

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЦЕТОАЦЕТАНИЛИДА

© 2022 г. Л. П. Оздобихина^{а,*}, И. М. Лазарев^а, Н. Ф. Лазарева^а

^а Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Фаворского 1, Иркутск, 664033 Россия
*e-mail: l_ozdobikhina@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 24 июня 2022 г.

После доработки 24 июня 2022 г.

Принято к печати 15 июля 2022 г.

Методами DFT (B3LYP/6-311++G**) и ИК спектроскопии изучены конформеры и таутомеры ацетоацетанилида. Получены геометрические и энергетические характеристики димеров ацетоацетанилида, образованные межмолекулярными водородными связями O–H...O и N–H...O. Методом NBO оценена энергия донорно-акцепторного взаимодействия неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода и разрыхляющей π^* -орбитали карбонильной группы C=O, а также двойных и одинарных связей в таутомерах ацетоацетанилида.

Ключевые слова: ацетоацетанилид, таутомерия, водородная связь, ИК спектроскопия, квантово-химические расчеты

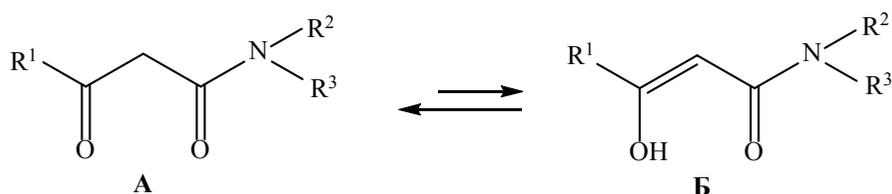
DOI: 10.31857/S0044460X22110026, **EDN:** LNBZYS

β -Кетоамиды представляют собой интересный и важный класс соединений, и в этой области были проведены многочисленные исследования [1–3]. β -Кетоамидные группы широко распространены во многих встречающихся в природе молекулах и терапевтических агентах [см., например, 4–6]. Уникальная структура β -кетоамидов, содержащих несколько реакционноспособных центров в молекуле, обеспечивает их широкое применение в качестве строительных блоков для органического синтеза. Это в значительной степени связано с тем, что β -кетоамиды являются типичными представителями β -дикарбонильных соединений, а их реакционная способность связана с их структурой и таутомерным равновесием. Понимание процессов таутомерии играет важную роль в изучении механизмов реакций в современной органической, медицинской химии, биохимии и фармакологии [7]. Поэтому исследование таутомерных равновесий в β -кетоамидах имеет практическое и теоретическое значение. Среди β -дикарбонильных соединений широко изучалась кето-енольная таутомерия

β -дикетонов, β -кетоэфиров и β -кетонитрилов с помощью различных экспериментальных методов [8–11]. Однако кето-енольная таутомерия β -кетоамидов (схема 1) глубоко не изучена, за исключением нескольких предыдущих работ [12–20].

Кето-енольная таутомерия α -амидо- β -кетоамида и двух α -алкил- β -кетоамидов была изучена с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C в CDCl_3 . Результаты исследований показали, что α -алкил- β -кетоамиды существуют в кетоформе, тогда как α -амидо- β -кетоамид имеет как кето-, так и енольную формы [18]. Дипольные моменты и спектроскопические измерения (особенно ИК спектроскопия) подтверждают, что кетоформа метил-6-гидрокси-4-пиридона-2, наблюдаемая в твердом состоянии, также присутствует в растворе. Эта форма стабилизирована внутримолекулярными и межмолекулярными водородными связями [19]. Джилли с коллегой исследовал сопряженные формы таутомеров, стабилизированные аномально прочными внутримолекулярными связями O–H...O, образованными фрагментом

Схема 1.



β -енолона $O=C-C=C-OH$, которые типичны для енолов β -дикетонов. Эта модель может быть применена к внутримолекулярным водородным связям $NH\cdots O$, образованным рядом гетеросопряженных систем $O=CC=C-NH$ β -енаминов, $O=CC=N-NH$ кетогидразонов и $O=NC=C-NH$ нитрозоенаминов. [20]. Изучение таутомерного равновесия в ряде β -кетоамидов методом спектроскопии ЯМР показало, что кето-енольное равновесие доминирует над амидо-имидолом и эти соединения существуют преимущественно в виде кетоамидных и еноламидных таутомеров с внутримолекулярными водородными связями [15].

Ацетоацетанилид **1** – типичный представитель β -кетоамидов, широко используемый в синтетической органической химии [21–26]. По результатам рентгеноструктурного исследования в кристаллическом состоянии ацетоацетанилид существует в виде β -кетоамида **A**. В кристалле присутствуют две кристаллографически независимые молекулы, карбамоильные группы которых связаны водородной связью $N-H\cdots O=C$, образуя водородно-связанное звено [27]. Монокристаллический ацетоацетанилид обладает нелинейными оптическими свойствами [28–33]. Авторы этих работ разработали новые методы выращивания его монокристаллов, а также исследовали структуру экспериментальными (ЯМР, ИК, рамановской и УФ спектроскопией, РСА) и квантово-химическими (МЕР, ВЗМО–НВМО) методами. Однако кето-енольная таутомерия ацетоацетанилида еще недостаточно изучена. По результатам исследования методом спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C в растворе соединение **1** существует преимущественно в кетоформе [34]. Скорость енолизации ацетоацетанилида в смеси этанол–вода (70:30 по объему) так-

же исследовали с помощью спектрофотометрии с остановленным потоком. Скорость енолизации измеряли по их скорости галогенирования, результаты показали, что этот процесс катализируется Ni^{+2} , Zn^{+2} и кислотой [12]. Для бензоилацетанилида и салициланилида методом измерения дипольного момента были определены равновесные молярные доли енольной и кетоформ в бензоле, $CHCl_3$ и диоксане [35].

В данной работе мы анализируем структуру таутомеров ацетоацетанилида и его димеров в газе, твердом состоянии и растворах с помощью ИК спектроскопии и квантовохимических расчетов методом B3LYP с использованием базиса 6-311++G**. Анализ NBO использовали для оценки степени сопряжения в таутомерах и конформерах. Согласно расчету, наиболее устойчивы в газовой фазе пять таутомерных форм соединения **1**: две кето-енольные **1a**, **в** и три дикетона **1б**, **г**, **д** (табл. 1, рис. 1). Авторы [36] показали, что енольные структуры β -кетоэфиров более стабильны, чем дикетотаутомеры. Наиболее устойчивы в газовой фазе кето-енольные таутомеры **1a**, **в** образуют 6-членные хелатные циклы, замкнутые прочной внутримолекулярной водородной связью $OH\cdots O=C$, как и дикето-таутомер **1б** $NH\cdots O=C$, с невалентным расстоянием 1.673, 1.642 и 1.946 Å соответственно. Последний менее стабилен на 1.6 ккал/моль. Наряду с дикето- и кето-енольными таутомерами ацетилацетанилид подобно β -аминоенонам [37] в изолированном состоянии может существовать в имидатных формах **1e**, **ж**, **з**. Однако вклад их в образец маловероятен, так как их энергии достаточно высоки (16–33 ккал/моль, рис. 1).

В полярной среде (MeCN) внутримолекулярная водородная связь $NH\cdots O$ таутомера **1б** укорачива-

Таблица 1. Значения относительной энергии, дипольные моменты, длины внутримолекулярных водородных связей и волновые числа $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{OH})$ таутомеров **1a–d** (B3LYP/6-311++G**)

№	ΔE , ккал/моль	μ , Д	$l_{\text{OH}\cdots\text{O}}$, Å	ν , см ⁻¹			
				C=O/C=C	C=O/C=C _{шкал.}	NH	OH
1a	0.0	3.64	1.673	1686	1635	3618	3200
	0.0	5.24	1.667	1668	1617		3104
				1653	1603	3606	3179
				1620	1571		3084
1б	1.6	3.12	1.946 ^b	1765 ^b	1712	3480	
	0.0	4.22	1.899 ^b	1738	1686	3439	
				1742	1690		
				1693	1642		
1в	2.3	3.92	1.642	1674	1624	3590	3119
	2.6	5.32	1.635	1656	1606	3580	3065
				1651	1601		3096
				1608	1560		3003
1г	5.5	4.83	2.230 ^г	1788 ^б	1734	3616	
	1.9	7.74	2.244 ^г	1756 ^б	1703	3507	
				1748 ^б	1696	3610	
				1701 ^б	1650	3501	
1д	7.5	3.80	2.449 ^г	1788 ^б	1734	3574	
	4.9	6.34		1755 ^б	1702	3466	
				1728 ^б	1676	3567	
			1679 ^б	1629			

^a Значения, рассчитанные методом IEF-PCM-B3LYP/6-311++G** (растворитель MeCN) даны курсивом.

^б $\nu_{\text{C}=\text{O}}$.

^в $\text{NH}\cdots\text{O}$.

^г $\text{CH}\cdots\text{O}$.

ется на 0.047 Å, а разница энергий между таутомерами **1a** и **1б** нивелируется, как и в бензилацетате [38]. В полярной среде электростатическое отталкивание между карбонильными группами дикетотаутомера **1г** уменьшается, и его относительная энергия понижается до 1.9 ккал/моль (против 5.5 ккал/моль в вакууме) (табл. 1).

Поскольку таутомеры **1** имеют в составе кислотные и основные центры, они могут образовывать циклические и линейные димеры. Так, были оптимизированы димеры, образованные посредством водородных связей $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$: циклические **1a–1a** и **1a–1в** с двумя связями $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ и димеры **1в–1в** и **1д–1д** с двумя связями $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Линейные димеры **1a–1б**, **1a–1г**, **1б–1г** и **1г–1г** образованы одной связью $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$. Результа-

ты расчетов приведены в табл. 2. Энергия образования димеров посчитана по формуле (1), которую часто применяют для оценки энергии водородной связи [39].

$$\Delta E = E_{\text{дим}} - 2 E_{\text{моно}} \quad (1)$$

Димеры **1a–1a** и **1a–1в** имеют трициклическую структуру с центральным 4-членным и двумя боковыми 6-членными кольцами, замкнутыми двумя бифуркационными водородными связями $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ с бифуркацией на карбонильных атомах кислорода и атомах водорода OH-групп. Согласно расчету, значения $E_{\text{дим}}$ довольно низки и равны 0.66 и 0.82 ккал/моль. Длины внутримолекулярных водородных связей в димере **1a–1a** составляют 1.749 Å, а межмолекулярных водородных связей –

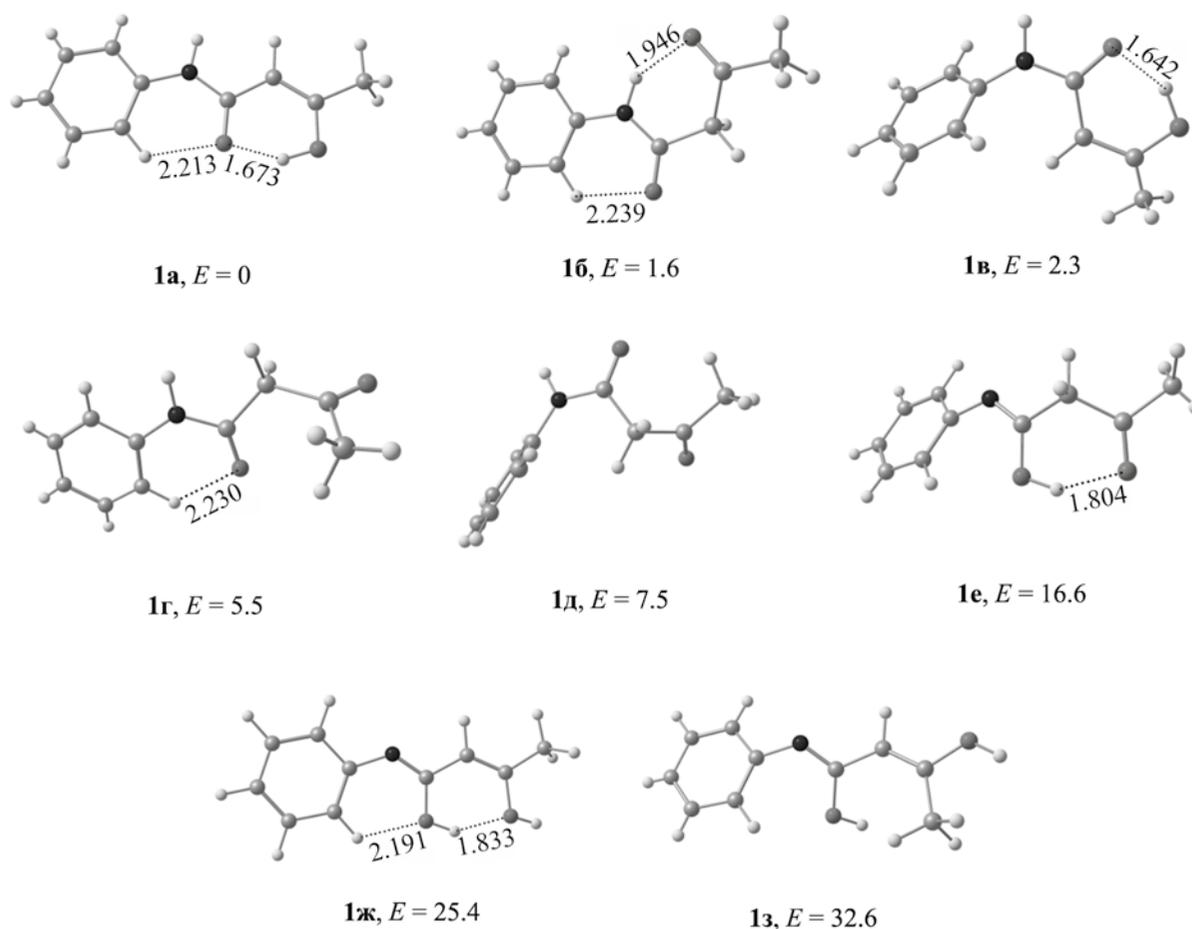


Рис. 1. Значения относительных энергий (ккал/моль) и длины водородных связей в таутомерах 1а–з.

2.482 Å. Образование бифуркационных водородных связей в димерах 1а–1а и 1а–1в приводит к увеличению длины внутримолекулярных водородных связей $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ по сравнению с таутомером 1а на 0.076 Å и 0.139 Å соответственно. В компоненте 1в димера 1а–1в это расстояние также увеличивается на 0.044 Å по сравнению с мономером. Однако, несмотря на низкое значение энергии димеризации, их существование в твердом состоянии возможно за счет эффектов упаковки. Высокосимметричный димер 1в–1в имеет трициклическую структуру с центральным 8-членным и двумя боковыми 6-членными кольцами, замкнутыми двумя бифуркационными водородными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ с бифуркацией на карбонильных атомах кислорода. Короткие межмолекулярные водород-

ные связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (1.867 Å) отражают более высокую энергию димеризации 12.44 ккал/моль (6.22 ккал/моль на одну связь) (табл. 2). Несмотря на низкую стабильность мономера 1д, *цис*-конфигурация его амидной группы способствует образованию наиболее стабильного 8-членного циклического димера 1д–1д с наиболее короткими межмолекулярными водородными связями $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ (1.855 и 1.864 Å). Его энергия димеризации составляет 6.92 ккал/моль на одну связь.

Для линейных димеров 1а–г энергия димеризации лежит в пределах 5–13 ккал/моль (табл. 2).

Донорно-акцепторные взаимодействия неподеленных электронных пар (НЭП) гетероатомов, а также одинарных и кратных связей оценены методом NBO на уровне теории B3LYP/6-311++G**

Таблица 2. Длины меж- и внутримолекулярных водородных связей, разность волновых чисел $\Delta\nu(\text{NH})$ и $\nu(\text{OH})^a$, значения энергии димеризации циклических и линейных димеров соединения **1** (B3LYP/6-311++G**)

Димер	$l, \text{Å}$		$\Delta\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{OH}}^{\text{расч/эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{OH}}^{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$-\Delta E, \text{ккал/моль}$
	МВС	ВВС			
1a–1a , цикл. $\text{OH}\cdots\text{O}$	2.482	1.749	309/290	3136	0.82
1a–1в , цикл. $\text{OH}\cdots\text{O}$	2.302	1.686	230/230	3196	0.66
	2.544	1.812			
1в–1в , цикл. $\text{NH}\cdots\text{O}$	1.866	1.646	305/290	3136	12.44
	1.867	1.647			
1д–1д , цикл. $\text{NH}\cdots\text{O}$	1.855	–	326/358	3068	13.84
	1.864				
1a–1б , лин. $\text{NH}\cdots\text{O}$	1.989	1.664	160/138	3288	7.40
		1.892			
1a–1г , лин. $\text{NH}\cdots\text{O}$	2.130	1.664	78/53	3375 ^б	5.42
1б–1г , лин. $\text{NH}\cdots\text{O}$	1.936	1.871	189/173	3253	13.29
1г–1г , лин. $\text{NH}\cdots\text{O}$	2.078	–	90/129	3297	8.65

^а $\Delta\nu(\text{NH}) = \nu(\text{NH})_{\text{мономер}} - \nu(\text{NH})_{\text{димер}}$ или $\nu(\text{NH})_{\text{своб}} - \nu(\text{NH})_{\text{асс}}$.

^б Полоса поглощения в ИК спектре пленки проявляется при 104 К.

Таблица 3. Энергия возмущений второго порядка орбитальных взаимодействий в таутомерах **1**, рассчитанная методом NBO (B3LYP/6-311++G**)

№	$E^{(2)}, \text{ккал/моль}$					
	$n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^1=\text{O}^1}$	$\pi_{\text{C}^2=\text{C}^3} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^1=\text{O}^1}$	$n_{\text{O}^1} \rightarrow \sigma^*_{\text{O}^3-\text{H}}$	$n_{\text{O}^1} \rightarrow \sigma^*_{\text{N}-\text{C}^1}$	$n_{\text{O}^3} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^2=\text{C}^3}$	$\pi^*_{\text{C}^1=\text{O}^1} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^2=\text{C}^3}$
1a	63.48	27.23	25.71	22.60	53.05	76.01
1б	64.76		22.19 ^а	24.55	20.84 ^б	
1в	56.88	27.35	29.56	20.75	54.11	132.62
1г	57.86		22.05 ^а	27.15	23.05 ^б	
1д	59.97		21.95 ^а	25.46	23.39 ^б	

^а Для дикетоформ $n_{\text{O}^1} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}^1-\text{C}^2}$. ^б Для дикетоформ $n_{\text{O}^3} \rightarrow \sigma^*_{\text{C}^2-\text{C}^3}$.

для таутомеров **1a–д** (табл. 3). Энергия сопряжения $E^{(2)}$ НЭП атома азота с разрыхляющей π^* -орбиталью карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^1=\text{O}^1}$ в исследованных таутомерах, достаточно высока и составляет 57–65 ккал/моль. (схема 2, табл. 3). Кроме того, в таутомерах **1a**, **б**, **г** НЭП атома азота взаимодействует с ароматической системой бензольного кольца $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*$ 32–34 ккал/моль, при этом все атомы фрагмента $\text{HNC}_{\text{Ph}}=\text{C}_{\text{Ph}}$ лежат в одной плоскости. Эти значения значительно меньше для таутомеров **1в** ($E^{(2)}$ 16.94 ккал/моль) и **1д** ($E^{(2)}$ 11.45 ккал/моль), у которых двугранный угол $\text{HNC}_{\text{Ph}}=\text{C}_{\text{Ph}}$ равен -135 и -125° соответственно.

Сопряжение в таутомерах **1a** и **1в** характеризуется энергией взаимодействия связывающей π -орбитали $\text{C}^2=\text{C}^3$ с разрыхляющей π^* -орбиталью карбонильной группы $\pi_{\text{C}^2=\text{C}^3} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^1=\text{O}^1}$, равной 27 ккал/моль, и антисвязывающей π^* -орбиталью карбонильной группы с антисвязывающей π^* -орбиталью двойной связи $\text{C}^2=\text{C}^3$. Энергия последнего взаимодействия $\pi^*_{\text{C}^1=\text{O}^1} \rightarrow \pi^*_{\text{C}^2=\text{C}^3}$ в таутомере **1в** почти в два раза выше, чем в таутомере **1a** и составляет 132.62 ккал/моль против 76 ккал/моль у последнего. Обе неподеленные электронные пары атома кислорода O^1 кето-енольных форм **1a** и **1в** участвуют в сопряжении с разрыхляющей σ^* -орбиталью гидроксильной группы OH $n_{\text{O}^1} \rightarrow \sigma^*_{\text{O}^3-\text{H}}$.

Таблица 4. Данные ИК спектроскопии для ацетоацетанилида **1**

Полоса	CCl ₄	CH ₂ Cl ₂	MeCN	KBr	Пленка из MeCN
NH	3438 ср	3422 ср		3426 о. сл	3426 о. сл
NH...O=C (BBC)	3327 ср	3321 ср	3348 с	3297 с	3295 с, уш.
NH...O=C (MBC)	3307 ср	3301 ср	3288 пл	3288 пл	
	3260 о. сл	3256 о. сл		3256 о. сл	3258 с
OH...O=C (MBC)			3205 о. сл	3196 ср	3199 ср
OH...O=C (BBC)	3141 о. сл	3141 о. сл	3140 о. сл	3136 ср	3138 ср
NH...O=C (MBC)				3068 ср, уш.	3082 ср, уш.
C=O (кетон)	1716 о. с	1714 о. с	1725 с		1719 о. с
C=O (кетон)		1691 пл	1711 пл	1716 о. с	
C=O (амид)	1692 о. с	1684 о. с	1688 о. с		1684 пл
C=O (амид)				1684 пл	1662 о. с
C-O-C-C-OH	1618 сл	1619 сл	1618 сл	1660 о. с	
C-O-C-C-OH		1600 с	1601 с	1600 о. с	1599 о. с

Энергия сопряжения НЭП атома кислорода O³ с двойной связью C²=C³ n_{O3}→π*_{C2=C3} кето-енольных таутомеров **1a** и **1в** составляет 53.05 и 54.11 ккал/моль соответственно (табл. 3). А в дикетотаутомерах **1б**, **г**, **д** этот же атом кислорода взаимодействует с разрыхляющей σ*-орбиталью одинарной связи C²-C³ n_{O3}→σ*_{C2-C3} с энергией около 20 ккал/моль.

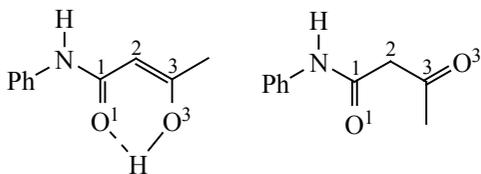
Интерпретация ИК спектров ацетоацетанилида **1** свидетельствует о сосуществовании кето- и енольных таутомеров. Отметим, что существует много полос, которые являются общими для разных таутомеров и настолько близки, что не могут быть разрешены. Сравнение теоретических и экспериментальных результатов свидетельствует о наличии двух кетоформ и двух енольных таутомеров соединения **1**. ИК спектры твердого ацетоацетанилида **1**, полученные в различных условиях (таблетки с KBr, пленка, полученная из раствора в MeCN), в области 3400–2600 см⁻¹ содержат группу полос ν(NH), ν(OH) разной интенсивности, обусловленных валентными колебаниями свобод-

ных групп NH и ассоциированных групп NH и OH дикето- и кето-енольных форм. В спектре твердого соединения **1** высокочастотная малоинтенсивная полоса с максимумом при 3426 см⁻¹ может принадлежать свободной группе NH как таутомера **1a** (ν_{расч} 3618 см⁻¹), так и таутомера **1г** (ν_{расч} 3616 см⁻¹) в ассоциатах, образованных с их участием.

Высокочастотный максимум интенсивной дублетной полосы при 3297 см⁻¹ принадлежит линейному димеру **1г-1г**. Плечо 3288 см⁻¹ соответствует NH-группам дикетотаутомера **1б**. Об этом свидетельствует разница Δν(NH) между расчетной частотой колебаний свободных NH-групп в таутомерах **1a** или **1г** и NH-групп, участвующих во внутримолекулярной водородной связи NH...O=C таутомера **1б**, равная 136 см⁻¹, что совпадает с экспериментально наблюдаемой (138 см⁻¹, табл. 2, 4).

Узкая полоса при 3253 см⁻¹ характеризует колебания межмолекулярной водородной связи NH...O=C линейного димера **1б-1г**. Согласно расчету, узкие полосы средней интенсивности при 3196 и 3136 см⁻¹ принадлежат циклическому димеру **1a-1в**, причем последняя принадлежит как димеру **1a-1a**, так и димеру **1в-1в**, так как их расчетные Δν близки. Широкие полосы 3068 см⁻¹ отнесены к циклическому димеру **1д-1д**, а также колебаниям олефиновой группы CH в таутомерах **1a**, **в**, **д** с полосами при 3045 и 3030 см⁻¹ колебаний фенильной группы

Схема 2.



подобно работе [36]. В ИК спектре пленки эти полосы регистрируются при 3295, 3258, 3199, 3138 и 3082 см^{-1} . В твердом состоянии и пленке наиболее интенсивная высокочастотная полоса 3297 и 3295 см^{-1} указывает на преобладание линейного димера **1g–1g** при комнатной температуре. При понижении температуры пленки до 104 К относительная интенсивность полосы 3258 см^{-1} увеличивается, а ее максимум смещается в низкочастотную область до 3247 см^{-1} , что указывает на рост линейного димера **1b–1g**. В этих условиях наиболее отчетливо проявляется плечо 3375 см^{-1} , принадлежащее линейному димеру **1a–1g**.

Узкая полоса средней интенсивности при 3136 см^{-1} отнесена к колебаниям внутримолекулярной водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ устойчивой енольной формы **1a**, как в работе [36]. Полосы 2953, 2924 см^{-1} относятся к C–H колебанию группы CH_3 , а полосы при 2873, 2826 см^{-1} соответствуют колебаниям групп $\text{CH}_2\text{–C}=\text{O}$ дикето-таутомеров **1b** или **1g**.

Широкая полоса $\nu(\text{OH})$ 3200–2500 см^{-1} свидетельствует о наличии ассоциированных OH -групп внутримолекулярной водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ енольной формы [42, 20]. Полоса 1716 см^{-1} колебаний связанных карбонильных групп $\nu(\text{C}=\text{O})$, как и полоса колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ амидного фрагмента при 1660 см^{-1} с высокочастотным плечом при 1684 см^{-1} , относятся к кетоформам **1b** и **1g** (табл. 4).

Наиболее интенсивная полоса при 1660 см^{-1} может принадлежать как ассоциированным группам $\text{C}=\text{O}$, так и, согласно вычисленному колебательному спектру **1a**, колебаниям хелатного цикла $\text{–C}=\text{O}\text{–C}=\text{C}\text{–C}\text{–O}\text{–N}$. Благодаря высокой степени сопряжения эти колебания перекрываются с колебаниями бензольного кольца и дают интенсивную полосу при 1599 см^{-1} [36]. Полосы плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{OH})$ в спектрах ацетоацетанилида **1** регистрируются при 1541, 1409 см^{-1} и 755 и 692 см^{-1} соответственно. Таким образом, в твердом состоянии и в пленке ацетоацетанилид находится в виде димеров, образованных таутомерами **1a–1d**.

Известно, что в растворе содержание таутомеров зависит от природы растворителя [40], а бен-

занилид имеет *транс*-конфигурацию и дает одну полосу поглощения за счет валентных колебаний свободных NH -групп в области 3460–3440 см^{-1} [41]. В ИК спектре соединения **1** в четыреххлористом углероде CCl_4 очень узкая полоса средней интенсивности при 3439 см^{-1} отнесена к свободной NH -группе таутомера **1g**. Более интенсивная дублетная полоса с максимумами при 3327 и 3307 см^{-1} принадлежит линейному димеру **1g–1g** и внутримолекулярной водородной связи $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ дикетоформы **1b** соответственно. Вычисленная разность $\Delta\nu(\text{NH})$ между свободной NH -группой таутомера **1g** и ассоциированными NH -группами димера **1g–1g** и дикетоформы **1b** составляет 90 и 136 см^{-1} , что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной (112 и 132 см^{-1}). Соотношение интенсивностей этих трех полос поглощения не меняется при уменьшении концентрации раствора до $\sim 10^{-3}$ моль/л. В ИК спектре в полярном CH_2Cl_2 эти полосы сдвигаются до 3422, 3321 и 3301 см^{-1} .

Спектры ацетоацетанилида **1** в CCl_4 и CH_2Cl_2 содержат интенсивные $\nu(\text{C}=\text{O})$ полосы 1716 и 1692, 1714 и 1684 см^{-1} соответственно. Согласно расчету колебательных спектров таутомеров **1b** и **1g**, высокочастотная полоса обусловлена колебаниями кетогруппы $\nu(\text{C}=\text{O})$ таутомера **1g**, а низкочастотная – колебаниями групп $\text{C}=\text{O}$ амидного фрагмента обеих форм. Колебания карбонильных групп $\nu(\text{C}=\text{O})$ таутомера **1b**, участвующих в образовании внутримолекулярной водородной связи, перекрываются с последними и проявляются на основной полосе в виде высокочастотного плеча при 1699 см^{-1} в CCl_4 и 1695 см^{-1} в CH_2Cl_2 . Согласно работе [27], в растворе хлороформа присутствует соединение с внутримолекулярной водородной связью.

В ИК спектре ацетоацетанилида **1** в растворе ацетонитрила полоса 3348 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ таутомера **1g**, участвующего в межмолекулярной водородной связи $\text{NH}\cdots\text{N}$. Об этом свидетельствует близкая разность частот $\Delta\nu(\text{NH})$ свободных NH -групп таутомера **1g** и его H -комплекса с ацетонитрилом, рассчитанная в газе и найденная экспериментально между $\nu(\text{NH})$ в растворе CCl_4 и CH_3CN (90 см^{-1}). Валентные колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ кетогруппы в полярном ацето-

нитриле смещены в сторону высоких частот до 1725 см^{-1} относительно инертной среды. Высокоинтенсивная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ амидной группы таутомера **1g** расположена при 1688 см^{-1} . Экспериментально найденная разность частот колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ соответствует расчетной и составляет 37 см^{-1} .

Таким образом, по данным ИК спектроскопии, ацетоацетанилид в твердом состоянии и в растворах представлен преимущественно дикетотаутомерами и образующимися из них ассоциатами. Наиболее стабилен в газовой фазе кето-енольный таутомер **1a** и линейный димер с $\text{NH}\cdots\text{O}$ -связью. Типы самоассоциатов, образующихся в пленке в интервале температур $298\text{--}104\text{ К}$, определяли путем анализа индуцированного H -связью сдвига частот $\nu(\text{NH}) = \nu(\text{NH}_{\text{своб}}) - \nu(\text{NH}_{\text{acc}})$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий ацетилацетанилид (Sigma-Aldrich). ИК спектры твердого соединения и растворов в CCl_4 и CH_2Cl_2 снимали на ИК Фурье-спектрометре Varian 3100. ИК спектры пленки регистрировали в диапазоне $298\text{--}104\text{ К}$ в термостатируемой кювете, охлаждаемой жидким азотом. Для определения типа H -связи в ассоциатах использовали экспериментальные и расчетные значения $\nu(\text{NH})$. Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программы Gaussian'09 с полной оптимизацией геометрии и расчетом колебательных частот для соединения **1** и его димеров методом B3LYP/6-311++G(**) [43]. Принадлежность стационарных точек к минимумам доказана положительными значениями гессиана. Относительные энергии (ΔE) рассчитаны по отношению к наиболее стабильной форме.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ознобихина Лариса Петровна, ORCID: <https://orcid.org/000-0003-0499-4842>

Лазарев Игорь Михайлович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8946-6792>

Лазарева Наталья Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0877-9656>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Сибирского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hussain S.M., El-Reedy A.M., El-Sherabasy S.A. // J. Heterocycl. Chem. 1988. Vol. 25. P. 9. doi 10.1002/jhet.5570250102
2. El-Meligie S.E.M., Khalil N.A., El-Nassan H.B., Ibraheem A.A.M. // Curr. Org. Chem. 2019. Vol. 23. P. 2005. doi 10.2174/1385272823666191021120336
3. Li W., Zheng Y., Qu E., Bai J., Deng Q. // Eur. J. Org. Chem. 2021. P. 5151. doi 10.1002/ejoc.202100692
4. Smith K.M., Bu Y., Suga H. // Chem. Biol. 2003. Vol. 10. P. 81. doi 10.1016/s1074-5521(03)00002-4
5. Kim E. J., Lee J.H., Choi H., Pereira A.R., Ban Y.H., Yoo Y.J., Kim E., Park J. W., Sherman D.H., Gerwick W.H., Yoon Y.J. // Org. Lett. 2012. Vol. 14. P. 5824. doi 10.1021/ol302575h
6. Nogawa T., Terai A., Amagai K., Hashimoto J., Futamura Y., Okano A., Fujie M., Satoh N., Ikeda H., Shin-Ya K., Osada H., Takahashi S. // J. Nat. Prod. 2020. Vol. 83. P. 3598. doi 10.1021/acs.jnatprod.0c00755
7. Raczynska E.D., Kosinska Osmialowski W.B., Gawinecki R. // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 3561. doi 10.1021/cr030087h
8. Iglesias E. // Curr. Org. Chem. 2004. Vol. 8. P. 1. doi 10.2174/1385272043486124
9. Smith K.T., Young S.C., DeBlasio J.W., Hamann C.S. // J. Chem. Educ. 2016. Vol. 93. P. 790. doi 10.1021/acs.jchemed.5b00170
10. Sandler I., Harper J.B., Ho J. // J. Chem. Educ. 2021. Vol. 98. P. 1043. doi 10.1021/acs.jchemed.0c01076
11. Ruiz D.L., Albasa A.G., Ponzinibbio A., Allegretti P.E., Schiavoni M.M. // J. Phys. Org. Chem. 2010. Vol. 23. P. 985. doi 10.1002/poc.1764
12. Hynes M.J., Clarke E.M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994. Vol. 2. P. 901. doi 10.1039/P29940000901
13. Wengenroth H., Meier H. // Chem. Ber. 1990. Vol. 123. P. 1403. doi 10.1002/cber.19901230633
14. Naoum M. M., Saad G. R. // J. Solut. Chem. 1998. Vol. 17. P. 67. doi 10.1007/BF00651854
15. Laurella S.L., Sierra M.G., Furlong J.J.P., Allegretti P.E. // Open J. Phys. Chem. 2013. Vol. 3. P. 138. doi 10.4236/ojpc.2013.34017

16. *Laurella S.L., Latorrea C., Dietricha R., Furlong J.J.P., Allegretti P.E.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2012. Vol. 25. P. 1365. doi 10.1002/poc.3051
17. *Newberry R.W., Orke S.J., Raines R.T.* // *Org. Lett.* 2016. Vol. 18. P. 3614. doi 10.1021/acs.orglett.6b01655
18. *Sung K., Wu R.-R., Sun S.-U.* // *J. Phys. Org. Chem.* 2002. Vol. 15. P. 775. doi 10.1002/poc.554
19. *Castillo S., Bouissou T., Favrot J., Brazier J.F., Fayet J.P.* // *Spectrochim. Acta.* 1993. Vol. 49A. P. 1591. doi 10.1016/0584-8539(93)80116-R
20. *Gilli P., Bertolasi V., Ferretti V., Gilli G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000 Vol. 122. P. 10405. doi 10.1021/ja000921+
21. *Downs J.R., Grant S.P., Townsend J.D., Schady D.A., Pastine S.J., Embree M.C., Metz C.R., Pennington W.T., Walsch R.D.B., Beam C.F.* // *Canad. J. Chem.* 2004. Vol. 82. P. 659. doi 10.1139/v04-029
22. *Ke Z., Lam Y.-P., Chan K.-S., Yeung Y.-Y.* // *Org. Lett.* 2020. Vol. 22. P. 7353. doi 10.1021/acs.orglett.0c02701
23. *Zhang Z., Gao X., Yu H., Bi J., Zhang G.* // *ACS Omega.* 2017. Vol. 2. P. 7746. doi 10.1021/acsomega.7b01526
24. *Lieby-Muller F., Constantieux T., Rodriguez J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 17176. doi 10.1021/ja055885z.
25. *Tkachenko V.V., Muravyova E.A., Desenko S.M., Shishkin O.V., Shishkina S.V., Sysoiev D.O., Müller T.J.J., Chebanov V.A.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2014. Vol. 10. P. 3019. doi 10.3762/bjoc.10.320
26. *Azzam R.A., Moharebb R.M.* // *Chem. Pharm. Bull.* 2015. Vol. 63. P. 1055. doi 10.1248/cpb.c15-00685
27. *Kubozono Y., Kohno I., Ooishi K., Namazue S., Haisa M., Kashino S.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1992. Vol. 65. P. 3234. doi 10.1246/bcsj.65.3234
28. *Prabhu Sh.G., Rao P.M.* // *J. Crystal Growth.* 2000. Vol. 210. P. 824. doi 10.1016/0960-8974(90)90020-S
29. *Vijayana N., Babua R.R., Gopalakrishnana R., Ramasamy P.* // *J. Crystal Growth.* 2004. Vol. 267. P. 646. doi 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.008
30. *Ravikumar C., Joe I.H., Sajan D.* // *Chem. Phys.* 2010. Vol. 369. P. 1.
31. *Ravikumar C., Joe I.H.* // *XXII Int. Conf. Raman Spectrosc.* 2010. CP 1267. doi 10.1063/1.3482727
32. *Senthilkannan K., Venkatachalam K., Thamarikannan P., Kalaipoonguzhali V., Kannan S., Jothibas M.* // *AIP Conf. Proceed.* 2020. Vol. 2270. N 1. P. 040014. doi 10.1063/5.0019332
33. *Arjunan V., Kalaivani M., Senthilkumari S., Mohan S.* // *Spectrochim. Acta (A).* 2013. Vol. 115. P. 154. doi 10.1016/j.saa.2013.06.003
34. *Barros M.T., Geraldies C.F., Maycock C.D., Silva M.I.* // *J. Mol. Struct.* 1986. Vol. 142. P. 435. doi 10.1016/0022-2860(86)85150-X
35. *Naoum M.M., Saad G.R.* // *Indian J. Chem. (A).* 1987. Vol. 26. P. 510.
36. *Schiavoni M.M., Di Loreto H.E., Hermann A., Mack H.-G., Ulic S.E., Védova C.O.D.* // *J. Raman Spectrosc.* 2001. Vol. 32. P. 319. doi 10.1002/jrs.701
37. *Rocha M., Gil D.M., Echeverría G.A., Piro O.E., Jios J.L., Ulic S.E.* // *J. Fluor. Chem.*, 2018. Vol. 208. P. 36. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.01.001
38. *Tayyaria S.F., Naghavi F., Pojhan S., McClurg R.W., Sammelson R.E.* // *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 987. P. 241. doi 10.1016/j.molstruc.2012.01.039
39. *Karthika M., Senthilkumar L., Kanakaraju R.* // *Comp. Theor. Chem.* 2012. Vol. 979. P. 54. doi 10.1016/j.comptc.2011.10.015
40. *Nakanishi K.* *Infrared Absorption Spectroscopy.* San Francisco: Holden-Day Inc., 1962.
41. *Bellami L.* *The infrared spectra of complex molecules.* New York: John Wiley&Sons, 1956.
42. *Petkov I., Dodov N., Marko P.* // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 1990. Vol. 54. P. 119. doi 10.1016/1010-6030(90)87016-5
43. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* *Gaussian 09, Revision E.01.* Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.

Experimental and Theoretical Study of the Structure of Acetoacetanilide

L. P. Oznobikhina^{a,*}, I. M. Lazarev^a, and N. F. Lazareva^a

^a *Irkutsk Institute of Chemistry named after A.E. Favorsky Siberian Branch of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia*

**e-mail: l_oznobikhina@irioch.irk.ru*

Received June 24, 2022; revised June 24, 2022; accepted July 15, 2022

Conformers and tautomers of acetoacetanilide were studied by DFT (B3LYP/6-311++G**) and IR spectroscopy methods. The geometric and energy characteristics of acetoacetanilide dimers formed by intermolecular hydrogen bonds O–H···O and N–H···O were obtained. The energy of the donor-acceptor interaction of lone electron pairs of nitrogen and oxygen atoms and the antibonding π^* -orbitals of the C=O carbonyl group, as well as double and single bonds in acetoacetanilide tautomers, was estimated using the NBO method.

Keywords: acetoacetanilide, tautomerism, hydrogen bonding, IR spectroscopy, quantum chemical calculations