

O TAUTOMERII. PŘÍBĚH OBJEVU ABSOLUTNÍ TAUTOMERIE, OJEDINĚLÉHO JEVU V CHEMII

BOHUMIL ŠTÍBR

Ústav anorganické chemie AV ČR, 250 68 Řež u Prahy
stibr@iic.cas.cz

Došlo 11.12.07, přijato 15.9.08.

Klíčová slova: bor, borany, strukturní dualismus, tautomerie, trikarbaborany, trikarbolidy

Věnováno profesoru Rudolfu Zahradníkovi k osmdesátým narozeninám.

Tautomerie je vodíková isomerie, kdy se dva nebo více tautomerních struktur jedné látky liší pouze polohou jednoho vodíkového atomu a dvojně vazby. Jde o dynamickou rovnováhu mezi dvěma nebo více alternativními strukturami jedné a téže látky. Tento jev byl pozorován u nepřeberné řady organických sloučenin a zásadně se vyskytuje u sloučenin, jež ve své struktuře obsahují dvě funkční skupiny – jednu, která je schopna poskytnout proton a druhou, která je schopna jej přijmout. Tento akt, uvolnění a příjem protonu, se tedy odehrávají v jedné a téže molekule. Dalším typickým rysem tautomerní přeměny je, že se odehrává přes anion, který je pro všechny tautomery společný. Asi nejznámějším učebnicovým případem tautomerie je rovnováha mezi keto- a enolformou acetylacetonu¹, zobrazená ve Schématu 1. Tautomerizační konstanta, definovaná jako $K_T = C_{\text{enol}}/C_{\text{keto}}$, poměr mezi koncentrací enol- a ketoformy v rovnovážném stavu, dosahuje pro čistý acetylaceton hodnoty 3,6 (cit.¹). Nepříjemným důsledkem tautomerní rovnováhy však je, že taková látka je směs dvou tautomerů a není to tedy čisté chemické

individuum. Ani jeden z tautomerů se nedá izolovat v čistém stavu a v NMR spektrech acetylacetonu (jak v ^1H , tak i v ^{13}C) pak vidíme rezonance odpovídající oběma tautomerům, které se od sebe silně liší. Případ, že daná látka existuje pouze v jedné tautomerní formě, je v organické chemii zcela běžný. Tak např. malonamid, $\text{NH}_2\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$, existuje pouze v keto formě² a příslušná amidová kyselina, $\text{NH}_2\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{NH}$, nebyla nikdy izolována. Naopak, hexafluoracetylaceton se vyskytuje prakticky pouze jako enolforma $\text{F}_3\text{CCO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})\text{CF}_3$ (cit.³).

Při studiu některých klastrových sloučenin boru jsme však nedávno narazili na případ absolutní tautomerie, kdy obě tautomerní formy jedné a téže látky mohou existovat a být izolovány v čistém stavu⁴. Ten případ vypadal jako velké drama a odehrál se poprvé při měření ^{11}B NMR spekter „zwitteriontové“ trikarbaboranové sloučeniny 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (**1**) (cit.^{5–7}). Vzhledem k zwitteriontovému charakteru nás nikdy nenapadlo provést měření jinak než v CD₃CN, vzhledem k očekávané nerozpustnosti v CDCl₃, avšak nezkušený kolega, nezátížený tímto syndromem, ono spektrum v CDCl₃ změřil. K našemu údivu se spektrum v CDCl₃, jak je ukázáno na obr. 1a nahoře, zcela dramaticky lišilo od publikovaného⁶ spektra v CD₃CN (viz obr. 1b dole) a navíc se látka v CDCl₃ spontánně rozpustila, což zwitterionty normálně nedělají. Udělali jsme tedy následující experiment: ze vzorku v NMR trubici jsme proudem N₂ odstranili veškerý CDCl₃, pevný odparek jsme rozpustili v CD₃CN a znovu změřili ^{11}B NMR spektrum. Opět nastala dramatická změna – látka se okamžitě vrátila do zwitteriontové struktury **Z1** a spektrum (viz obr. 1b dole) tomu zcela nasvědčovalo.

Nebylo potom těžké dospět k závěru, že zwitteriontový 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (**Z1**) rozpouštěním v CDCl₃ přešel na tautomerní „neutrální“ formu, 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (**N1**) a tato se pouhým rozpouštěním v CD₃CN opět přeměnila na zwitteriontový tautomer **Z1**. Působení rozpouštědel s rozdílnou schopností přenosu protonu tedy

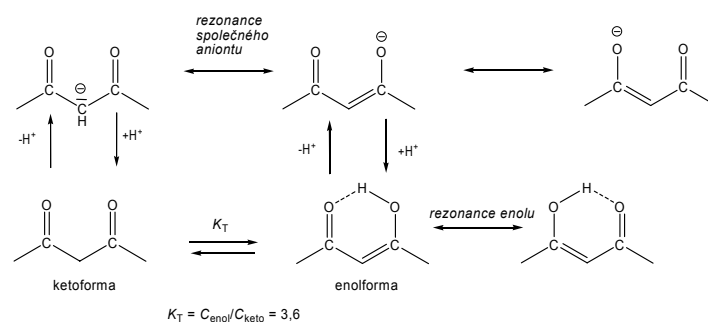
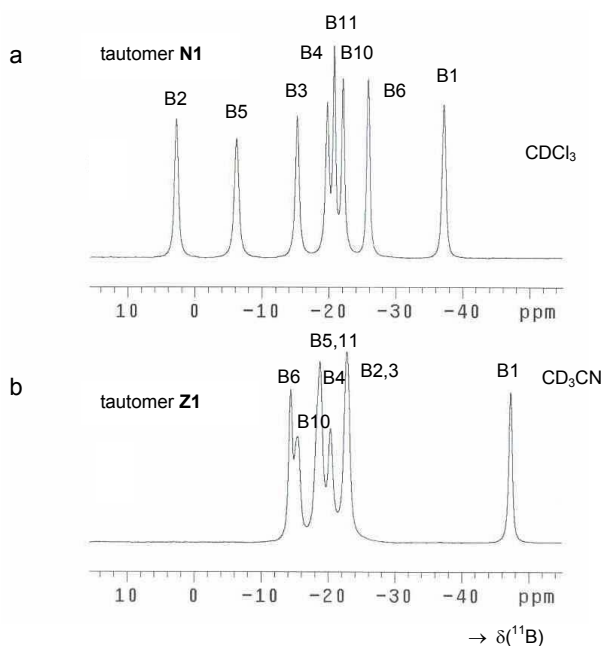


Schéma 1. Rovnováha mezi tautomerními keto- a enolformami acetylacetonu



Obr. 1. Reálná $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR spektra tautomerního páru 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (Z1, dole, v CD₃CN) a 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (N1, nahoře, v CDCl₃)

vede k úplné přeměně jednoho tautomeru v druhý, což nebylo nikdy pozorováno. Schéma 2 ukazuje, že této tautomerní přeměny bylo dosaženo jednoduchým intramolekulárním přenosem protonu mezi dvěma, od sebe nepříliš vzdálenými, akceptory – B(10)-B(11) vazbou v otevřené pětiúhelníkové části molekuly a exoskeletálním atomem

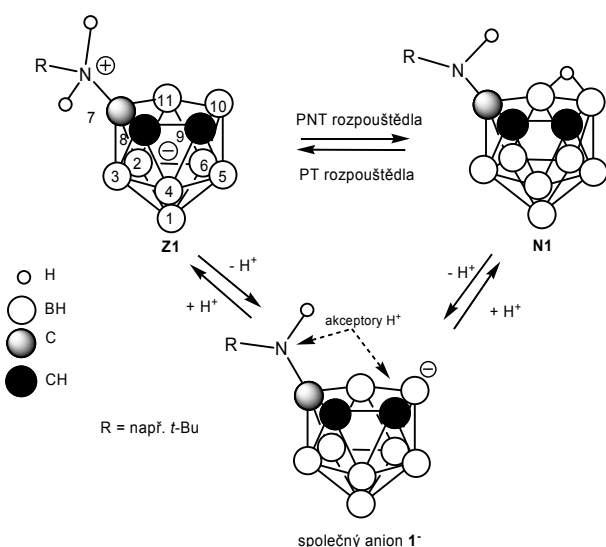
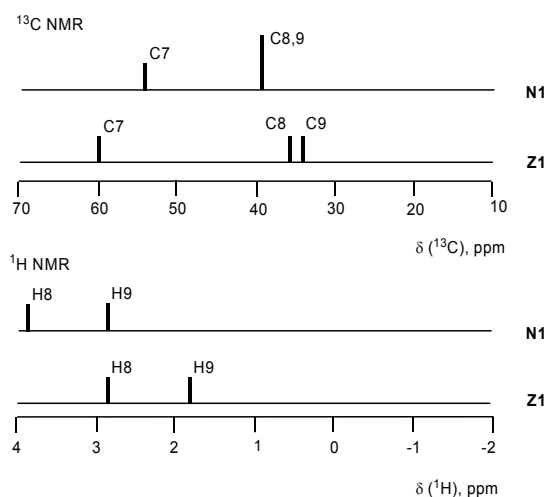


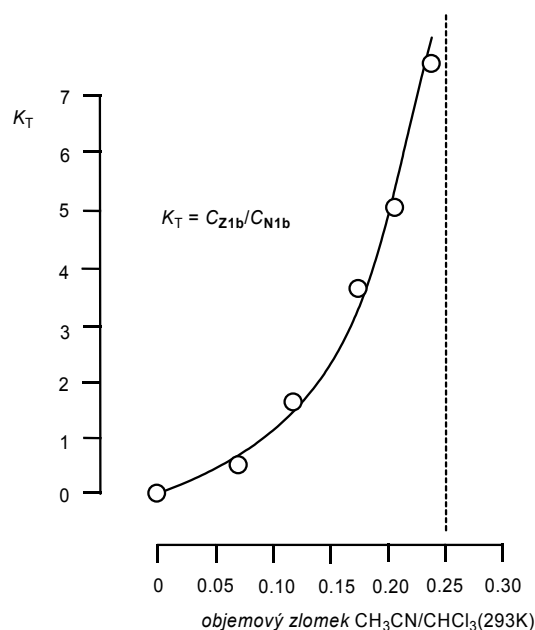
Schéma 2. Vzájemná přeměna tautomerů 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (Z1) a 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (N1)

N. Tautomerní přeměna pak probíhá přes společný anion 1⁻. Přenos můstkového protonu B(10)-H-B(11) na N atom v N1 způsobí tvorbu tautomeru Z1 a opačný děj vede ke tvorbě tautomeru N1. Dalším bádáním bylo nepochybně potvrzeno, že tautomerní konverze N1 → Z1 probíhá v rozpouštědlech schopných přenosu protonu (PT = proton transferring solvents) a opačná, přeměna Z1 → N1, probíhá v rozpouštědlech s malou nebo žádnou schopností přenést proton (PNT = proton nontransferring solvents). Měřením tautomerních rovnováh různě substituovaných derivátů látky 1 pomocí NMR spektroskopie v různých rozpouštědlech bylo stanoveno nijak překvapivé pořadí rozpouštědel s klesající schopností přenosu protonu: EtOH > MeCN > Me₂CO > CHCl₃ > CH₂Cl₂ > benzen > hexan. Pro účely praktické izolace čistých tautomerů je řešení jednoduché: krystalizace z vodného ethanolu vede k izolaci tautomeru Z1, zatímco krystalizace ze směsi CH₂Cl₂-hexan vede k získání tautomeru N1. Průzkumem řady látek podobných sloučenině 1 bylo zjištěno, že obdobné tautomerní chování vykazují všechny deriváty typu 7-RR'-NH-7,8,9-C₃B₈H₁₀ substituované jedním nebo dvěma alkyly na atomu N(4) a také deriváty sloučeniny 1 substituované alkylem nebo arylem na uhlíkovém atomu karboranového klastru.

Co se stane s tautomerizující sloučeninou 1 v homogenní směsi PT a PNT rozpouštědla? Odpověď je jednoduchá a celou situaci ilustruje obr. 3 pro binární směsi MeCN-CHCl₃. V určitém úzkém oboru koncentrací MeCN se podle očekávání ustavuje klasická tautomerní rovnováha mezi Z1 a N1 definovaná tautomerizační konstantou $K_T = C_{Z1b}/C_{N1b}$ (kde C_{Z1b} a C_{N1b} jsou rovnovážné koncentrace zwitteriontového a neutrálního tautomeru)⁴. Z obrázku je zřejmé, že přidáváním CH₃CN k roztoku tautomeru N1 v CHCl₃ koncentrace vznikajícího tautome-



Obr. 2. Jádrové diagramy porovnávající chemické posuny a relativní intenzity rezonancí v ^{13}C (signály klastrových CH a C vrcholů) a ^1H (signály klastrových CH skupin) NMR spektrech pro tautomerní pár 7-*t*-BuNH₂-7,8,9-C₃B₈H₁₀ (Z1) a 7-*t*-BuNH-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (N1)



Obr. 3. Závislost experimentálních hodnot K_T na objemovém zlomku $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ pro rovnováhu mezi tautomery **Z1** a **N1**. Při cca 0,25 (tečková čára) K_T dosahuje nekonečné hodnoty, což svědčí o úplné přeměně tautomeru **N1** na **Z1**

ru **Z1** prudce stoupá a při objemovém zlomku CH_3CN cca 0,25 tautomer **N1** z roztoku vymizí úplně, přičemž K_T nabývá nekonečné hodnoty. V tomto bodě se totiž odehrál jev absolutní tautomerní přeměny.

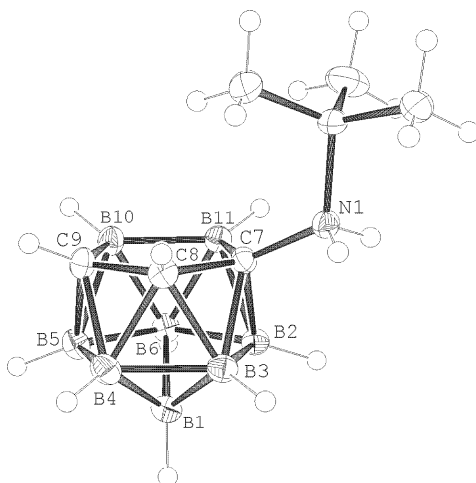
Strukturní rozdíl mezi oběma tautomery **Z1** a **N1**

tautomerů je velmi podstatný. Z hlediska klastrové boranové chemie je tautomer **Z1** derivátem aniontu $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{11}^-$, kdežto tautomer **N1** je derivátem neutrálního trikarbaboranu^{5,8} $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{12}$. Proto se od sebe ostře liší nejen ^{11}B NMR spektra obou tautomerů (obr. 1), ale i odpovídající ^{13}C a ^1H NMR data pro klastrové vrcholy CH a C (viz obr. 2). Je logické, že se oba tautomery budou od sebe lišit i v jiných fyzikálně-chemických vlastnostech, např. tautomer **Z1** má b. t. 148 °C (cit.⁶), kdežto látka **N1** taje při 136 °C (cit.⁴). Rentgenové struktury dvou zástupců tautomerní řady, látky **Z1** a 8-methylderivátu tautomeru **N1**, jsou znázorněny na obr. 4 jako další důkaz existence absolutních tautomerů v pevném stavu.

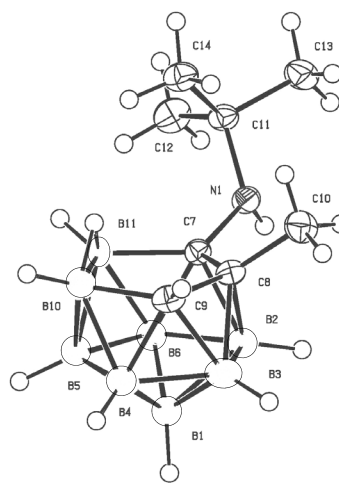
Snadnost a rychlost interkonverze **Z1** a **N1** tautomerů svádí k domněnce, že energetický rozdíl mezi oběma strukturami měl být minimální. Avšak RMP2(fc)/6-31G* výpočty “volných” molekul **Z1** a **N1** ve vakuu zcela jasně ukazují, že neutrální **N1** tautomer je o 93,4 kJ mol⁻¹ stabilnější než zwitteriontový tautomer **Z1** (cit.⁴). Proč tedy látka **1** neexistuje výlučně jen jako tautomer **N1**? Protože zjevně existují vlivy, které onen energetický handicap podstatně eliminují. Pro tuto domněnku silně svědčí výpočet zahrnující efekty polarizace rozpouštědla, které postupně snižují energetický rozdíl na 26,4 (v CHCl_3), 13,9 (v CH_2Cl_2) a 0,63 kJ mol⁻¹ (v MeCN)⁴.

Je zjevné, že existence dvou čistých tautomerů látky **1** a jejich derivátů vnáší do chemie boranů zcela nový jev strukturní duality. Tatáž sloučenina může být izolována ve dvou strukturně odlišných formách a na to jsou chemici málo zvyklí. Také fakt, že struktura látky, se kterou pracujeme, je závislá na povaze rozpouštědla, ze kterého byla izolována nebo vykryštalována, je poněkud neobvyklý. Asi si budeme muset na takové záludnosti zvyknout. Mo-

a



b



Obr. 4. ORTEP reprezentace krystalograficky stanovených molekulárních struktur **Z** a **N** tautomerní řady (a) 7-*t*-BuNH₂-7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$ (**Z1**), (b) 8-Me-7-*t*-BuNH-7,8,9- $\text{C}_3\text{B}_8\text{H}_{10}$ (8-Me-**N1**)

derní chemie se svým stále sofistikovanějším strukturně-identifikačním aparátem nám zcela jistě bude připravovat další podivnosti. A na ty se musíme jen těšit. Již nyní se např. těšíme na odpověď na otázku, zda se tautomerní struktury budou lišit i v chemické reaktivitě. Ano nebo ne? Přijímáme sázky.

Práce byla podporována Grantovou agenturou České republiky (projekt 203/05/2646). Dík patří i RNDr. J. Holubovi, Dr. M. Bakardžijevovi, Dr. D. Hnykovi, Dr. M.G. H. Londesboroughovi (ÚACH AV ČR) a Dr. I. Císařové (PF UK Praha), kteří se na tomto výzkumu experimentálně podíleli.

LITERATURA

1. Viz např.: Smith M. B., March J.: *Advanced Organic Chemistry*, 5. vyd., str. 73–75. Wiley Interscience, New York 2001.
2. Belova N. V., Oberhammer H., Girichev G. V., Shlykov S. A.: *J. Phys. Chem.* 111, 2248 (2007).
3. Nagashima N., Kudoh S., Nakata M.: *Chem. Phys. Lett.* 374, 59 (2003).
4. Bakardžiev M., Holub J., Hnyk D., Císařová I., Londeborough M. G. S., Perekalin D. S., Štíbr B.: *Angew.*

Chem., Int. Ed. 44, 6222 (2005).

5. Štíbr B., Holub J., Teixidor F., Viñas C.: *Chem. Commun.* 1995, 795.
6. Štíbr B., Holub J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C., Fusek J., Plzák Z.: *Inorg. Chem.* 35, 3635 (1996).
7. Štíbr B., Holub J., Plešek J., Jelinek T., Grüner B., Teixidor F., Viñas C.: *J. Organomet. Chem.* 582, 282 (1999).
8. Holub J., Štíbr B., Hnyk D., Fusek J., Císařová I., Teixidor F., Viñas C., Plzák Z., Schleyer P.v. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 119, 7750 (1997).

B. Štíbr (*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Science of the Czech Republic, Řež*): **On Tautomerism. The Story of Absolute Tautomerism, an Unique Phenomenon in Chemistry**

The problem of tautomerism is generally outlined together with the background of the discovery of absolute tautomerism in the zwitterionic 11-vertex *nido*-tricarababorane series. It was demonstrated that the same compound can adopt two different tautomeric structures, the isolation of which in pure state is possible. This phenomenon is the first example of a clean structural dualism in borane chemistry.



Odborná skupina termické analýzy

(<http://www.vscht.cz/ach/osta/>)

České společnosti chemické
pořádá

Ostravský seminář termické analýzy s mezinárodní účastí

pod záštitou

Doc. PaedDr. Dany Kričfaluši, CSc.

děkanky Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity v Ostravě

21. – 23. ledna 2009

Ostrava, PřF OU

Kontakt na organizátory:

Petra Šulcová – petra.sulcova@upce.cz, Václav Slovák – vaclav.slovak@osu.cz

Další informace a elektronické přihlášky na <http://albert.osu.cz/kch/osta09/>

OSTA 2009