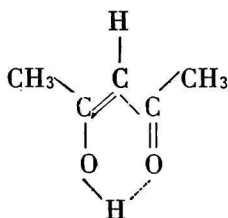


# K tautomernej rovnováhe acetylacetónu

BLAHOŠLAV STEHLÍK JÁN BEŇA\*)

Osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany dokázali B. Stehlík<sup>1)</sup> u o-nitrofenolu a V. Kellö<sup>2)</sup> u kyseliny salicylovej chelátový kruh, ktorý neskoršie potvrdil aj A. E. Lucikij<sup>3)</sup> meraním dipólových momentov. Aby sa tieto pozorovania u aromatických látok doplnili podobným príkladom látky alifatickej, zvolila sa k ďalšiemu pokusu enol-forma acetyl-acetónu:



Chelátový kruh, na ktorý usudzoval N. V. Sidgwick<sup>4)</sup> porovnávaním rozpustnosti väčšieho počtu ketoenolov, dokázal nedávno D. N. Šigorin<sup>5)</sup> rozborom absorpčného infračerveného svetla.

## V ý s l e d o k p o k u s o v .

Našly sa trstinové čísla acetylacetónu, ktoré nie sú číslami celistvými, a to 0,978 pre metanol a 0,596 pre butanol, kde posledné číslce sú neisté. Pomer obidvoch hodnôt

$$0,978 \quad 0,596 = 1,64$$

možno v medziach pozorovacích chýb pokladať za pomer 5 : 3. To znamená, že ku kyslému vodíku enol-formy sa koordinuje buď 5 metanolov buď 3 butanoly.

Indikácia molekulovej slúčeniny alkoholu s enolformou umožňuje ustáliť zloženie tautomernej smesi vo vodnom roztoku. Acetylacetón tu obsahuje podľa prvého merania

$$97,8 \quad 5 = 19,6 \%$$

enol-formy, podľa druhého

$$59,6 \quad 3 = 19,9\%.$$

Tento výsledok sa pekne shoduje s hodnotou 19,6%, ktorú udáva F. C. Nachod.<sup>6)</sup>

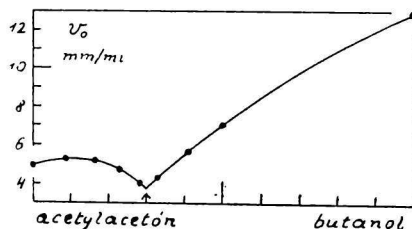
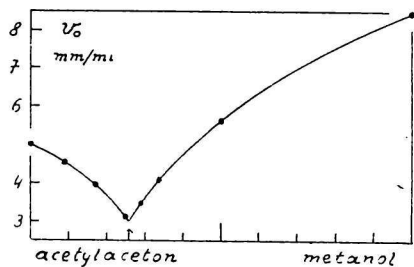
\*) V ý t ž d n i „Mládež vedie fakultu“ konal pokusy druhý z autorov pri zastupovaní prvého.

## Diskusia.

Keby kyslý vodík enol-formy bol zatvorený do chelátového kruhu, nemal by podľa pravidla, ktoré vyjadril E. N. Lassette<sup>7)</sup>, schopnosť tvoriť intermolekulový vodíkový mostík. Neadoval by teda žiaden alkohol a trstinové číslo acetylacetónu bolo by 0, t. j. osmometrický diagram by mal tvar plynulého oblúku. Keďže však trstinové číslo má nákladnú hodnotu, na ktorú ukazuje priesečník dvoch oblúkov v diagrame, je chelátový kruh vo vodnom roztoku zrejme rozvoľnený. Kyslý vodík, ktorý koordinuje buď 5 buď 3 alkoholy, má koordinačné číslo buď 6 buď 4, keď započítame hydroxylový i kyslík, ktorý zaujíma jedno koordinačné miesto. Keby sa alkoholy adovaly k chelátovému vodíku, ktorý je vo vnútri molekuly koordinovaný dvoma kyslíkmi, dostali by sme pre celkovú koordináciu čísla  $5 + 2 = 7$  a  $3 + 2 = 5$ , ktoré nie sú číslami koordinačnými. Tým je táto možnosť vylúčená a správnosť pravidla E. N. Lassetteho potvrdená.

Zatiaľ čo enol-forma acetylacetónu je v čistom stave chelátovaná, rozvoľňuje sa vo vodnom roztoku vplyvom molekúl rozpúšťadla. Intramolekulový vodíkový mostík sa nahradzuje intermolekulovým, ktorý sa tvorí medzi rozpustenou látkou a rozpúšťadlom.

S rozvoľnením chelátového kruhu súvisí zrejme aj posunutie tautomernej rovnováhy acetylacetónu pri rozpustení vo vode. Zatiaľ čo v čistom stave obsahuje asi 80% enol-formy, má jej vo vodnom roztoku už iba 20%. V čistom stave je rovnováha posunutá v prospech enol-formy, ktorá sa stabilizuje vytvorením energeticky chudobnejšieho chelátu. Naproti tomu vo vodnom roztoku stráca enol-forma svoju stabilitu rozvoľnením chelátového kruhu a preto sa tautomerová rovnováha posunuje v prospech keto-formy.



## P o k u s n á č a s ť.

1 *m* metanol alebo 0,5 *m* butanol sa miešal s 0,360 *m* acetylacetónom. Osmometrické diagramy (obr. 1 a 2) ukazuje priesečník oblúkov pri percentuálnych objemových pomeroch 26 74, resp. 30 70, t. j. pri molekulárnych pomeroch rozpustných látok

$$(26 \times 1) \quad (74 \times 0,36) = 0,978$$

$$\text{resp. } (30 \times 0,5) : (70 \times 0,36) = 0,696,$$

kde posledná číslica je vždy neistá.

## S ú h r n.

Osmometrickou metódou s použitím trstinovej blany sa zistilo, že v tautomernej rovnováhe acetylacetónu rozpusteného vo vode je 20% enol-formy, ktorá na rozdiel od látky v čistom stave nie je chelátovaná.

*Došlo 10-mája 1950.*

*Ústav fyzikálnej chémie  
Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave.*

## S u m m a r y.

*B. Stehlik and J. Beňa: To the tautomerism equilibrium of acetylacetone in aqueous solution. By the osmometric method using the rush membrane have been founded that acetylacetone in an aqueous solution contains 20% of the enol-form which is not chelated in contrary to this substance in a pure state.*

*Received May 10, 1950.*

*Institute of Physical Chemistry  
Slovak Technical University  
Bratislava.*

## L i t e r a t ú r a.

1. *B. Stehlik: Chem. listy 42, 171 (1948).*
2. *V. Kellö: Chem. zvesti 2, 173 (1948),*
3. *A. E. Luckij: Ž. fizičeskoj chimii 23, 361 (1949).*
4. *N. V. Sidgwick: J. Chem. Soc. 127, 907 (1925),*
- 5.<sup>1</sup> *D. Ň, Šigorin: Ž. fizičeskoj chimii 23, 505 (1949).*
6. *F. C. Nachod: Z. physikal. Chem. A 182, 193 (1938),*
7. *E. N. Lassetre: Chem. Rev, 20, 259 (1937).*