

УДК 547.341

**КЕТО-ЕНОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ (3-МЕТОКСИМЕТИЛ-ФУР-2-ИЛ)
(ДИЭТОКСИФОСФОРИЛ)УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА**

Дакуо К.Н. федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель – кхн Певзнер Л.М.

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Введение. Введение электронно-акцепторных заместителей в положение, соседствующее с альдегидной группой алифатических альдегидов, повышает СН-кислотность этого фрагмента и увеличивает склонность к образованию енольной формы. Одной из таких групп является фосфонатная. При енолизации могут образовываться два типа енолов с *цис*- и *транс*-расположением гидроксильной и фосфонатной групп относительно двойной связи. Определение геометрической конфигурации соединений подобного типа актуально, поскольку *цис*- и *транс*-енолы обладают различными свойствами и в дальнейшие превращения вступают по-разному.

Основная часть. Исследуемое соединение было получено реакцией Кляйзена из диэтил (3-метоксиметилфур-2-ил)метанфосфоната. Образовавшаяся в результате реакции натриевая соль енола существовала в двух формах *цис*- и *транс*- относительно атомов фосфора и кислорода. Структура изомеров была установлена на основании величины константы спин-спинового взаимодействия между ядром фосфором и протоном фрагмента =СН-О. Для одного из изомеров константа составила $J_{PH} 2.0$ Гц, а для второго $J_{PH} 38,8$ Гц. Второе значение характерно для олефинового протона в *цис*-положении, относительно фосфора [1] и, следовательно относится к *транс*-еноляту. Соответственно, первое значение характеризует *цис*-енолят. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров составляет 0.5 : 1.

При подкисления натриевой соли эквимолярным количеством кислоты образуется свободный енол. В полярном растворителе, ДМСО, он существует только в *транс*-форме, константа спин-спинового взаимодействия олефинового протона с ядром фосфора имеет характерное значение 5.6 Гц. сдвиг фосфора δ_r составляет 19.761 м.д. В неполярном растворителе, хлороформе, наблюдается два сигнала ядер фосфора при 21.105 м.д. и 19.894 м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 0.94. В наборе сигналов протонов, характеризующих основное соединение, присутствует узкий дублет при 11.530 м.д. (1H, $J_{PH} 13,6$ Гц). Для минорного продукта характерен уширенный сигнал при 10.508 м.д. Константа спин-спинового взаимодействия олефинового протона с ядром фосфора показывает, что оба соединения являются *транс*-енолами. В минорном продукте протон ОН-группы енола участвует в свободном обмене, тогда как в основном он координирован и расщеплен от фосфора. Анализ стерических факторов показывает, что образование водородной связи с кислородом фосфорильной группы возможно только в случае межмолекулярного взаимодействия. При этом две молекулы формируют двенадцатиленный псевдоцикл, который согласно правилу Ружички является устойчивым. Таким образом, наблюдаемый спектр основного продукта принадлежит, скорее всего, димеру.

Выводы. При переходе от натриевой соли к свободному енолу происходит полная изомеризация и образуется наиболее энергетически выгодный *транс*-изомер. Так же в неполярном растворителе свободный енол может образовывать устойчивый димер.

Список использованных источников:

1. E. Breuer, R Moshe // Izrael J. Chem. – 1981. – № 27(1). – С. 45–47. // doi: 10.1002/ijch.198600008