

# 赤外線吸収によるジケトン類のケト-エノル

## 平衡の研究

倉谷 健治

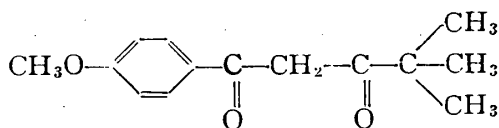
### An Investigation of the Solvent Effect on the Keto-Enol Isomerism of Diketones by the Infrared Absorption

Kenji KURATANI

**ABSTRACT:** Keto-enol equilibrium of acetylacetone solutions was determined from the relative intensities of absorption bands at 1610 (enol-form) and 1720  $\text{cm}^{-1}$  (keto-form). In the nonpolar solvents such as n-hexane, carbon disulfide, carbon tetrachloride, ethyl ether, and benzene, acetylacetone is more enolizable than in the polar solvents such as methanol, and acetonitrile. On the other hand, anisole pinacolone is almost completely enolized in the polar solvent such as methanol.

(Received June 21, 1952)

先にケト-エノル平衡に及ぼす溶媒効果をアセト醋酸エチルを例としてとりあげ、赤外線吸収によつて追求した<sup>(1)</sup>。今回はケト-エノル異性の一つの代表的な例、アセチルアセトンについても同様な実験を行い、更にその結果を用いて、やゝ複雑なジケトン、



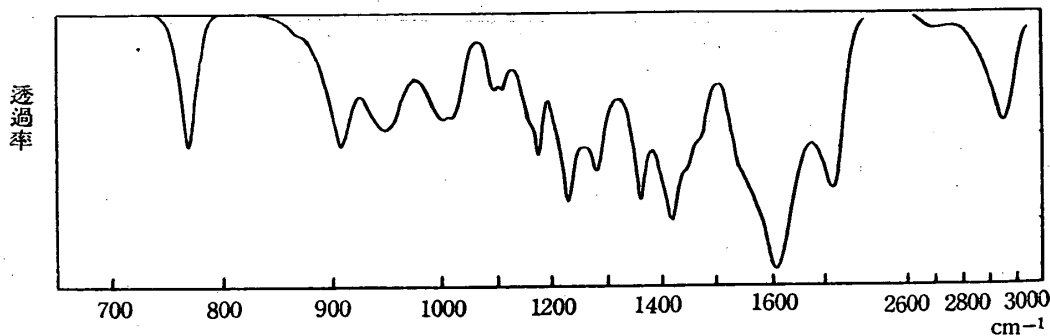
についても実験を行つた。

アセチルアセトンは再蒸溜 (b.p. 137°) して用い、Baird の赤外分光器を用いて赤外線吸収を測

定した。

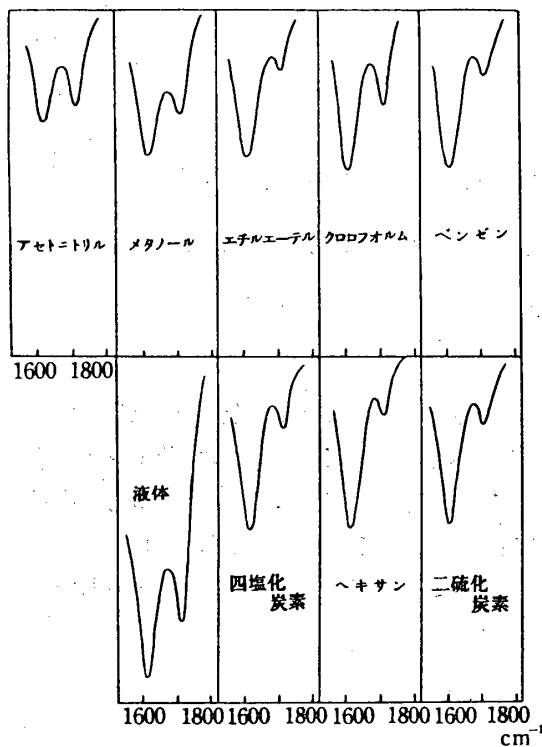
アセチルアセトンの吸収曲線は第1図に示すとおりであるが、1610  $\text{cm}^{-1}$  にエノル型の吸収帯 [C=O と C=C とが共軛しているから、かなり低振動にずれて現われている。この吸収帯には  $\nu(\text{C}=\text{O})$  と  $\nu(\text{C}=\text{C})$  との両者が寄与している]、と 1720  $\text{cm}^{-1}$  にケト型の吸収帯とが現われる。

従つてアセト醋酸エチルの時と同様に optical density [ $D = \ln I_0/I$ ] を 1610, 1720  $\text{cm}^{-1}$  の両吸収帯について測定し、その比  $D_{1720}/D_{1610}$  をとればその値はケト型の濃度に比例すると考えられる。



第1図 アセチルアセトンの吸収曲線

第2図に、ヘキサン、二硫化炭素、クロロフォルム、四塩化炭素、エチルエーテル、ベンゼン、メタノール、アセトニトリルの約5%溶液(厚さ



第2図 種々の溶媒中でのアセチルアセトンの吸収曲線

0.03mmのセルにて測定)及び液体中での1500~1800 $\text{cm}^{-1}$ の吸収曲線を示す。この図からD1720/D1610を計算すると第1表の如くなる。

アセチルアセトンの液体でのケト・エノルの比率はMeyer<sup>(3)</sup>によつて、ケト型22~24%、エノル型76~78%と与えられているから(室温で)、この値をそのまま用いて、液体中でのケト型の濃度を23%として

$$(D1720/D1610)_{\text{liq}} = k \times 0.23$$

とおくと、この定数k及び第1表のoptical density

第1表 種々の溶媒中でのケト型の濃度

溶媒	D1720/D1610	$\epsilon$	ケト型% 実測値	ケト型% 文献値
ヘキサン	0.19	1.87	9.5	8
エチルエーテル	0.22	4.33	11	6
二硫化炭素	0.24	2.6	12	7
四塩化炭素	0.24	2.24	12	—
ベンゼン	0.27	2.28	13.5	15
クロロフォルム	0.44	5.0	22	21
メタノール	0.57	33.7	28.5	28
アセトニトリル	0.84	38.	42	—
液体	0.45	26.	23	22, 24

の比の実測値より、種々の溶媒中でのケト型の濃度を求めることができる。第1表にかくして求めた値及び文献値を掲げる。

第1表の結果はアセト酢酸エチルの時と同様に有極性溶媒中ではケト型が多く、無極性溶媒中ではエノル型が多いという従来の所説を支持するものである。

次にアニゾールピナコリンについて考えよう。

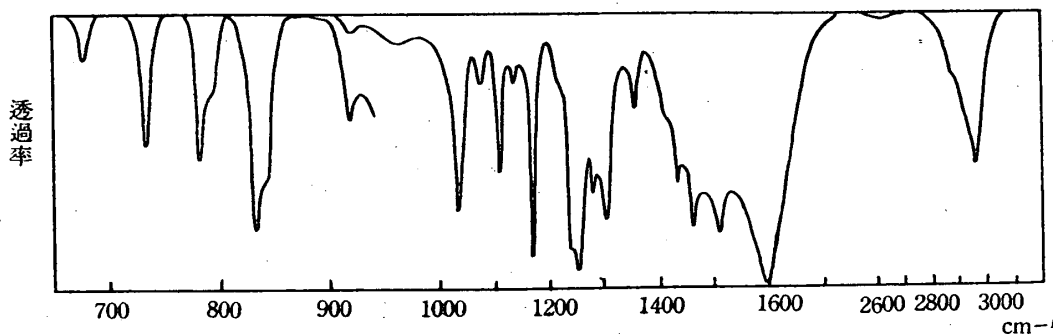
その吸収曲線は第3図に示す通りで、4000~900 $\text{cm}^{-1}$ が四塩化炭素溶液、1000~625 $\text{cm}^{-1}$ が二硫化炭素溶液で測定された。

この場合はほとんどエノル型のみが存在するので、1710 $\text{cm}^{-1}$ 附近のケト型の吸収帯は極めて弱く、有極性溶媒であるメタノール中でも尙極めて弱い。

有極性溶媒としてメタノール、無極性溶媒としてヘキサンを選び、D1720/D1610を測定した。アセチルアセトンの時の定数

$$k=2.0$$

を用いて、D1720/D1610から求めたケト型の濃度は



第3図 アニゾールピナコリンの吸収曲線

メタノール中で 2~1% 以下

学研究費によつた。

ヘキサン中で 1% 以下

文 献

であつて、メタノール中でもほとんど完全にエノル化していることが判る。

終りに御指導を頂いた水島三一郎教授に厚く感謝の意を表す。尙研究費は主として文部省科

(1) 倉谷：理工研報告, 5 (1951), 25.

(2) 東大理学部化学教室, 飯村富士夫氏の合成されたもので, こゝに厚く感謝の意を表す。

(3) Meyer: Ber., 45 (1912), 2847; 47 (1914), 828.

(1952年6月21日受理)