

Член-корреспондент АН СССР М. И. КАБАЧНИК, С. Е. ЯКУШКИНА
и Н. В. КИСЛЯКОВА

К ТЕОРИИ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

Несколько лет назад один из нас показал, что к таутомерному равновесию применимы основные закономерности кислото-основного протолитического равновесия (¹⁻³).

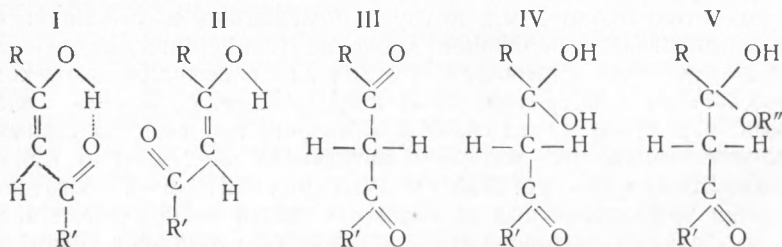
Константа таутомерного кетоэнольного равновесия равна отношению констант ионизации форм в данной среде:

$$K_{TS} = \frac{[\text{ЭН}]}{[\text{КН}]} = \frac{K_{KS}}{K_{\text{ЭС}}} = \frac{K_K f_{KS}}{K_E f_{\text{ЭС}}}.$$

Здесь K_{TS} — константа таутомерного равновесия в растворителе S , K_{KS} — константа ионизации кетона, $K_{\text{ЭС}}$ — энола (или соответствующие константы протолитического равновесия с основанием S), K_K и K_E — термодинамические константы кислотности форм, не зависящие от природы растворителя (активности отнесены к единому для всех растворителей стандартному состоянию); отношение коэффициентов активностей $f_{KS}/f_{\text{ЭС}}$ характеризует влияние растворителя на положение таутомерного равновесия. В каждой среде равновесие смещено в сторону формы, являющейся менее сильной кислотой в данной среде. Влияние растворителя на положение равновесия определяется его действием на силу находящихся в равновесии кислот (кетона и энола).

Развитые положения получили экспериментальное подтверждение (³). Они, несомненно, имеют общий характер и применимы во всех случаях равновесия кислот, образующих общие ионы. Так как некоторые кетоэнольные равновесия часто являются равновесием не двух кислот (кетона и энола), а трех — кетона, цис-энола и транс-энола, то применение к ним теории кислото-основного равновесия будет несколько усложнено. Однако в принципе оно не будет отличаться от рассмотрения системы двух кислот.

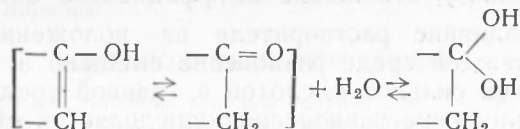
Иное решение вопроса предложили Арндт, Лёве и Гинкок (⁵). Они исходят из следующих представлений: цис-энольная форма (I) обладает циклическим строением за счет внутримолекулярной водородной связи (⁶). Как внутрикомплексное соединение она лучше сольватируется неполярными растворителями.



Транс-энольная форма (II) содержит открытую гидроксильную группу и поэтому гидрофильна. Кетонная форма (III) в отношении сольватации занимает середину. Поэтому авторы считают, что можно теоретически ожидать, что при переходе от менее полярных растворителей к более полярным, равновесие должно смещаться от цис-энольной формы через кетонную к транс-энольной. Однако в действительности полярные растворители смещают равновесие в сторону кетонной формы. Решение вопроса «почему не транс-энол?» авторы усматривают в допущении гидратации кетонных или энольных форм с образованием гидратов кетонных форм (*d*-гликолей) в воде (IV) или присоединения спиртов с образованием полуацеталей (V) в растворе спиртов; эти гидраты или полуацетали не титруются бромом, не дают реакции с FeCl₃. Они лучше сольватируются гидроксилсодержащими растворителями, чем транс-энольные формы. Поэтому в этих средах равновесие смещается в сторону кетонных (гидратированных или полуацетализированных) форм.

Против этого предположения можно привести ряд доводов. Во-первых, в сторону кетонных форм равновесие смещается также и в растворителях, не содержащих гидроксильных групп (например, в ацетоне или хлороформе в большей мере, чем в этиловом спирте (7)). Во-вторых, именно в тех случаях, когда для кетонной формы было доказано образование полуацеталей (формилфенилуксусный эфир в метиловом спирте (8)), наблюдаются отклонения от обычных закономерностей влияния растворителей на положение кето-энольного равновесия (которые призвана объяснить гипотеза гидратообразования). Наконец, многие кето-энолы (малоновый альдегид) полностью энолизированы даже в водном растворе; здесь, следовательно, гидратообразование отсутствует (9).

Для проверки положения о роли гидратообразования (образования полуацеталей) в смещении равновесия в полярных средах в сторону кетонных форм мы решили воспользоваться методом высоких давлений. Реакция кето-энола с водой



протекает с уменьшением числа молей и равновесна. Подобные равновесия, как известно, в сильной степени подвержены влиянию давления, повышение которого смещает равновесие в сторону уменьшения числа молей. Следовательно, можно было ожидать, что в водной или спиртовых средах повышение давления должно смещать равновесие в сторону кетонных (гидратных, полуацетальных) форм. Этого не должно было наблюдаться в неполярных растворителях.

Опыты проводились следующим образом. Готовились 0,15 М (2%) растворы ацетоуксусного эфира в воде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, хлороформе, толуоле и гептане. Они выдерживались при комнатной температуре до достижения равновесия (1—2 суток в стеклянном сосуде). Положение равновесия определялось бромометрически с β-нафтолом (10). Затем раствор наливался в алюминиевую ампулу емкостью около 2 мл, которая помещалась в стальную бомбу, залитую жидкостью, передающей давление (глицерин с водой). Давление в 3000 атм. осуществлялось при помощи гидравлического компрессора Верещагина. Температура опытов 18—20°. Через 240 мин. давление спускалось, и раствор немедленно анализировался. В специальных опытах было установлено, что материал сосуда (Al) не влияет на положение равновесия. Было также установлено, что срок в 240 мин. достаточен для установления равновесия под давлением и что в период времени между снятием давления и титрованием, равновесие не успевает заметно сме-

ститься. Полученные результаты (средние из нескольких определений) приведены в табл. 1.

Если вычислить по экспериментальным данным величины изменения объема при реакции энолизации, пользуясь уравнением изотермы

$$\left(\frac{d \ln K}{dP}\right)_T = -\frac{\Delta v}{RT},$$

то получают сравнительно небольшие значения Δv , приведенные в четвертой графе таблицы. Такие величины Δv характерны для реакций, протекающих без изменения числа молей. Из этих данных можно с уверенностью заключить, что процесс кето-энольного превращения является чисто изомеризационным и не сопровождается образованием конечных продуктов присоединения молекул растворителя. Далее, как

видно из табл. 1, в водном растворе повышение давления смещает равновесие не в сторону кетонной формы, как это требуется по гипотезе гидратообразования, но в сторону энольной формы, содержание которой,

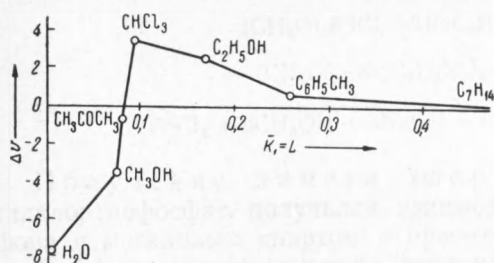


Рис. 1

формой (ее 92,2%) практически равны и сжимаемость их одинакова. Так как сольватация растворенного вещества сопровождается уменьшением объема сольватных комплексов, то, допуская, что сжимаемость этих комплексов одинакова для обеих таутомерных форм и что степень сольватации характеризуется величиной уменьшения объема при образовании сольватного комплекса, можно величину Δv принять за меру относительной сольватации таутомерных форм растворителем. При положительных значениях Δv лучше сольватируется кетонная форма, при отрицательных — энольная. На рис. 1 приведен график зависимости Δv константы L формы Мейера (7), характеризующей «энолизирующую способность» растворителя.

Полученным результатам можно предложить следующее объяснение.

Из трех форм ацетоуксусного эфира наиболее сильной кислотой является транс-энольная форма; она обладает наибольшим значением термодинамической константы кислотности K_a . Поэтому в любом растворителе ее содержание в равновесии невелико; оно больше в нивелирующих растворителях (вода, метиловый спирт) и меньше в дифференцирующих (ацетон, хлороформ, этиловый спирт и др. (4)). Однако она лучше других форм сольватируется гидроксилсодержащими растворите-

Таблица 1

Растворитель	K_1^*	K_{3000}	Δv , мл/моль
Вода	0,0065	0,0166	—7,5
Метиловый спирт	0,077	0,114	—3,2
Ацетон	0,076	0,083	—0,7
Хлороформ	0,106	0,071	+3,3
Этиловый спирт	0,131	0,093	+2,8
Толуол	0,32	0,29	+0,9
Гептан	0,92	0,92	+0,0
Без растворителя	0,084	0,083	0,0

* K_1 — константа равновесия при 1 атм. (по данным Мейера (7); для приведенных растворителей она, соответственно, равна: 0,004; 0,074; 0,080; 0,089; 0,130; 0,26. K_{3000} — константа при 3000 атм.

однако, остается небольшим (1,63%).

Наблюдаемые изменения объема при энолизации, видимо, связаны с различной сольватируемостью кетонной и энольных форм в растворах. Без растворителя положение равновесия не зависит от давления (в пределах до 3000 атм.). Следовательно, объемы кетонной и энольных форм в условиях сольватации их кетонной

лями. Поэтому повышение давления смещает равновесие в этих растворителях в сторону транс-энольной формы, что хорошо заметно в нивелирующих растворителях (вода, CH_3OH). В дифференцирующих растворителях кето-энольное равновесие складывается как равновесие кетонной и цис-энольной форм (так как транс-энольной формы, как намного более сильной кислоты, в равновесии очень мало). В этих растворителях давление смещает равновесие в сторону кетонной формы (в более полярных из них), причем это смещение тем меньше, чем менее полярен растворитель. Это связано с известным фактом, что в более полярных растворителях кетонная форма сольватируется лучше, чем цис-энольная.

Авторы приносят благодарность Л. Ф. Верещагину, в лаборатории которого проведено настоящее исследование.

Институт элементо-органических соединений
Академии наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 407 (1952). ² М. И. Кабачник, ДАН, **83**, 859 (1952). ³ М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, ДАН, **91**, 833 (1953). ⁴ Н. А. Измайлов, Уч. зап. Харьковск. гос. унив., **47**, 5 (1953). ⁵ F. Arndt, L. Loewe, R. Ginköck, Rev. Fac. Sci. Istanbul (A), **11**, 152 (1946). ⁶ N. Sidgwick, J. Chem. Soc., 907 (1925). ⁷ K. H. Meyer, Ber., **45**, 2846 (1912); **47**, 826 (1914). ⁸ W. Wislicenus, Ann., **413**, 211 (1917). ⁹ G. Briegleb, W. Strohmeyer, Angew. Chem., **64**, 409 (1952). ¹⁰ W. Dieckmann, Ber., **55**, 2470 (1922).