

М. И. КАБАЧНИК и С. Т. ИОФФЕ

## К ТЕОРИИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНОСТЬ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ И ПОЛОЖЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ КЕТОЭНОЛОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 30 V 1953)

Применение теории кислото-основного протолитического равновесия к прототропному таутомерному равновесию <sup>(1)</sup> позволило установить зависимость между константами ионизации или протолитиза таутомерных форм в данном растворителе и положением таутомерного равновесия:

$$K_{TS} = \frac{K_{KS}}{K_{ЭС}}, \quad (1)$$

где  $K_{TS}$  — константа таутомерного равновесия,  $K_{KS}$  и  $K_{ЭС}$  — константы кислотной ионизации кетонной и энольной форм в данном растворителе  $S$  (или константы протолитиза основанием  $S$ ).

Установление этого соотношения открыло возможность применения к кето-энольному равновесию, как равновесию протолитическому, формулы Бренстеда <sup>(2)</sup>.

$$pK_{AS_1} = pK_{AS_2} + \text{const.} \quad (2)$$

Именно, основываясь на представлении о том, что кетоны и энолы относятся к кислотам двух различных типов, для них были составлены, следуя Н. А. Измайлову <sup>(3)</sup>, два соответствующих уравнения:

$$pK_{KS_1} = pK_{KS_2} + \text{const}_1 \quad (2a)$$

$$pK_{ЭС_1} = pK_{ЭС_2} + \text{const}_2. \quad (2б)$$

Решение этих уравнений совместно с (1) привело к формуле (3), выражающей зависимость между константами таутомерного равновесия в двух растворителях  $S_1$  и  $S_2$ :

$$pK_{TS_1} = pK_{TS} + \text{const}, \quad (3)$$

справедливую для всех кетоэнолов и хорошо подтверждающуюся опытными данными <sup>(1)</sup>. Далее, путем простых преобразований формулы (3) оказалось возможным теоретически вывести формулу К. Мейера <sup>(4)</sup>:

$$K_{TS} = \mathcal{E}\mathcal{L}, \quad (4)$$

найденную ранее, как известно, чисто эмпирическим путем <sup>(5)</sup>.

Основное допущение, сделанное при выводе формулы (3), заключается в возможности применения правила Бренстеда к кетонным и

энольным формам как кислотам. Это допущение, само по себе вполне правдоподобное, экспериментально не было проверено. Вместе с тем такая проверка представляется необходимой, поскольку известно немало исключений из упомянутого правила.

Экспериментальное определение констант ионизации таутомерных соединений приводит не к константам отдельно взятых форм  $K_{KS}$  и  $K_{ЭС}$ , но к некоторой суммарной константе равновесной смеси (4)

$$K_{KЭ, S} = \frac{K_{KS}K_{ЭС}}{K_{KS} + K_{ЭС}} \quad (5)$$

Попытка Шварценбаха и Лутца (6) определить константы ионизации непосредственно энольных форм, применив разработанный ими специально для этой цели поточный метод потенциометрического титрования, оказалась тщетной: скорость установления таутомерного равновесия в частично нейтрализованном растворе была достаточно велика, чтобы уже за 3 сек. привести систему к равновесию.

Равновесная константа ионизации  $K_{KЭ, S}$  связана с константами ионизации отдельных форм соотношениями:

$$K_{KS} = K_{KЭ, S} (K_{TS} + 1); \quad (6a)$$

$$K_{ЭС} = \frac{K_{KЭ, S} (K_{TS} + 1)}{K_{TS}} \quad (6б)$$

Экспериментально определяя константу ионизации равновесной смеси  $K_{KЭ, S}$  и константу таутомерного равновесия  $K_{TS}$  и пользуясь формулами (6a) и (6б), можно вычислять константы ионизации отдельных форм (4). Сделав же соответствующие измерения для серии кетоэнолов в двух растворителях  $S_1$  и  $S_2$ , можно найти значения  $K_{KS_1}$ ,  $K_{KS_2}$ ,  $K_{ЭС_1}$  и  $K_{ЭС_2}$  и получить таким образом необходимые данные для проверки применимости формул (2a) и (2б). Если эти соотношения отвечают экспериментальным данным, то в координатах  $pK_{KS_1}$  и  $pK_{KS_2}$  или же  $pK_{ЭС_1}$  и  $pK_{ЭС_2}$  точки, соответствующие всем кетоэнолам, должны образовать две прямые линии с тангенсом угла наклона, равным 1.

Мы провели необходимые измерения констант таутомерного равновесия и констант ионизации для кетоэнолов в воде и в 70% водном диоксане. Содержание энольных форм в растворах определялось бромометрическим методом К. Мейера (5), модифицированным Дикманом (7).

Константы ионизации  $K_{KЭ, S}$  определялись на основе измерения рН частично нейтрализованных растворов ламповым потенциометром ЛП-5 со стеклянным электродом при термостатировании с точностью до 0,1°; стеклянный электрод калибровался по набору стандартных буферов (от рН 3,98 до рН 12,06) и по водородному электроду (до значений рН 10,97); точность измерения до 0,04 единицы рН. Все измерения проведены при 25°; все вещества, употреблявшиеся для измерений, тщательно очищались и их константы проверялись. Вещества, нерастворимые в воде (бензоилацетон, 2-метилиндандион, бензоилуксусный эфир) измерялись в растворе, содержащем 7% спирта (8). Расчет констант ионизации проводился по формуле (8)

$$K_{KЭ, S} = \frac{[Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}}{M - \left\{ [Na^+] + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right\}} [H^+]; \quad (7)$$

$M$  — концентрация вещества,  $K_w$  — ионное произведение воды (для воды при 25°  $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ ; для 70% водного диоксана при 25°  $K_w = 1,395 \cdot 10^{-18}$ ). Концентрации измеряемых растворов были близки к 0,005 мол·л<sup>-1</sup>. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Полученные данные хорошо соответствуют формуле (3), как это можно видеть на рис. 1, где по осям координат отложены показатели констант ( $pK_{TS} = -\log K_{TS}$ ) таутомерного равновесия в воде  $pK_{TS_1}$  и в водном диоксиде  $pK_{TS_2}$ . Линейность зависимости и угол наклона прямой, близкий к  $45^\circ$  (вычислено по экспериментальным данным  $\text{tg } \alpha = 0,93$ ), хорошо выдерживаются.

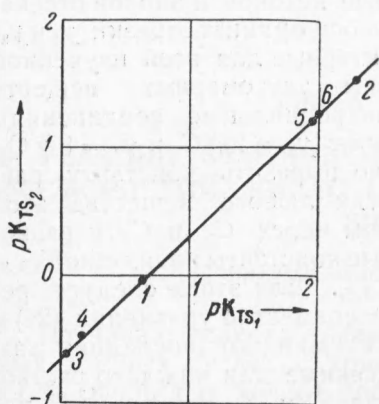


Рис. 1

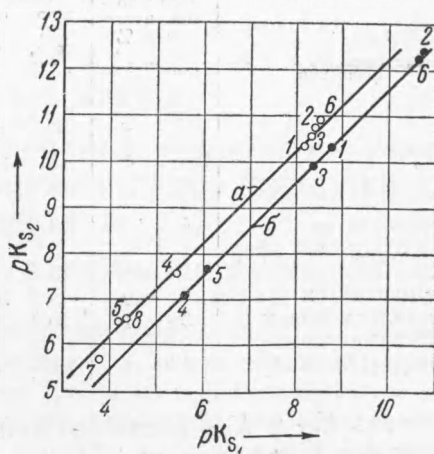


Рис. 2. а — энолы, б — кетоны

Точно так же хорошо подтверждаются опытом и формулы (2а) и (2б). На рис. 2 по осям координат отложены показатели констант ионизации кетонов и энолов в воде ( $pK_{KS_1}$  и  $pK_{ЭС_1}$ ) и в водном диоксиде ( $pK_{KS_2}$  и  $pK_{ЭС_2}$ ). Точки, соответствующие кетонным и энольным формам, ложатся на две параллельные прямые, наклоненные к осям под углом в  $45^\circ$ . Точки, отвечающие аскорбиновой и тетрановой кислотам, как полностью энוליрированным, естественно, ложатся на прямую энолов.

Таблица 1

Вещество	Растворитель	$K_{TS}$	$K_{КЭ, S}$	$K_{КС}$	$K_{ЭС}$	Лит. данные *
Ацетилацетон	Вода	0,235	$1,21 \cdot 10^{-9}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$6,35 \cdot 10^{-9}$	$K_{КЭ, S} = 1,17 \cdot 10^{-9}$ (*); $K_{TS_1} = 0,22$ (*); $0,18$ (10)
	Диокс.	1,15	$2,65 \cdot 10^{-11}$	$5,70 \cdot 10^{-11}$	$4,95 \cdot 10^{-11}$	
Ацетоуксусный эфир	Вода	0,005	$1,90 \cdot 10^{-11}$	$1,91 \cdot 10^{-11}$	$3,82 \cdot 10^{-9}$	$K_{КЭ, S} = 2,09 \cdot 10^{-11}$ (*); $K_{TS_1} = 0,004$ (*)
	Диокс.	0,031	$6,25 \cdot 10^{-13}$	$6,44 \cdot 10^{-13}$	$2,08 \cdot 10^{-11}$	
Бензоилацетон	Вода	0,946	$1,92 \cdot 10^{-9}$	$3,74 \cdot 10^{-9}$	$3,95 \cdot 10^{-9}$	$K_{КЭ, S} = 2,01 \cdot 10^{-9}$ (*)
	Диокс.	4,25	$2,47 \cdot 10^{-11}$	$1,30 \cdot 10^{-10}$	$3,05 \cdot 10^{-11}$	
Формилциклопентанон	Вода	0,58	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$	$K_{КЭ, S} = 1,48 \cdot 10^{-6}$ ; $K_{TS_1} = 0,68$ (11)
	Диокс.	3,09	$2,09 \cdot 10^{-8}$	$8,55 \cdot 10^{-8}$	$2,77 \cdot 10^{-8}$	
2-метиллиндандион	Вода	0,011	$7,08 \cdot 10^{-7}$	$7,16 \cdot 10^{-7}$	$6,51 \cdot 10^{-5}$	$K_{КЭ, S} = 7,08 \cdot 10^{-7}$ ; $K_{TS_1} = 0,011$ (11)
	Диокс.	0,065	$2,05 \cdot 10^{-8}$	$2,19 \cdot 10^{-8}$	$3,31 \cdot 10^{-7}$	
Бензоилуксусный эфир (этиловый)	Вода	0,010	$2,40 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-11}$	$2,42 \cdot 10^{-9}$	$K_{КЭ, S} = 1,74 \cdot 10^{-4}$ (12)
	Диокс.	0,063	$8,09 \cdot 10^{-13}$	$8,60 \cdot 10^{-13}$	$1,37 \cdot 10^{-11}$	
Тетрановая кислота	Вода	—	$1,74 \cdot 10^{-4}$	—	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$K_{КЭ, S} = 1,74 \cdot 10^{-4}$ (12)
	Диокс.	—	$2,10 \cdot 10^{-6}$	—	$2,10 \cdot 10^{-6}$	
Аскорбиновая кислота	Вода	—	$4,40 \cdot 10^{-5}$	—	$4,40 \cdot 10^{-5}$	$K_{КЭ, S} = 7,94 \cdot 10^{-5}$ (13)
	Диокс.	—	$2,67 \cdot 10^{-7}$	—	$2,67 \cdot 10^{-7}$	

\* Все для водного раствора.

Полученные результаты дают основание для решения и обратной задачи: по имеющемуся графику рис. 2 определить константу таутомерного равновесия для любого кетэнола, не прибегая к прямому аналитическому определению энольной формы. Для этого следует воспользоваться тем, что прямые кетонов и энолов отсекают на оси ординат отрезки  $y_1$  и  $y_2$ , характерные для всей изученной группы таутомерных веществ ( $\beta$ -дикарбонильные соединения). Полагая  $y_1 = \log C_1$  и  $y_2 = \log C_2$ , можно выразить константу равновесия любого вещества этой группы через  $C_1$  и  $C_2$  и равновесные константы ионизации  $K_{KЭ,S_1}$  и  $K_{KЭ,S_2}$ . Для этого следует решить совместно уравнения (2а) и (2б) и (6а) и (6б) (последние два, написанные для каждого растворителя  $S_1$  и  $S_2$  порознь) и исключить  $K_{KS}$  и  $K_{ЭС}$ , воспользовавшись соотношением (1). Получаются следующие выражения:

$$K_{TS_1} = \frac{K_{KЭ,S_1} - C_1 K_{KЭ,S_2}}{C_2 K_{KЭ,S_2} - K_{KЭ,S_1}}; \quad (8а)$$

$$K_{TS_2} = K_{TS_1} \frac{C_2}{C_1}. \quad (8б)$$

По приведенным выше экспериментальным данным  $y_1 = 1,463$  и  $y_2 = 2,160$ . Воспользовавшись этими значениями и данными  $K_{KЭ,S}$  (столбец 4 табл. 1), можно вычислить содержание энольных форм в исследованных растворах. Результаты приведены в табл. 2.

Мы полагаем, что изложенный способ определения положения таутомерного равновесия может быть распространен и на другие примеры таутомерии, в частности, на те виды таутомерии, у которых аналитическое определение положения таутомерного равновесия не удается вследствие слишком большой скорости взаимного превращения форм, превышающей скорость применяемых аналитических реакций.

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
15 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. И. Кабачник, ДАН, 83, 407 (1952). <sup>2</sup> J. N. Brönsted, Z. phys. Chem., A, 169, 32 (1934). <sup>3</sup> Н. А. Измайлов, ЖФХ, 24, 321 (1950). <sup>4</sup> М. И. Кабачник, ДАН, 83, 859 (1952). <sup>5</sup> К. Н. Meyer, Вгг., 45, 2846 (1912); 47, 826 и след. (1914). <sup>6</sup> G. Schwarzenbach, K. Lutz, Helv. Chim. Acta, 23, 1147 (1940). <sup>7</sup> W. Dieckmann, Ber., 55, 2470 (1922). <sup>8</sup> W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc., 60, 859 (1938). <sup>9</sup> М. L. Eidinoff, ibid., 67, 2072 (1945). <sup>10</sup> G. Schwarzenbach, E. Felder, Helv. Chim. Acta, 27, 1044 (1944). <sup>11</sup> G. Schwarzenbach, E. Felder, ibid., 27, 1701 (1944). <sup>12</sup> G. Schwarzenbach, K. Lutz, ibid., 23, 1162 (1940). <sup>13</sup> Справочник химика, 3, 1952, стр. 496.