

# アセト酢酸エチルの互変異性について(その2)

—アルコール溶媒における平衡とエノール化の速度—

逢坂 勝也

この報告は、アルコール溶媒におけるアセト酢酸エチルのケト・エノール平衡とエノール化の速度について研究したものである。ケト型とエノール型の分析は、臭素を用いた化学的方法で行なっているが、赤外吸収スペクトル法により定性的にも調べている。結果によれば、平衡は溶媒の影響を大きくうけ、とくに *tert*-ブタノールなど誘電率の小さい溶媒中ではエノール含量が高く、メタノールなど誘電率の大きい溶媒中ではケト含量が低くなっている。

## 1 はじめに

アセト酢酸エチルのケト・エノール平衡では、エノール含量が温度、濃度、溶媒などによって変化することが報告されている<sup>1) 2)</sup>。筆者は、前回にメタノール溶媒におけるこの物質の平衡について報告したが<sup>3)</sup>今回は他のアルコール類を溶媒としたときの平衡とケト型のエノール化速度について研究し、前回のデータと併せて検討した。ケト型とエノール型の分析には臭素化法を用いた<sup>4)</sup>。また、赤外吸収スペクトル法によりアセト酢酸エチルの吸収スペクトルを純物質とアルコール溶液について調べ、ケト含量とエノール含量を定性的に分析し、臭素化法による結果と比較した。

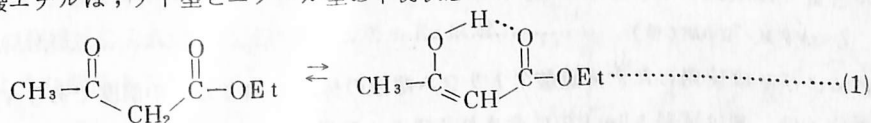
実験の結果、平衡におけるエノール含量はアルコールの種類によって変化し、とくに溶媒の誘電率と深い関係にあることがわかった。

なお、本研究のデータの一部は、高等学校化学Ⅱで学習する「水素結合」を説明する具体例として活用できるものと思われる。以下、研究の概要について報告する。

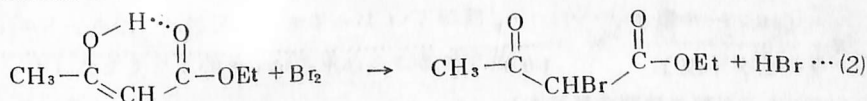
## 2 平衡定数の測定

### (1) 測定の原理

アセト酢酸エチルは、ケト型とエノール型の平衡状態にある。

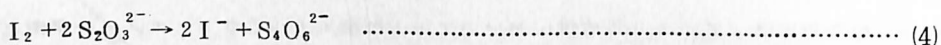
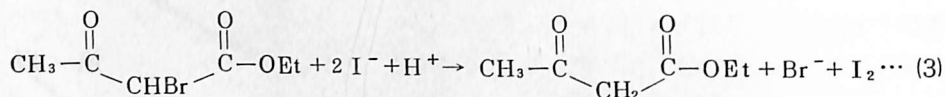


平衡系に臭素を加えると、エノール型は反応して臭素エステをつくるが、ケト型は反応しない。

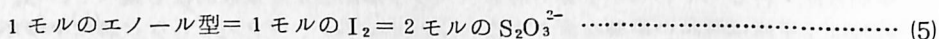


この反応で生じた臭化水素はケト型をエノール型に変化させる触媒作用をもつから、脱臭素剤を加えて取り除く必要がある。

臭素エステルの量、すなわちエノール含量は、溶液に加劑のヨウ素イオンを加えて遊離してゐるヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することによって求める。



反応物質の間には、次のような量的関係が成立する。



## (2) 実験

試料とする 0.4 M アセト酢酸エチルのエタノール溶液を必要温度に保った恒温槽に一昼液浸す。この試料を 8 個の 100 ml 三角フラスコに 10 ml ずつとり、再び同じ温度の恒温槽に浸す。一つのフラスコに同じ温度に保った 9.0 g/l の臭素のエタノール溶液 10 ml を加え、内容物をかくはんしながら 10 秒後にイソオクテン 5 ml を加える。この操作で溶液の臭素による赤褐色は無色に変わる。残りのフラスコについても同じように臭素溶液を加え、各々 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 秒後にイソオクテンを加える。

つぎに、各フラスコの溶液に 0.4 M ヨウ化カリウム溶液を 20 ml ずつ加え、30℃の恒温槽に 1 時間浸し、その後全体を 100 ml の水でうすめる。

各フラスコにおいて遊離したヨウ素の量は、溶液をスターラーでかくはんしながら 0.1 N チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して求める。滴定の終点は、溶液のヨウ素による赤褐色が無色になった点である。でんぷん溶液を指示薬として用いてもよい。

用いたアルコールはエタノールの他に *n*-プロパノールおよび *ter*-ブタノールであり、実験した温度は 20℃ (*ter*-ブタノール溶液は除く)、30℃, 40℃, 50℃, 60℃である。

なお、臭素のアルコール溶液は、実験直前に調製したものを使用しなければならないし、50℃以上の温度では反応の速さが大きくなるため、反応時間は 40～50 秒以内におさえなければならない。

## (3) 計算と結果

エノール含量  $C$  は次式によって求めた。

$$C = NVW / 20W (\%) \cdots (6)$$

ここで、 $V$  および  $N$  は使用したチオ硫酸ナトリウム溶液の体積 (ml) とその濃度であり、 $M$  はアセト酢酸エチルの分子量、 $W$  は試料 10 ml 中に含まれるアセト酢酸エチルの量 (g) である。

平衡定数は次式によって求めた。

$$K = \frac{[\text{エノール型}]}{[\text{ケト型}]} = \frac{C_0}{100 - C_0} \cdots (7)$$

ここで、 $C_0$  はエノール型の初期含量であり、イソオクテンを加えるまでの時間  $t$  に対して  $\log(100 -$

$C$  をプロットしたグラフ(図1)から外挿法によって求めたものである。

結果については表1に示した。

### 3 エノール化のエンタルピー変化、エントロピー変化

エノール型の臭素化反応で生ずる臭化水素の触媒作用で、ケト型はエノール型に変化する。その際の系のエンタルピー変化( $\Delta H$ )およびエントロピー変化( $\Delta S$ )は、平衡定数と関係づけて示すことができる。

$$\log K = -\frac{1}{2.303R} \left( \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \right) \dots\dots\dots (8)$$

したがって、 $\Delta H$ および $\Delta S$ は $1/T$ に対して $\log K$ をプロットしたグラフ(図2)から求めることができる。

結果については表1に示した。

### 4 エノール化の速さ

#### (1) エノール化の速度定数

ケト型がエノール化する反応速度は、エノール型の臭素化反応の速度に比べて極めて小さい。したがって、全反応過程の中でケト型のエノール化反応は律速段階になると考えられ一次の速度式で表すことができる。

$$\log(100 - C) = -\frac{k}{2.303} t + \log(100 - C_0) \dots\dots (9)$$

上式によれば、エノール化反応の速度定数 $k$ は、 $t$ に対して $\log(100 - C)$ をプロットしたグラフ(図1)の勾配から求めることができる。

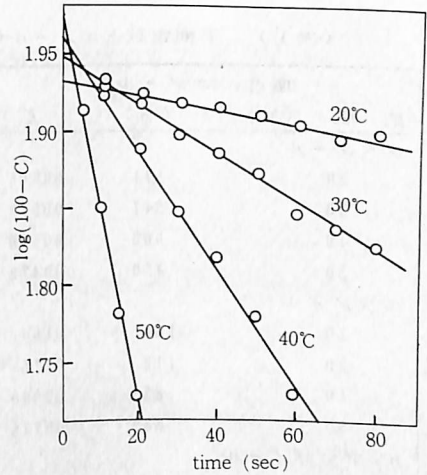
結果については表2に示した。

#### (2) エノール化の活性化エネルギー

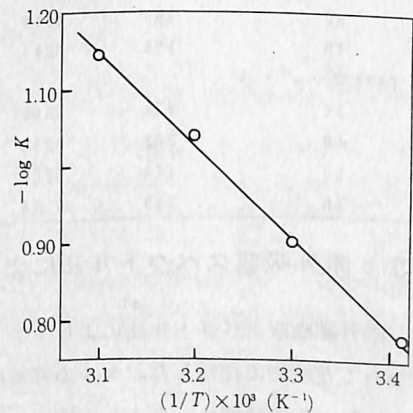
Arrheniusの経験式によれば、活性化エネルギー $E_a$ は速度定数と次のような関係にある。

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303R} \frac{1}{T} + \log A \dots\dots\dots (10)$$

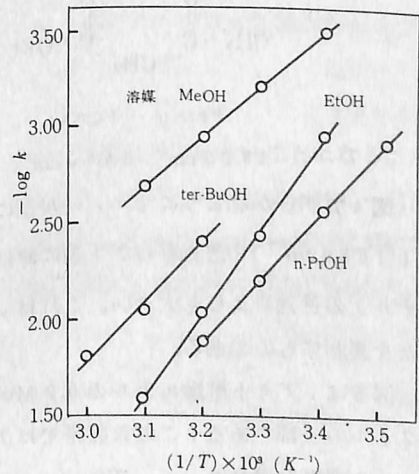
上式によれば、エノール化の活性化エネルギーは $1/T$ に対して $\log k$ をプロットしたグラフ(図3)から求めることができる。結果については表2に示した。



(図1) エノール化率(EtOH溶媒)



(図2)  $\log K$ と $1/T$ の関係(EtOH溶媒)



(図3) エノール化のArrheniusプロット

(表1) 平衡定数とエノール化の熱力学的データ

(表2) エノール化の  $k$  と  $E_a$ 

溶媒	温度 (℃)	エノール型 (%)	K	$\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta S$ (eu)	$k$ (sec <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kcal/mol)	誘電率
メタノール								
	20	5.71	0.0605	-1.60	-11.0	$3.18 \times 10^{-4}$	12.9	3.37
	30	5.47	0.0578			$5.98 \times 10^{-4}$		
	40	5.03	0.0530			$14.8 \times 10^{-4}$		
	50	4.50	0.0472			$1.93 \times 10^{-3}$		
エタノール								
	20	14.4	0.169	-5.48	-2.34	$1.08 \times 10^{-3}$	2.01	2.57
	30	11.2	0.126			$3.80 \times 10^{-3}$		
	40	8.33	0.0909			$9.47 \times 10^{-3}$		
	50	6.80	0.0729			$2.50 \times 10^{-3}$		
n-プロパノール								
	10	2.27	0.294	-1.18	-6.56	$1.17 \times 10^{-3}$	14.9	2.01
	20	2.18	0.279			$2.58 \times 10^{-3}$		
	30	2.06	0.259			$5.96 \times 10^{-3}$		
	40	1.96	0.244			$1.28 \times 10^{-3}$		
ter-ブタノール								
	30	2.38	0.306	-3.72	-14.6	—	12.8	1.09
	40	2.02	0.253			$4.05 \times 10^{-1}$		
	50	1.72	0.208			$9.10 \times 10^{-1}$		
	60	1.49	0.175			$1.47 \times 10^{-1}$		

(誘電率は文献値である)

## 5 赤外吸収スペクトル法による定性分析

5)

赤外線吸収スペクトル法により、ケト型とエノール型の相対的含量を純物質とそのアルコール溶液について定性的に比較した。セルの窓板は塩化ナトリウムを用い、液層の厚さは 0.1 mm として室温で測定した。その吸収スペクトルを図4、図5に示し、説明を下に記した。

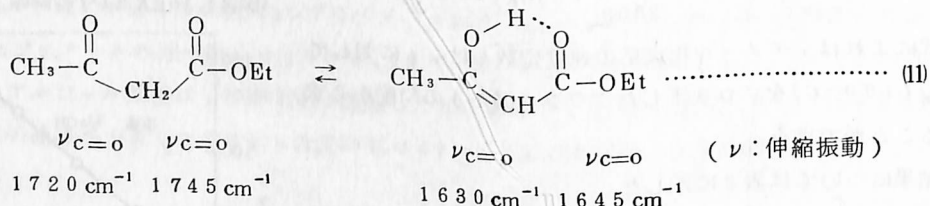
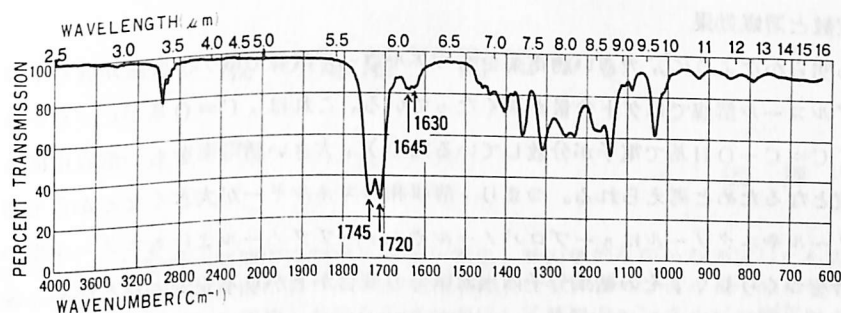


図4で明らかのように、エノール型におけるC=O基の吸収( $1645 \text{ cm}^{-1}$ )およびC=C基の吸収( $1630 \text{ cm}^{-1}$ )の透過率はケト型におけるC=O基の吸収( $1720 \text{ cm}^{-1}$ : ケトン,  $1745 \text{ cm}^{-1}$ : エステル)の透過率よりも大きい。これは、アセト酢酸エチルではエノール含量がケト含量よりも小さいことを表わすものである。

図5は、アセト酢酸エチルの0.2 Mメタノール溶液および同濃度の*n*-プロパノール溶液の吸収スペクトルの一部である(この吸収帯ではアルコールの吸収スペクトルによる妨害がほとんどない)。メタノール溶媒の場合は、*n*-プロパノール溶媒と比べてC=O基の吸収( $1645 \text{ cm}^{-1}$ )の透過率がかなり大きくなっている。このことは*n*-プロパノール溶媒よりもメタノール溶媒の場合がよりケト型を多く



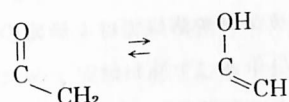
(図4) アセト酢酸エチルの赤外吸収スペクトル

含んでいることを表わしており、臭素化法による分析結果と一致している。(アルコールの溶媒効果による振動数の移動は考えなかった。)

## 6 考 察

### (1) ケト型およびエノール型の結合力<sup>6)</sup>

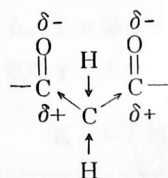
エノール含量は、溶媒の種類にかかわらずケト含量に比べて低い。この傾向は純粋なアセト酢酸エチルにおいても同じである(室温でエノール含量 7.4%,  $K=7.9 \times 10^{-2}$ )。その理由を結合エネルギーの大きさから考察してみる。



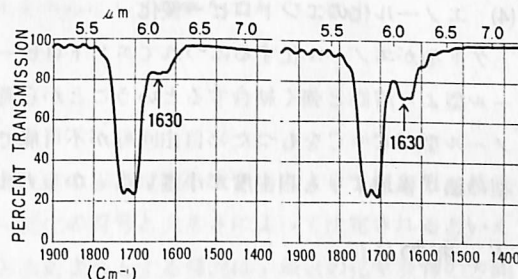
上に示した構造の結合エネルギーは、Pauling の値<sup>8)</sup>(表3)から計算するとケト型が  $-385 \text{ kcal/mol}$ 、エノール型が  $-368 \text{ kcal/mol}$  であり、ケト型が  $17 \text{ kcal/mol}$  だけ安定した構造をもっていることがわかる。

### (2) ケト型の分極とエノール型の共鳴構造

上述したように、結合エネルギーの面からだけ考えれば、エノール型は存在しないことになる。それにもかかわらず表1が示すようにエノール化が起るのは、ケト型の2つのCO基によってC-H間の結合が強く分極化し、その間の電子密度が小さくなっており、結果としてエノール化しやすい状態になっているためと考えられる。また、分子内水素結合をしているエノール型の共鳴による安定化も原因と思われる。



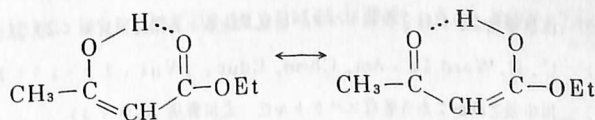
(図6) ケト型の分極



(図5) 0.2 M アセト酢酸エチルアルコール溶液の赤外吸収スペクトル (図左: MeOH 溶媒, 図右: n-PrOH 溶媒)

(表3) Pauling の結合エネルギー (kcal/mol)

C-H	C-C	C=C	C-O	C=O	O-H
88	59	100	70	150	110



(図7) エノール型の共鳴構造



### (3) 平衡定数と溶媒効果

表1から明らかなように、大きい誘電率をもつアルコール溶媒ではケト含量が低く、逆に小さい誘電率をもつアルコール溶媒ではケト含量が高くなっている。これは、 $C=O$ 基が $C=C-OH$ 基よりも極性が強く( $C=C-OH$ 基で電子が分散しているため)、大きい誘電率をもつ溶媒中にあるケト型の方が安定となるためと考えられる。つまり、溶媒和のエネルギーが大きくなるからである<sup>9)</sup>。換言すれば、メタノールやエタノールは*n*-プロパノールや*ter*-ブタノールよりもエノール型のカルボニル基と水素結合をつくり易く、その結果分子内水素結合の度合が下がり不安定になるためと説明される。

大きい誘電率をもつ溶媒中でエノール化の速度定数が小さい現象も同じような理由で説明ができる。

### (4) エノール化のエントロピー変化

ケト型がエノール化するにつれてエントロピーは減少する。これは、極性の大きいケト型の方がエノール型より溶媒と強く結合するということから考えれば、矛盾する結果のように思われる。しかし、エノール型が $C=C$ をもつため自由回転が不可能であり、且つ分子内水素結合による環状構造のためケト型の鎖状構造よりも自由度が小さいことから考えれば納得できる結果である。

## 7 おわりに

*n*-プロパノールや*ter*-ブタノールを溶媒とした場合、ハイボ溶液による滴定の終点が不安定であり、エノール型の初期含量がばらつく傾向にある。しかも、温度変化による平衡の移動の度合は大きくないため、温度を変えて実験しても、わずかの実験誤差が原因で期待される平衡定数が得られない。このような場合、当然のことながら $\log K$ と $1/T$ は比例関係にならず、エンタルピー変化やエントロピー変化を求めることが困難になる。しかし、メタノールやエタノール溶媒では、滴定の終点も安定しており、そのような心配は少ない。

Lockwoodは平衡に及ぼす溶媒の影響を学生(大学教養過程)に理解させるためにこの種の実験を取り入れている<sup>10)</sup>。ケト・エノール平衡を電離平衡や溶解平衡と同じように普通の化学平衡の一つとして考えた場合、アセト酢酸エチルの平衡についての実験は、高校レベルでも扱い得るものと思われる。

この研究を進めるにあたり、いろいろご指導いただいた前東京大学教授島村修先生、新潟大学理学部助教授清水隆八先生に心から御礼申しあげる。

## 文 献

- 1) J. G. Dawber, M. M Crane: J. Am. Chem. Educ., Vol. 44 (1967) P150
- 2) 10) K. L. Lockwood: J. Am. Chem. Educ., Vol. 42 (1965) P481
- 3) 逢坂勝也:新潟県立教育センター研究集録第5集理科研究編(2)(1972) PP55-60
- 4) C. H. Ward: J. Am. Chem. Educ., Vol. 39 (1962) P95
- 5) 田中誠之ほか:赤外吸収スペクトル法 広川書店(1973)
- 6), 8), 9) 井本 稔:有機電子論I 共立出版(1971) PP166-173
- 7) 日本化学会:化学便覧 丸善(1968) P754