

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ НА КЕТО-ЕНОЛЬНУЮ ТАУТОМЕРИЮ

Левина Е.О.¹, Хренова М.Г.^{1,2}, Астахов А.А.³, Цирельсон В.Г.⁴

Московский физико-технический институт, 141701 Россия, г. Долгопрудный,
Институтский пер., д. 9, levina.eo@phystech.edu

¹ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН, 119071 Россия, г. Москва,
Ленинский проспект, д. 33, стр. 2

²МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы,
д. 1, khrenova.maria@gmail.com

³Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Россия, ул. Жолио-Кюри, д. 6,
andreyastahoff@yandex.ru

⁴РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
vtsirelson@yandex.ru

В данной работе исследовано влияние особенностей химического связывания в молекулах енолов на положение равновесия в реакциях таутомерии β -дикетонов. Рассмотрены ацетилацетон и его производные, содержащие группы с различными электронными эффектами (-Phe, -CF₃, -OCH₃, -OC₂H₅ и -NH₂), для которых доступны экспериментальные константы равновесия^{1,2,3}. Расчеты методом теории функционала плотности Кона-Шэма, дополненные анализом индексов делокализации, плотности тензора делокализации и фермионного потенциала указывают, что степень енолизации связана с особенностями электронной делокализации в C=C-C фрагменте енолов. Более стабильные молекулы имеют более близкие по кратности связи C=C и C-C, что свидетельствует о более высокой делокализации электронов во всей области C=C-C по сравнению с менее стабильными соединениями. Эти особенности связаны с ограничениями в потенциальной и кинетической энергии, диктуемыми принципом Паули, т.е. со статической и кинетической обменной корреляцией. Выявлено, что статическая обменная корреляция определяет паттерны делокализации во всех рассмотренных енолах, тогда как локальное уменьшение кинетической обменной корреляции ответственно за увеличение стабильности енольных форм. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 20-33-90021.

Литература

1. Folkendt M. M., Weiss-Lopez B. E., Chauvel J. P., True N. S. Gas-phase proton NMR studies of keto-enol tautomerism of acetylacetone, methyl acetoacetate, and ethyl acetoacetate // *J. Phys. Chem.*, **89**, 1985, pp. 3347–3352
2. 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 β -dicarbonyl compounds // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1986, pp. 515–520.
3. Belova N. V., Girichev G. V., Shlykov S. A., Oberhammer H. Tautomeric and Conformational Properties of Acetoacetamide: Electron Diffraction and Quantum Chemical Study // *Journal Org. Chem.*, **71**, 2006, pp. 5298–5302.