

# アセト酢酸エチルのケト・エノール互変異性について

逢坂 勝也

この研究は、いろいろの温度におけるアセト酢酸エチルのケト・エノール互変異性の平衡系において、系に存在するエノールの量を臭素化による方法で定量し、その結果から、平衡定数  $K = [\text{enol}] / [\text{keto}]$  を算出した。つぎに、平衡定数の温度による変化からケトがエノールに変換する際のエンタルピー変化、反応速度および活性化エネルギーなどについて考察したものである。

## 1 はじめに

アセト酢酸エチルやアセチルアセトンのケト・エノール互変異性の平衡系は、溶液系における主要な均一系平衡であり、その平衡定数は、外部条件—温度、溶媒、濃度などの影響を大きくうける。この種の研究は、Dawber<sup>1)</sup>などによって行なわれているが、Lockwood<sup>2)</sup>は教材化の面から検討をし、大学教養過程の学生実験にもとり上げている。近年、こうした反応において、その平衡定数の測定のしかたも、いろいろ研究され、赤外吸収スペクトルを利用した方法<sup>3)</sup>や電位差滴定による方法などが知られている。

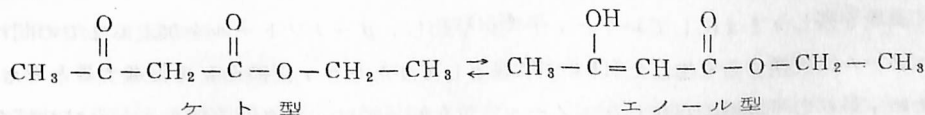
この研究は、アセト酢酸エチルを用いて、そのケト・エノール系の平衡定数を簡便な臭素化による実験方法<sup>4)</sup>で求め、これに及ぼす温度効果について調べたものである。とくに、ケトのエノール化を反応速度と熱力学的な面から考察することに重点をおいた。また、この実験は、どちらかといえば抽象的にしか理解されない互変異性の概念を、定量的に検討できる適当な例とも思われる。以下、概略について報告する。

## 2 平衡定数の測定

### (1) 測定の原理

#### (a) エノールの臭素化

アセト酢酸エチルは、純粋であっても、溶媒に溶けた状態でも二種類の異なった分子構造を含む混合物の平衡にある。



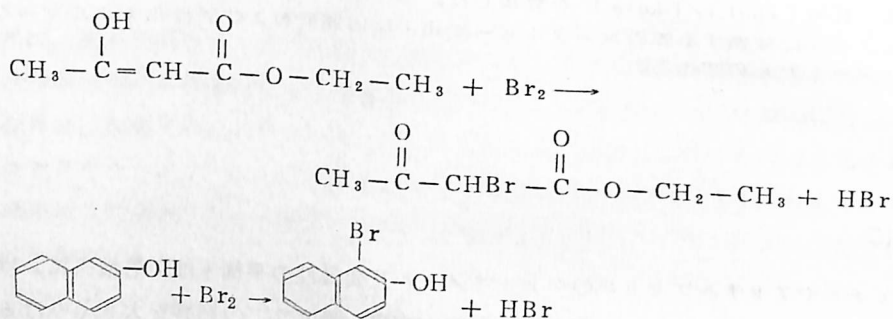
この系の平衡定数は、

$$K = [\text{enol}] / [\text{keto}]$$

で示される。したがって、平衡定数は系のエノール含量またはケト含量を分析することにより求めることができる。分析方法は、エノールが過剰に加えた臭素とすみやかに反応し、ケトとの反応が無視できる程度におそいという化学的性質を利用して行なうことができる。

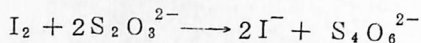
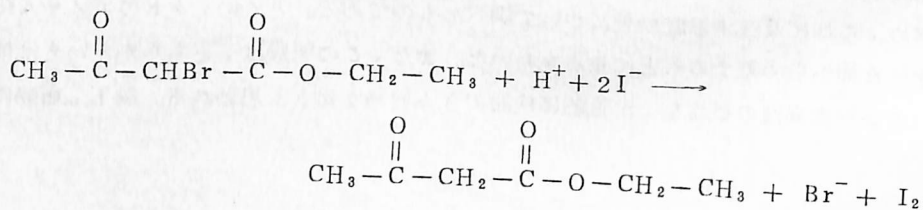
過剰の臭素は、実験中にケトの互変異性化で生じるエノールをさらに臭素化するため、取り除かなければならない。そのため、臭素と瞬間的に反応するβ-ナフトール(またはジイソブレン)を過剰に加える必要がある。

以上二つの操作で、最初の混合物中に存在したすべてのエノールは臭素エステルに変わり、過剰の臭素は消失する。



(b) チオ硫酸塩溶液によるヨウ素の定量

臭素との反応で生じたエノールの臭素エステルの量(結果的には、その系に存在したエノールの量)は、溶液に過剰のヨウ化カリウムを加え、遊離してくるヨウ素を濃度のわかっているチオ硫酸塩溶液で滴定することによって求めることができる。



上式から明らかのように、反応物質の間には、1モルのエノール=1モルの $\text{I}_2$ =2モルの $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の関係が成立する。

(c) ケトのエノール化

系に臭素を残したままにしておくと、平衡が移動し、β-ナフトールを加えるまでの間に、一部のケトがエノールに変換する(生じたHBrが触媒としてはたらき、変換速度を促進すると考えられている)。そのため、最初の平衡系に存在したエノール含量を知るには、つぎの方法をとらなければならない。まず、いくつかの試料に臭素を加えた後、間隔をおいてβ-ナフトールを添加し、そのつどのエノール含量を求め、つぎに、添加時間が零のときのエノール含量を算出する(こうした方法を用いれば、ケトの

エノール化の速さについても論ずることができる)。

## (2) 実験

100 mlの三角フラスコ7個に、0.4 Mアセト酢酸エチルのメタノール溶液を10 mlずつとり、密栓をする。各フラスコを一昼夜、必要温度に保ち、その温度における系の平衡を終結させる。

一つのフラスコに試料と同じ温度に調節した0.1 M臭素のメタノール溶液20 mlを手ばやく加える。内容物をかく拌しながら、10秒後に10%  $\beta$ -ナフトールのメタノール溶液5 mlを添加し、過剰の臭素を取り除く。残りの試料についても同じように臭素溶液20 mlを加えてゆき、20, 40, 60, 80, 100, 120秒後に $\beta$ -ナフトール溶液5 mlずつを添加する。

つぎに、各フラスコに0.1 Mヨウ化カリウム水溶液20 mlずつを加え、約30°Cにあたためたまま25分間スターでかく拌する。その後、内容物を100 mlの水でうすめ、メタノールの濃度を下げる(この操作で過剰の $\beta$ -ナフトールが析出し、溶液が白濁することがよくある)。

各試料について遊離したヨウ素の量は、1/10 N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。指示薬はでんぶん溶液を用いるが、メタノールの濃度が高いと溶液は鮮やかな青色に変色せず、反応の終点が不明確となる。

実験は、20, 30, 40, 50°Cの各温度について行なった(50°Cでは臭素溶液を倍量加える)。

なお、用いたアセト酢酸エチルは特級品であり、臭素のメタノール溶液は実験の直前に調製したものを使用した。

## (3) 計算と結果

系に含まれるエノールの量C(%)は、使用したチオ硫酸ナトリウム溶液の体積(V)、その濃度(N)、アセト酢酸エチルの分子量(M)および試料溶液10 ml中に含まれるアセト酢酸エチルの量(W)から次式によって算出した。

$$C = \frac{NVM}{20W}$$

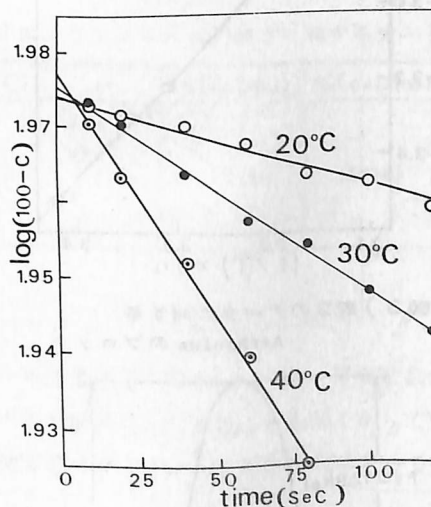
最初の系(臭素を加える以前)の平衡定数は、

$$K = \frac{[\text{enol}]}{[\text{keto}]} = \frac{C_0}{100 - C_0}$$

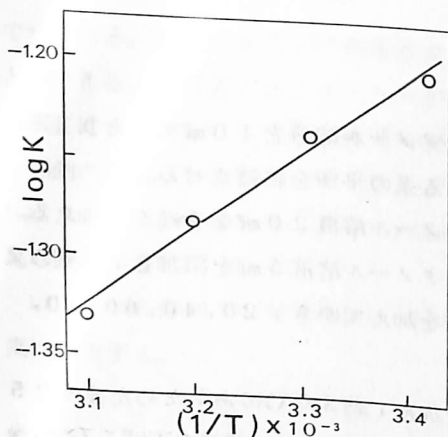
によって求めた。ここで、 $C_0$ は $\beta$ -ナフトール溶液を加えるまでの時間を零としたときのエノール含量、すなわち最初の系に存在したエノールの量であり、(図1)から外挿法によって求めたものである。

各温度における $C_0$ およびKの値は、他のデータとともに(表1)に示した。

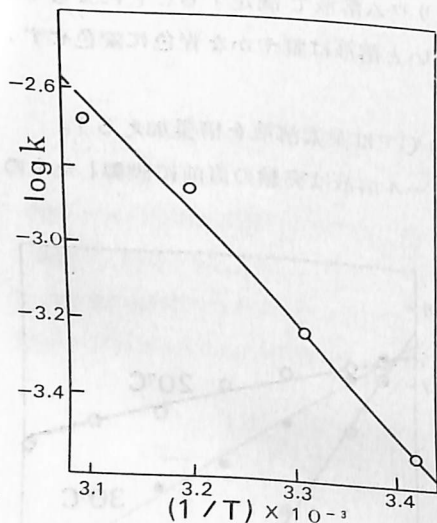
なお、(2)で滴定が終了した溶液をそのまま放置しておくと、数分間で再び青色となり、色はしだいに濃くなってゆく。この現象は、過剰に加えたヨウ化カリウムがエノールの臭素エステルと反応するだけでなく、 $\beta$ -ナフトールの臭素化合物ともゆるやかに反応し、ヨウ素を遊離するためと思われる。した



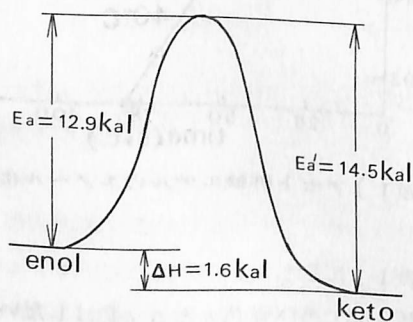
(図1) アセト酢酸エチルのエノール化率



(図2) エノール化についての log K と 1/T の関係



(図3) 表2のデータに対する Arrhenius のプロット



(図4) ケト・エノール変換の活性化エネルギー, エンタルピー変化, 逆反応の活性化エネルギー

がって, ヨウ化カリウム溶液を加えてから, 滴定するまでの時間が変化すると, チオ硫酸ナトリウム溶液の滴下量が異なってき,  $C_0$  の値の再現性が低下してくる。

### 3 エノール化のエンタルピー変化

平衡定数は, 反応によるエンタルピー変化  $\Delta H$  とエントロピー変化  $\Delta S$  の二つの因子によって決定される<sup>5)</sup>

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

この式によれば, もし,  $\Delta H$  や  $\Delta S$  が温度に無関係な定数であれば,  $\ln K$  と  $1/T$  とは直線関係になる(反応物と生成物の熱容量の差がきわめて小さければ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  は実質的に温度と無関係である)。したがって, ケトのエノール化によるエンタルピー変化は,  $\ln K$  を  $1/T$  の関数としてプロットし, 得られる直線の勾配から求めることができる。すなわち, (図2) から温度  $T_1$ ,  $T_2$  のときの平衡定数  $K_1$ ,  $K_2$  を求め, 次式により  $\Delta H$  を算出すればよい。

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

結果については, 他のデータとともに(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

エノールの臭素化がひじょうに速く, ケトのエノール化が律連段階であるならば, エノール化の過程は一次の速度式で示される。一般に一次の速度式は,

$$-\frac{da}{dt} = ka$$

上式をもっと便利な形に変形すれば,

$$-\ln \frac{a}{a_0} = kt$$

ここで,  $a_0$  は初濃度,  $a$  は  $t$  時間後の濃度,  $k$  は速度定数。

この式は, ケトのエノール変換にも適用できる。

$$\ln \left( \frac{100 - C_0}{100 - C} \right) = kt$$

$t$  に対して  $\log(100 - C)$  をプロットするとグラフは直線となり(図1), ケトのエノール化は一次の速度式にしたがうことがわかる。速度定数は同グラフの勾配  $-k/2.303$  から求め, (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<sup>6)</sup>によれば, 化学反応の速さと温度との関係は次のように表わされる。

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

上式の対数をとると

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

ここで,  $A$  は頻度因子,  $E_a$  は活性化エネルギーであり, とともに温度によらない定数である。式から明らかなように, ケトの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)の勾配から求めることができる。すなわち, 同グラフから, 温度  $T_1$ ,  $T_2$  における速度定数  $k_1$ ,  $k_2$  を求め, 次式により  $E_a$  を算出すればよい。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

また, 逆反応(エノールのケト化)の活性化エネルギー  $E_a'$  は,  $\Delta H = E_a - E_a'$  から算出することができる。各々の結果については(表2)に示した。

(表1) エノール化の熱力学的データ

温度(C)	エノール(%)	K	$\Delta H$ (cal)
20	5.71	$6.05 \times 10^{-2}$	-1600
30	5.47	5.78	
40	5.03	5.30	
50	4.50	4.72	

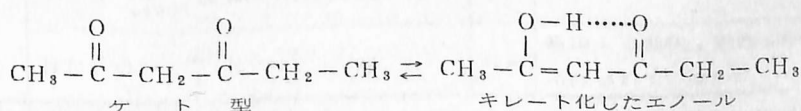
(表2) エノール化の速さに関するデータ

温度(C)	$k$	$E_a$ (cal/mol)	$E_a'$ (cal/mol)
20	$3.18 \times 10^{-5}$	12900	14500
30	598		
40	148		
50	193		

## 5 平衡定数と溶媒効果

0.4 M アセト酢酸エチルのメタノール溶液において, エノール含量は  $20^\circ\text{C}$  で 5.71%, 平衡定数は  $6.05 \times 10^{-2}$  である。これらの値は, いずれもアセト酢酸エチルの純相における値よりも低くなっている(文献によれば, 室温, 純相ではエノール含量 7.4%, 平衡定数  $7.9 \times 10^{-2}$ )。この傾向について考えられる理由を下に記す。

エノールは, キレート化により安定化する性質をもつが, この変化を妨げるような溶媒はエノールの含有率を減少させる<sup>9)</sup>。



水, メタノール, エタノール, 酢酸のような水酸基をもつ溶媒は, ケト型カルボニル基の酸素原子と水

素結合をつくりやすく、エノールのキレート化を妨害する。この傾向は、双極子モーメントが等しい溶媒ならば、高い誘電率をもつものほどいじりしくなる<sup>9)</sup>。たとえば、メタノール、*n*-プロパノール、*t*-ブタノールの誘電率は各々 32.6, 20.1, 10.9 であり(双極子モーメントはいずれも 1.66 D), それらを溶媒として用いたときのアセト酢酸エチルの平衡定数は、 $7.17 \times 10^{-2}$ ,  $1.76 \times 10^{-2}$ ,  $1.48 \times 10^{-2}$  である(0.5 M, 25°C)。

## 6 おわりに

この報告は、主として、アセト酢酸エチルの平衡におよぼす温度の影響について検討したものである。しかし、平衡について論ずるには、他に溶媒や濃度の効果についても調べる必要がある。溶媒としては、前述した物質の他にアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがとり上げられるが、これらは、いずれも水によく溶けチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することができる。

また、用いる試料は、かなりのエノール含量をもつ物質ならばアセト酢酸エチルにかぎらず、アセチルクロヘキサンやアセチルアセトンなども実験に使用できるものと思われる。

この実験で用いた平衡定数の測定方法は、得られる値がばらつき再現性はあまりよくなかった。とくに試料の温度が高くなるにつれてこうした傾向は著しくなった。しかし、ケト・エノール互変異性系において、平衡におよぼす温度効果をしらべることだけが目的ならば、この方法でもじゅうぶん使用し得るものと思われる。

## 文 献

- 1), 3) J.G.Dawber, M.M.Crane: J. Am. Chem. Educ., Vol, 44 (1967) P 150
- 2), 9) K.L.Lockwood: J. Am. Chem. Educ., Vol, 42 (1965) P 481
- 4) C.H.Ward: J. Am. Chem. Educ., Vol, 39 (1962) P 95
- 5), 6) B.H.Mahan: メイアン大学の化学〔I〕 広川書店(1970) PP 333-335, PP 370-371
- 7) 日本化学会: 化学便覧 丸善(1958) P 754
- 8) 梅沢純夫: 新版有機化学 I 丸善(1961) PP 234-237