

THE TAUTOMERISM
IN ORGANIC CHEMISTRY

L. M. GORNOSTAEV

The etymology of the term "tautomerism" in organic chemistry is explained in the article. Examples of classic and modern tautomer systems and the possibility of their practical utilization are discussed.

Приведены исторические сведения о формировании понятия "таутомерия" в органической химии. Рассмотрены примеры классических и современных таутомерных систем, возможности практического использования таутомерных превращений.

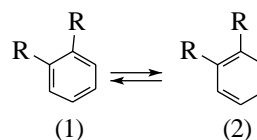
ТАУТОМЕРИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. М. ГОРНОСТАЕВ

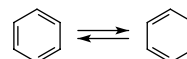
Красноярский государственный педагогический университет

Явление, когда вещество может существовать в виде нескольких изомерных форм, легко переходящих друг в друга и находящихся в динамическом равновесии, называют таутомерией. Переходящие друг в друга формы называются таутомерами, а их взаимный переход – таутомерным превращением. Таутомерные превращения характерны для многих классов органических соединений. Изложение материала, затрагивающего таутомерные системы, безусловно должно опираться на такие понятия, как взаимное влияние атомов в молекулах, скорость химических реакций, динамическое равновесие, влияние растворителей на состояние равновесия, термодинамическая устойчивость органических веществ, механизмы органических реакций. Поэтому изучение данного материала позволит представить органическую химию как целостную науку.

Понятие таутомерии сформировалось еще в XIX веке, причем формирование его происходило достаточно обычным для химии методом – методом проб и ошибок. В 1865 году Ф. Кекуле предложил для бензола циклическую формулу с чередующимися двойными и одинарными связями. Эта формула предусматривала возможность существования следующих изомеров:



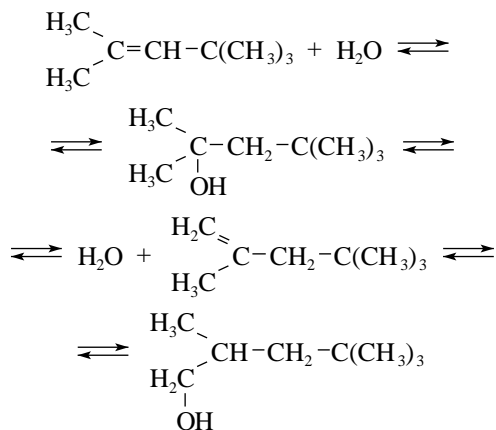
Многие известные химики пытались синтезировать изомеры подобного типа. Глубокие исследования проводили в этом направлении А. Ладенбург и Е. Вроблевский, однако любые попытки синтеза изомеров (1), (2) всегда приводили к одному и тому же продукту. Это привело Ф. Кекуле к необходимости высказать свою осцилляционную гипотезу (1872 год), согласно которой связи в бензоле не фиксированы, но происходит быстрая смена положений простых и двойных связей:



Таким образом, Ф. Кекуле постулировал наличие таутомерии в том случае, когда ее как таковой не существовало.

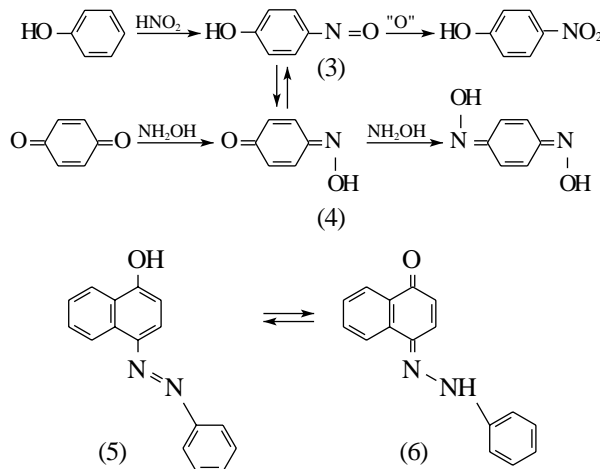
Большой вклад в развитие представлений о таутомерных превращениях внес наш великий соотечественник Александр Михайлович Бутлеров.

В 1877 году А.М. Бутлеров при действии серной кислоты на триметилкарбинол получил два изомерных диизобутилена, образование которых он объяснил допущением равновесия между двумя углеводородами, водой и соответствующими спиртами:



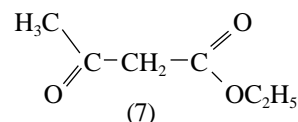
В этой ранней работе А.М. Бутлеров идет дальше современных ему представлений, предполагая, что такое равновесие между изомерными веществами может существовать и в отсутствие какого-либо реагента. “В этих случаях, – писал А.М. Бутлеров, – в каждом исследовании, касающемся химического строения такого вещества, молекула его всегда может вести себя как совокупность двух или более изомерных форм. Ясно, что химические реакции такого вещества будут определяться то одним, то другим его химическим строением, в зависимости от реагента и условий опыта”.

В 1885 году К. Лаар опубликовал свой классический труд “О возможности нескольких формул строения для одного и того же соединения”. В нем он обратил внимание на возможность для одного и того же вещества соединить в себе свойства двух изомеров и приводил примеры, известные в то время, в том числе указывал на идентичность *n*-нитрозофенола (3) с хиноноксимом (4) и бензолазо- α -нафтола (5) с фенилгидразоном- α -нафтохинона (6):

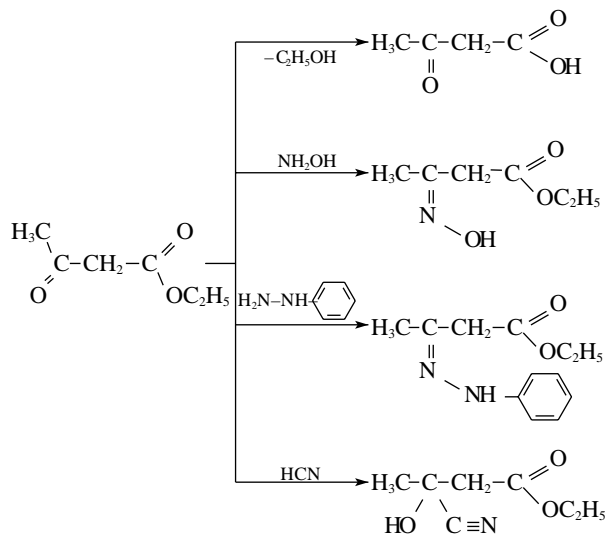


К. Лаар высказал предположение, что водород, переход которого дает приведенные пары изомеров, занимает среднее положение между двумя возможными, что его двустороннее колебание обуславливает двойственный характер вещества. Для этого явления он предложил термин “таутомерия”. Ошибочность представлений К. Лаара заключалась в том, что он не рассматривал структуры (3), (4) и (5), (6) в качестве реально существующих, а считал, что они представляют собой лишь крайние положения внутримолекулярного колебательного состояния в одном веществе.

Далее химики исследовали множество потенциальных таутомерных систем. В некоторых случаях удалось выделить каждый таутомер в отдельности и охарактеризовать его, однако часто использование методов УФ- и ЯМР-спектроскопии позволяет наблюдать за таутомерами без их разделения. К настоящему времени открыто и изучено множество таутомерных систем. Мы рассмотрим лишь некоторые из них. Классическим примером является кетенольная таутомерия. Этот вид таутомерии подробно изучен на примере ацетоуксусного эфира (7):



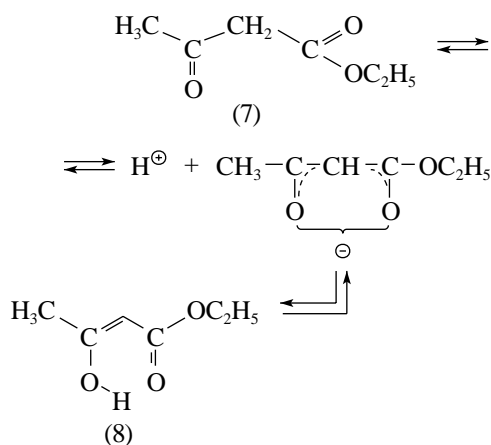
В общем свойства ацетоуксусного эфира согласуются с этой структурой: как сложный эфир это вещество гидролизуется, как кетон – реагирует с гидроксилмином, фенилгидразином, синильной кислотой:



Вместе с тем ацетоуксусный эфир обладает также свойствами, обычно не характерными для кетон и сложных эфиров. Он реагирует с хлорным железом, давая красное окрашивание, мгновенно обесцвечивает раствор брома. Такие реакции характерны для фенолов, спиртов, алкенов.

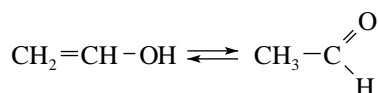
В 1911 году Л. Кнорр провел классические эксперименты с ацетоуксусным эфиром. Кнорр охладил раствор ацетоуксусного эфира в смеси эфир–гексан до -78°C и выделил твердое вещество с Т. пл. -39°C , которое оказалось неспособным мгновенно обесцвечивать бром и не давало немедленно красного окрасивания с хлоридом железа(III). Затем Л. Кнорр пропустил сухой хлористый водород в суспензию натрацетоуксусного эфира в гексане. При этом выделился маслообразный продукт, который мгновенно реагировал с бромом и хлоридом железа(III). Оба эти продукта можно было хранить в течение длительного времени при -78°C и даже при комнатной температуре в отсутствие кислот и оснований. Однако под действием последних они превращались в одно и то же вещество — ацетоуксусный эфир.

Эти опыты показали, что ацетоуксусный эфир обладает свойствами соединений двух классов, поскольку является смесью кетоформы и енольной формы (8). Эти формы являются таутомерами и существуют в равновесии друг с другом:



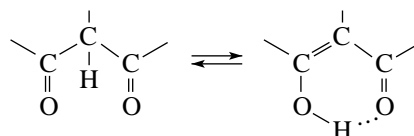
Важно отметить, что кетоформа и енольная форма существуют в состоянии динамического равновесия, поэтому при действии, например, гидроксид-аниона на эту смесь реакция будет развиваться таким образом, что постепенно весь ацетоуксусный эфир перейдет в оксим.

Так или иначе, в 100%-ном ацетоуксусном эфире при нормальных условиях содержится около 8% енольного таутомера. В принципе это не противоречит известному в органической химии правилу Эльтекова–Эрленмейера, согласно которому вещества, содержащие гидроксильную группу у двойной углерод-углеродной связи, неустойчивы и легко изомеризуются:



Почему же в случае ацетоуксусного эфира и в других подобных случаях правило Эльтекова–Эр-

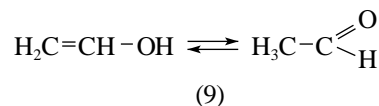
ленмейера не выполняется? Почему же енольная форма в этом случае дополнительно стабилизируется? По-видимому, два фактора принимают участие в этой стабилизации: во-первых, енол стабилизируется за счет сопряжения двойной углерод-углеродной связи со второй карбонильной группой и, во-вторых, енол стабилизируется за счет хелатообразования, то есть вследствие образования внутримолекулярной водородной связи между енольным гидроксилом и второй карбонильной группой:



Как нами показано, переход енольной формы в кетоформу и наоборот происходит через карбанион, стабилизированный сопряжением. Таутомеры различаются положением протона и двойных связей. Такой вид таутомерии называется прототропной таутомерией. Как следует из таблицы 1, содержание енольной формы особенно велико тогда, когда она способна стабилизироваться внутримолекулярной водородной связью.

Внутримолекулярная стабилизация эффективна именно для 1,3-дикарбонильных соединений.

Правило Эльтекова–Эрленмейера (1877 год) было сформулировано до получения данных о структурах 1,3-(или β) дикарбонильных соединений. Очевидно, это правило формулировалось для простейших случаев типа винилового спирта (9):



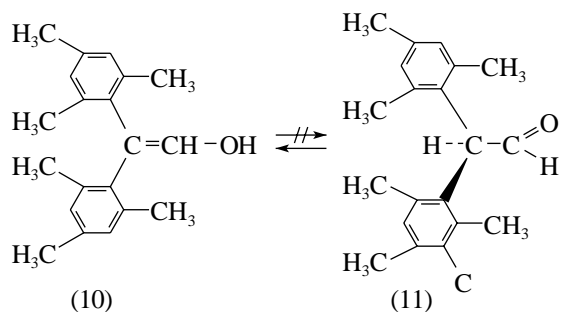
На положение равновесия карбонильное соединение (альдегид, кетон) — енол существенное влияние оказывают растворители. Так, раствор ацетоуксусного эфира в воде содержит 0,4% енола, а раствор в толуоле — 19,8%. Концентрация енола в воде понижается в результате образования межмолекулярных водородных связей с карбонильной группой, что делает эту группу менее доступной для внутримолекулярной водородной связи.

Кето-енольное равновесие зависит также от других факторов, например агрегатного состояния, температуры, пространственного положения групп.

Так, простейший енол-виниловый спирт получен в газовой фазе при комнатной температуре, в этих условиях время полупревращения этого соединения составляет примерно 30 мин. Известно также, что β,β -димезитилвиниловый спирт (10) существует исключительно в енольной форме, которая вследствие пространственных затруднений не может перегруппироваться в кетоформу (11).

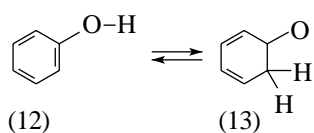
Таблица 1. Процентное содержание енола в карбонильных соединениях

Название	Кето-форма	Енольная форма	Содержание енола в чистом веществе, %
Этаналь	$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ацетоальдегид	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	98
Ацетилацетон	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	80
Этилбензоилацетат	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	21
Этилацетоацетат	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	8
Ацетон	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$6 \cdot 10^{-7}$



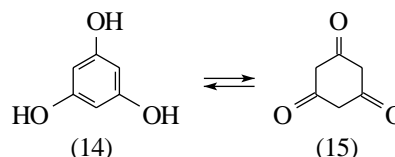
Ниже приведены другие возможные или реально существующие примеры прототропной таутомерии.

Таутомерия фенол – кетон

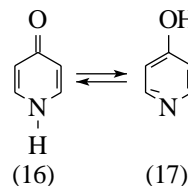


Для большинства простых фенолов равновесие смещено влево, то есть в сторону термодинамически более стабильной ароматической структуры. Но в некоторых случаях содержание кетоформы значительно, например, флороглюцин (14) ведет себя в

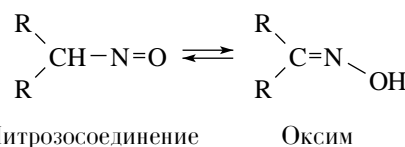
отдельных реакциях, как 1,3,5-циклогексантрион (15):



В случае равновесия между 4-пиридоном (16) и 4-гидроксипиридином (17) в растворе присутствует в основном кетоформа, а в газовой фазе – енольная форма:

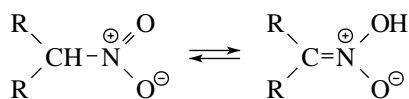


Таутомерия нитрозосоединение – оксим



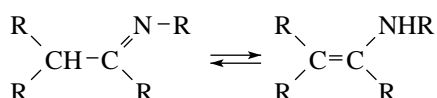
Равновесие в этой системе сильно смещено вправо.

Равновесие между алифатическими нитросоединениями и их аци-формой



В данном случае равновесие смещено влево.

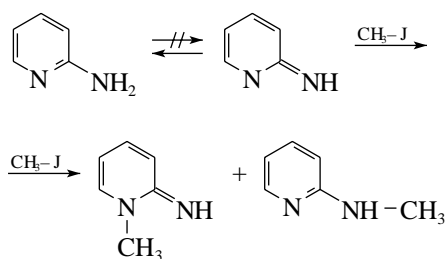
Таутомерия имин – енамин



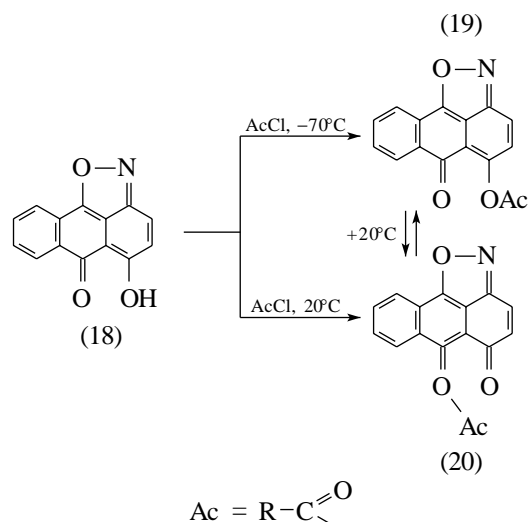
В этих случаях преобладает иминная форма.

Нами рассмотрены лишь некоторые типичные прототропные таутомерные пары. Положение равновесия в этих парах таутомеров зависит, кроме всего прочего, от энергии той или иной формы. Если энергия между различными формами невелика (10 – 20 кДж/моль), то таутомерные формы реально существуют в состоянии равновесия.

Понятие “таутомерия” не следует путать с понятием “двойственная реакционная способность”. Некоторые вещества могут реагировать таким образом, как будто они находятся в двух таутомерных формах. Однако детальные исследования указывают на то, что в действительности реагирует лишь одна форма, а в процессе реакции образуются два продукта:

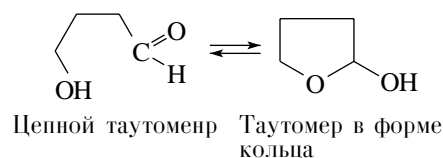


В рассмотренных случаях таутомеры различаются положением протона и двойных связей. Существуют таутомеры, которые различаются положением подвижных функциональных групп. Например, в определенных условиях способна мигрировать ацильная ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}$) или в общем случае ацильная ($\text{R}-\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}$) группа. Такой вид таутомерии называют ацилотропией:

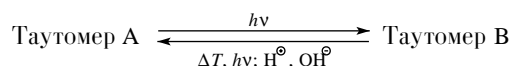


Полученный при низкой (-70°C) температуре таутомер (19) при нагревании до комнатной температуры практически полностью переходит в таутомер (20). По-видимому, при промежуточных температурах соединения (19), (20) находятся в таутомерном равновесии.

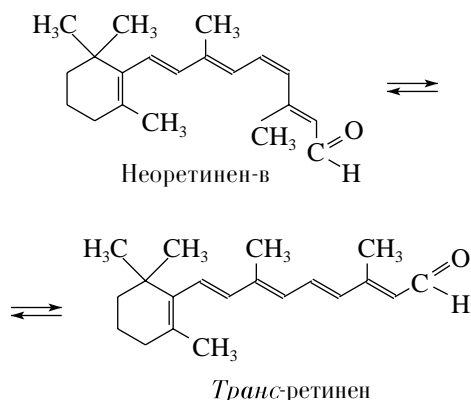
Еще одним видом таутомерии является переход от колец к линейным формам. Такой вид таутомерии характерен для альдегидоспиртов, в том числе для моносахаридов:



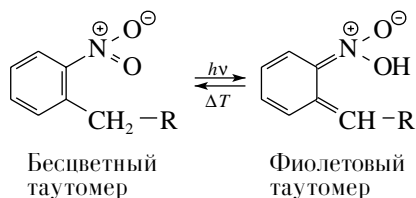
Кроме растворителей, на положение таутомерного равновесия оказывают влияние и другие факторы – температура, облучение. Индуцированные светом обратимые превращения изомеров называют фототаутомерными. Как правило, фототаутомеры в обычных условиях (без облучения) находятся лишь в одной форме; при облучении эта форма может частично или полностью перейти в другую таутомерную форму, которую называют фотоиндуцированной. Обратный процесс реализуется термическим путем, либо при облучении светом другой длины волны, либо под действием кислот, оснований:



Именно фототаутомерные превращения имеют наибольшее практическое значение. Например, ключевой реакцией зрительного процесса является фотохимическая изомеризация двойной связи в ненасыщенном альдегиде-неоретинене-в

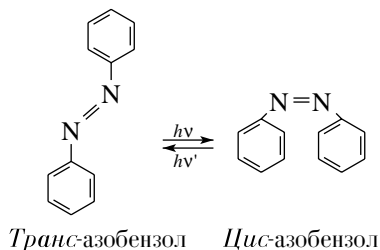


Особое практическое значение (например, для записи информации) имеют таутомерные пары, в которых один из таутомеров глубоко окрашен, а другой – бесцветен:

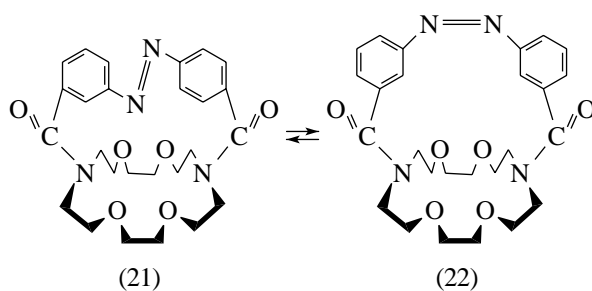


Подобные таутомерные пары перспективны в качестве средств записи информации в ЭВМ новых поколений.

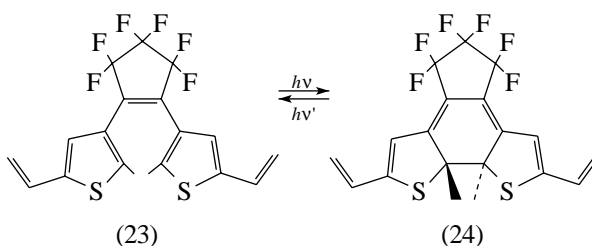
Под действием света реализуются и *цис*–*транс*-переходы азосоединений:



Фототаутомеры, содержащие *цис*- или *транс*-азогруппу и макроцикл, различаются по способности захватывать ионы металлов. Таким образом, изменяя соотношение изомеров (21), (22) путем облучения, можно управлять каталитической активностью подобных систем:



Фототаутомерия веществ (23), (24) означает переход от молекулы (23), не способной проводить электрический ток, к токопроводящей молекуле (24):



Фототаутомерные продукты (23), (24) могут служить оптическими выключателями тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бэкер И. Таутомерия. ОНТИ, 1937.
2. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964.
3. Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. А.В. Ельцова Химия, 1976.
4. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1.
5. Химия комплексов "гость-хозяин" / Под ред. Ф. Фетгле и Э. Вебера. М.: Мир, 1988.
6. Горностаев Л.М., Кузнецов И.А., Верховодова Д.М., Грицан Н.П. Алкилирование и ацилирование 5-гидрокси-6-оксо-6Н-антра[1,9-сd]изоксазолов. // ЖОрХ, 1990. Т. 26. В. 4. С. 881 – 886.
7. Химия и жизнь, 1994. В. 2. С. 13.

* * *

Леонид Михайлович Горностаев, профессор, доктор химических наук, проректор, зав. кафедрой химии Красноярского государственного педагогического университета. Область научных интересов – хиноны и хиноидные соединения. Автор 120 работ в данной области.