная форма циклогексаноидионов-1,3 в малополярных растворителях характеризуется полосой поглощения ν_{OH} при 3490-3575 см^{-1} , а в CH_3CN - полосой при 3285-3350 см^{-1} . В случае межмолекулярно ассоциированного енола циклогексаноидионов-1,3 появляется либо очень широкая размытая полоса в области 2400-3400 см^{-1} , либо также довольно широкая,

но менее размытая при $3200-3260 \text{ см}^{-1}$. В области валентных колебаний двойных связей свободному енолу циклогександионов-1,3 соответствует полоса поглощения в области $1620-1660 \text{ см}^{-1}$, а межмолекулярно ассоциированному енолу около 1600 см^{-1} или ниже.

6. Енолизуемость нециклических β -дикетонов ацетилацетонового ряда уменьшается при переходе от менее полярных растворителей CCl_4 , C_6H_6 и $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ к более полярным, в согласии с правилом Мейера. Для циклических транс-фиксированных β -дикетонов эта зависимость обратна правилу Мейера, но часто она маскирована тем, что отдельные соединения в большинстве растворителей либо полностью енолизуются, либо существуют только в дикетоформе. Содержание транс-енола уменьшается с разбавлением раствора.

7. Найдены общие закономерности влияния различных π -электронных заместителей на енолизуемость β -дикарбонильных соединений. Введение π -электронных групп (Ar , $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{C}<$) в положениях 2,1 и 3 увеличивает енолизуемость β -дикарбонильных соединений. Особенно выражено влияние 2-ацильного заместителя, введение которого приводит к полной енолизации соединений.

8. Изучены ИК спектры натриевых и тетрабутиламмониевых солей β -дикарбонильных соединений, полученных в растворе $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ по специальной методике. Транс-фиксированные β -дикетоны дают сходные ИК спектры как для натриевых, так и для тетрабутиламмониевых солей с характерной интенсивной полосой анионной формы в области $1490-1535 \text{ см}^{-1}$. Подобные спектры анионов характерны также для тетрабутиламмониевых солей нециклических β -дикетонов, однако у натриевых солей последних из-за хелатизации наблюдается группа полос в области $1515-1610 \text{ см}^{-1}$, отсутствующих в спектрах чистых анионных форм.

СТАТЬИ, ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Э.Я.Грен, В.Н.Зелмен, А.К.Гринвалде, В.Н.Крастнь, Г.Я.Ванаг. Строение и ИКС 2-ацилиндандионов-1,3. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 1965, 593.
2. Э.Я.Грен, В.Н.Зелмен, А.К.Гринвалде, В.Н.Крастнь, Г.Я.Ванаг. ИКС 2-ароиллиндандионов-1,3 и вопрос о направлении енолизации 2-ацилиндандионов-1,3. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 1965, 600.
3. Э.Я.Грен, А.К.Гринвалде, Г.Я.Ванаг. ИК-спектры и енолизация 2-фенил-1,3-дикетонов. - ЖОХ, 31, 17, 1966.
4. Э.Я.Грен, А.К.Гринвалде, Г.Я.Ванаг. ИК спектры и енолизация простейших 1,3-дикетонов. - ЖПС, 6, 226, 1967.
5. Э.Я.Грен, А.К.Гринвалде, Г.Я.Ванаг. ИК спектры поглощения и енолизация некоторых β -дикетонов. - ЖПС, 6, 382, 1967.
6. Л.С.Гейта, А.К.Гринвалде, Р.Л.Гейле, Г.Я.Ванаг, А.К.Арен. Изучение ненасыщенных ацилиндандионов. Спектроскопическое изучение 2-диннамоиллиндандионов-1,3. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 1969, 77.
7. Л.С.Гейта, А.К.Гринвалде, Г.Я.Ванаг, А.К.Арен. Изучение ненасыщенных ацилиндандионов. Бромирование 2-диннамоиллиндандионов-1,3. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 1969, 207.
8. Л.С.Гейта, А.К.Гринвалде, А.К.Арен. Изучение ненасыщенных ацилиндандионов. Конденсация ацилиндандиона с нитробензальдегидами. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., 1970, 99.
9. А.К.Гринвалде, Э.Я.Грен, Я.П.Страднь. Спектроскопическое изучение валентных колебаний гидроксильных групп енолизированных β -дикетонов и триметонов. - ЖПС, 12, 504, 1970.
10. А.К.Гринвалде, Э.Я.Грен, Я.П.Страднь. О некоторых изменениях в ИК спектрах дейтерированных дис-енолов в области валентных колебаний двойных связей. - ЖПС, 13, 485, 1970.

11. Э.Я.Грен, А.К.Гринвалде, Я.П.Страдынь. Спектроскопическое изучение солей некоторых β -дикетонов. - ЖОрХ, (в печати).
12. А.К.Гринвалде, Э.Я.Грен, Я.П.Страдынь. Влияние среды и строения соединения на енолизуемость β -дикарбонильных и трикарбонильных соединений. - Изв.АН Латв.ССР, сер.хим., (в печати).
13. Э.Я.Грен, А.К.Гринвалде, И.В.Дипан, Я.П.Страдынь. Изучение тонкой структуры енолов циклогександионов-1,3. - ЖПС, (в печати).
14. Э.Я.Грен, А.К.Гринвалде, Я.П.Страдынь. Изучение тонкой структуры енолов β -дикетонов при помощи ИК спектроскопии. - Тезисы докладов конференции "Химия дикарбонильных соединений" (Рига), 1971, стр.107.

А.К. Г р и н в а л д е
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ЕНОЛИЗОВАННЫХ
 β -ДИКЕТОНОВ И ИХ СОЛЕЙ

Подписано к печати 7 января 1971г. ЯТ 22102
Заказ № 207. Тираж 250. Бесплатно. Отпеча-
тано на ротавпринте Института органического
синтеза АН Латв.ССР, г.Рига, ул. Айякразулес, 21