

М. И. КАБАЧНИК

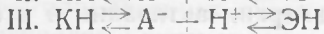
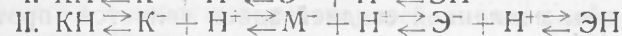
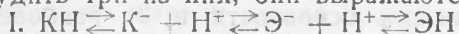
## К ТЕОРИИ ПРОТОТРОПНОГО ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 I 1952)

Наиболее общее представление о химизме таутомерного превращения было высказано А. М. Бутлеровым в 1877 г.: «Частицы некоторых веществ, вследствие постоянного распада и воссоединения продуктов в новом порядке, постоянно изомеризуются, переходя от одного видоизменения в другое, — и обратно» (1).

В настоящее время общепризнано, что при таутомерных превращениях в растворах происходит ионная диссоциация изомерных форм и воссоединение ионов в новом порядке. Для кето-энольной и близких видов прототропной таутомерии — это кислотная ионизация: кислые свойства здесь связаны с тем самым атомом водорода в молекуле, который мигрирует в процессе таутомерного превращения; основные же свойства выражены в гораздо меньшей степени. Однако до настоящего времени не удавалось установить в общем виде взаимную зависимость положений таутомерного равновесия и кислых свойств вещества. Высказанное ранее «Правило Кляйзена», согласно которому кислотность кето-энолов параллельна их энолизируемости (2), не подтвердилось. Известно также весьма существенное влияние, которое оказывает на положение таутомерного равновесия природа растворителя.

По вопросу о химизме ионного таутомерного превращения в растворах были высказаны различные предположения. Необходимо обсудить три из них; они выражаются схемами:



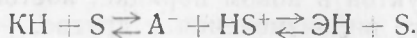
(KN — кетон, ЭН — энол,  $\text{K}^-$  — анион кетона,  $\text{Э}^-$  — анион энола,  $\text{M}^-$  — мезомерный анион,  $\text{A}^-$  — анион кето-энола, безотносительно строения).

Первую схему принимали Аридт и Мартиус (3) и Педерсен (6). Она противоречит известному факту отсутствия изомерии солей кето-энолов: даже для самых устойчивых десмотропов, которые лишь чрезвычайно медленно превращаются друг в друга, никогда не наблюдалось изомерии солей (4). Вторая схема, предложенная Аридтом и Эйстертом (5), также не может быть принята. В ней произвольно постулируются некие неустойчивые «предельные» ионы  $\text{K}^-$  и  $\text{Э}^-$ , которые быстро превращаются в единственно устойчивый «мезомерный» («резонансный») анион  $\text{M}^-$ . Этот последний наделяется способностью образовывать устойчивые соли, но лишается способности присоединить протон с образованием кислоты, так как раньше этого он сам должен превратиться в один из «предельных» ионов. Эта схема основана на

ложных представлениях теории резонанса и не обоснована экспериментально.

Лишь третья схема соответствует всем известным экспериментальным фактам и не включает необоснованных допущений. Она раньше использовалась при рассмотрении кето-энольной таутомерии, однако необходимые выводы не были сделаны. Густафсон (7) считает ее применимой только для водных растворов, однако это его ограничение основано на допущении существования «предельных» ионов, что само по себе неверно.

В соответствии с современным представлением о кислото-основном равновесии в растворах, в этой схеме необходимо отразить роль основания — переносчика протона. Эту роль могут играть молекулы протофильного растворителя S, анионы растворителя, если его молекулы обладают способностью отдавать протон, и другие основания. Рассмотрим таутомерное равновесие как протолитическое кислото-основное равновесие в растворе. Пусть S — протофильный растворитель,  $HS^+$  — соответствующие лиониевые ионы:



Химическое строение аниона  $A^-$  зависит, разумеется, от природы таутомерного вещества. Для  $\beta$ -дикарбонильных соединений анион  $A^-$ , повидимому, во всех случаях имеет энольное строение; поэтому для них схему превращения можно переписать так:



Протолитическое кислото-основное таутомерное равновесие отличается от равновесия обычных кислот и оснований тем, что: 1) у двух кислот этот общий анион может присоединять протон в двух разных местах молекулы и, соответственно, обладает двумя разными константами основности и 3) равновесие устанавливается медленно; медленной стадией здесь является протолитиз кетонной фермы (большая величина энергии активации в этом случае связана, повидимому, с необходимостью ионизации малополярной C—H-связи и перераспределением связей в процессе взаимодействия с молекулой основания S). Судя по тому, что дейтерообмен всех гидроксилсодержащих соединений протекает со скоростью ионных превращений, можно полагать, что протолитиз энолов протекает с той же скоростью. Во всем остальном, надо полагать, кето-энольное равновесие не должно отличаться от обычного — протолитического.

На основании известных соотношений теории кислото-основного равновесия (8) можно написать константы протолитиза кетона  $K_{KS}$  и энола  $K_{ЭС}$ :

$$K_{KS} = \frac{C_{A^-} \cdot C_{HS^+}}{C_K \cdot C_S} = K_K K_S = K_K K_S \frac{f_K f_S}{f_{A^-} f_{HS^+}};$$

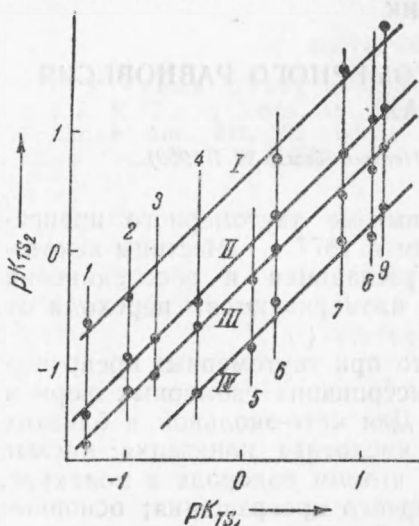


Рис. 1.  $S_1 = CH_3OH$ ; I —  $S_2 = HCOOH$ ; II —  $S_2 = CH_2COOH$ ; III —  $S_2 = C_2H_5OH$ ; IV —  $S_2 = (C_2H_5)_2O$ . 1 — дибензоилметан, 2 — бензоилацетон, 3 — ацетилднбензоилметан, 4 — ацетилацетон, 5 — бензоилкамфора, 6 — ацетилкамфора, 7 — бензоилуксусный эфир (метиловый), 8 — ацетоацетанилид, 9 — ацетоуксусный эфир

имеется один общий анион; 2) этот общий анион может присоединять протон в двух разных местах молекулы и, соответственно, обладает двумя разными константами основности и 3) равновесие устанавливается медленно; медленной стадией здесь является протолитиз кетонной фермы (большая величина энергии активации в этом случае связана, повидимому, с необходимостью ионизации малополярной C—H-связи и перераспределением связей в процессе взаимодействия с молекулой основания S). Судя по тому, что дейтерообмен всех гидроксилсодержащих соединений протекает со скоростью ионных превращений, можно полагать, что протолитиз энолов протекает с той же скоростью. Во всем остальном, надо полагать, кето-энольное равновесие не должно отличаться от обычного — протолитического.

На основании известных соотношений теории кислото-основного равновесия (8) можно написать константы протолитиза кетона  $K_{KS}$  и энола  $K_{ЭС}$ :

$$K_{ЭS} = \frac{C_A \cdot C_{HS^+}}{C_{Э} C_S} = K_{Э} K_S = K_{Э} K_S \frac{f_{Э} f_S}{f_A \cdot f_{HS^+}}$$

и константы ионизации кетона  $K'_{KS}$  и энзола  $K'_{ЭS}$ :

$$K'_{KS} = \frac{C_A \cdot C_{HS^+}}{C_K}; \quad K'_{ЭS} = \frac{C_A \cdot C_{HS^+}}{C_{Э}}$$

( $K_K, K_{Э}, K_S$  — константы кислотности кетона и энзола и основности растворителя (основания), выраженные, по Бренстеду, в концентрациях;  $K'_K, K'_Э$  и  $K'_S$  — константы кислотности и основности, выраженные в активностях,  $f$  — соответствующие коэффициенты активности).

Константа таутомерного (тройного буферного) равновесия:

$$K_{TS} = \frac{C_{Э}}{C_K} = \frac{a_{Э}}{a_K} \frac{f_K}{f_{Э}} = K_t \frac{f_K}{f_{Э}};$$

$K_t$  можно назвать термодинамической константой таутомерного равновесия; при надлежащем избрании стандартных состояний она не зависит от природы растворителя. В дроби  $f_K/f_{Э}$  выражено влияние растворителя на положение таутомерного равновесия. Из предыдущих уравнений следует:

$$K_{TS} = \frac{K_{KS}}{K'_{ЭS}} = \frac{K'_{KS}}{K'_{ЭS}} = \frac{K_K}{K_{Э}} \frac{f_K}{f_{Э}}; \quad K_t = \frac{K_K}{K_{Э}}$$

Константа таутомерного равновесия равна отношению констант ионизации кетонной и энольной форм в данном растворителе (а также констант протолиза).

К тому же выводу можно прийти из рассмотрения таутомерного равновесия в апротных растворителях или, вообще, при иных основаниях — переносчиках протона, так как отношение констант протолиза двух кислот одним и тем же основанием в данной среде всегда равно отношению констант ионизации этих кислот в той же среде. В апротных растворителях роль основания играют сами молекулы кето-энзола и, особенно, их анион  $A^-$ . Можно думать, что кето-энольное превращение здесь имеет характер ионно-цепной.

Для учета влияния растворителя на положение равновесия воспользуемся важным следствием из соотношения Бренстеда<sup>(9)</sup> для кислотно-основного равновесия. Именно, для всех кислот одного зарядного типа в двух разных растворителях

$$pK'_{AS_2} = pK'_{AS_1} + \text{const};$$

здесь  $A$  — кислота,  $S_1$  и  $S_2$  — растворители. Справедливость этой линейной зависимости проверялась экспериментально в очень большом

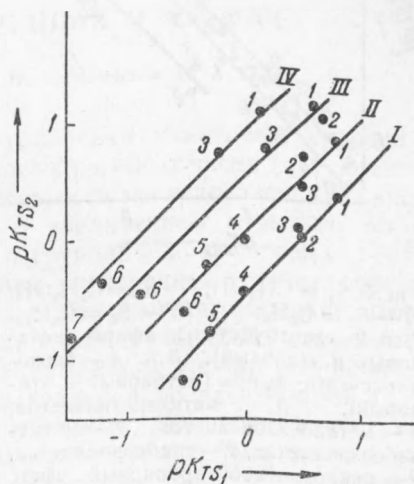


Рис. 2. I —  $S_1 = CH_3COOC_2H_5$ ,  $S_2 = (C_2H_5)_2O$ ; II —  $S_1 = CH_3COOC_2H_5$ ,  $S_2 = C_2H_5OH$ ; III —  $S_1 = C_6H_5CH_3$ ,  $S_2 = CH_3COOH$ ; IV —  $S_1 = CS_2$ ,  $S_2 = CH_3COCH_3$ . 1 — ацетоуксусный эфир, 2 — ацетоацетанилид, 3 — бензоилуксусный эфир (метилловый), 4 — ацетилкамфора, 5 — бензоилкамфора, 6 — ацетилацетон, 7 — ацетилдибензоилметан

числе работ. Недавно Н. А. Измайлов<sup>(10)</sup> подвел итог экспериментальной проверке уравнения Бренстеда и вывел, что посто нство константы выдерживается лишь для всех кислот одного химического типа (всех карбоновых кислот, всех фенолов и т. п.) и для родственных растворителей. Поскольку кетонные и энольные формы относятся к разным, несомненно, химически типам, то, следуя Измайлову, нужно написать:

$$pK_{KS_2} = pK_{KS_1} + \text{const}_{(1)} \quad \text{и}$$

$$pK_{ЭС_2} = pK_{ЭС_1} + \text{const}_{(2)}.$$

Отсюда, принимая во внимание, что  $pK_{TS} = pK_{KS} - pK'_{ЭС}$ , имеем:

$$pK_{TS_2} - pK_{TS_1} = \text{const}.$$

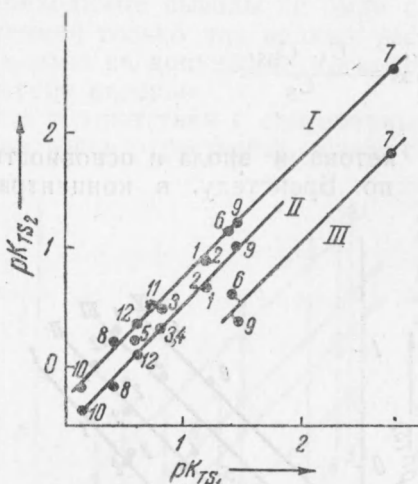


Рис. 3.  $S_1 = \text{CH}_3\text{OH}$ ; I —  $S_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; II —  $S_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ ; III —  $S_2 = \text{C}_6\text{H}_{14}$ . 1 и 2 — ацетоуксусные эфиры (метилловый и этиловый), 3 и 4 — бензоилуксусные эфиры (метилловый и этиловый), 5 — метилацетилацетон, 6 — метилбензоилацетон, 7 — метилдипензоилметан, 8 — трибензоилметан, 9 — циклопентаионкарбоновый эфир, 10 — циклогексанонкарбоновый эфир, 11 — кетогидриданкарбоновый эфир, 12 — дифенилацетоуксусный эфир

Если по осям координат откладывать константы таутомерного равновесия в двух различных растворителях, то данные для всех кето-энолов должны лечь на одну прямую линию с тангенсом угла наклона, равным 1. Для проверки этого вывода мы воспользовались экспериментальными данными Мейера<sup>(11)</sup> и Дикмана<sup>(12)</sup>, которые измерили константы таутомерного равновесия многих кето-энолов в большом числе различных растворителей. Полученные результаты приведены на рис. 1—3. Как видно из графиков, линейность зависимости и угол наклона прямой хорошо выдерживаются даже для растворителей разной природы. Лишь данные для гептана дают отклонение от линейной зависимости при сопоставлении с сильно полярными растворителями. Подобные же результаты нами получены при использовании экспериментальных данных других авторов. Следовательно, таутомерное кето-энольное равновесие является одним из типов протолитического кислото-основного равновесия, и принятая в настоящей работе схема химизма кето-энольного превращения верна. Можно полагать, что этот вывод справедлив и для других прототропных превращений.

Поступило  
20 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. М. Бутлеров, Об изодибутиле, Избр. раб. по орг. хим., 1951, стр. 371, примечание. <sup>2</sup> L. Claisen, *Ann.*, **277**, 296 (1893). <sup>3</sup> F. Arndt u. C. Martius, *Ann.*, **499**, 228 (1932). <sup>4</sup> В. Гюккель, Теоретические основы органической химии, 1935, стр. 204, 222 (6-е немецк. изд., Leipzig, 1949, стр. 241). <sup>5</sup> F. Arndt u. V. Eistert, *Ber.*, **74**, 423 (1941). <sup>6</sup> K. J. Pedersen, *Journ. Phys. Chem.*, **33**, 593 (1934). <sup>7</sup> C. Gustafson, *Suomen Kemistilihti*, **18** B, 11—13 (1945) (цит. по С. А., 1946, 6962). <sup>8</sup> А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, 1949. <sup>9</sup> J. N. Brönsted, *Zs. phys. Chem.*, **A 169**, 32 (1934). <sup>10</sup> Н. А. Измайлов, *ЖФХ*, **24**, 321 (1950). <sup>11</sup> K. Meyer, *Ber.*, **45**, 2846 (1912); **47**, 826 (1914). <sup>12</sup> W. Dieckmann, *Ber.*, **55**, 2470 (1922).