非極性溶媒中におけるカルボン酸と酸素窒素原子上の 孤立電子対との相互作用

平田 博文*・今枝 健一・田 中 洋・福住 一雄

名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)

* 工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1-1-5)

Interactions of Carboxylic Acid with Lone Pair of Oxygen and/or Nitrogen Atom in Molecules in Nonpolar Aprotic Solvents

Hirohumi HIRATA*, Ken-ichi IMAEDA, Hiroshi TANAKA and Kazuo FUKUZUMI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

* National Chemical Laboratory for Industry
(1-chome, Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo)

The rate of acetic acid catalyzed elimination reaction of 1-(*m*-nitrophenyl)-2-(2-quinolyl) ethyl acetate [I_m] to give *trans*-2-(*m*-nitrostyryl) quinoline [2_m] is correlated with the electron donability of solvents, $\Delta\nu_D$, rather than with the dielectric constant of solvents, D , because of hydrogen bonding complex between acetic acid and solvent.

Addition of solvents having lone pair of oxygen and/or nitrogen atom (nitrile, carbonyl, ether, alcohol, amide, sulphoxide or amine) caused a decrease in rate for the dichloroacetic acid catalyzed elimination of [I_m] in benzene at 40°C. From the drop in rate, the equilibrium constant K of the formation of hydrogen bonding complex between dichloroacetic acid and lone pair of oxygen and/or nitrogen atom in benzene was estimated. A good linear free energy relation was observed between the equilibrium constant K and the electron donability of solvents, SX , which is very important. From the above linear correlation, it is found that the basicity of oxygen atom of alcohols is as strong as that of dioxane (or ethers). A molecule of a strong amine (*e.g.*, triethyl amine) interacted with more than one molecule of dichloroacetic acid in benzene or in toluene at 40°C, which suggests a 1 : 2 complex.

1 結 言

最近、著者は 1-(*m*-ニトロフェニル)-2-(キノリル)エチルアセタート [I_m] の脱離反応がカルボン酸触媒存在下で容易に起こり、*trans*-2-(*m*-ニトロスチリル)キノリン [2_m] を定量的に与えることを見いだした¹⁾。この脱離反応の酢酸触媒存在下における溶媒効果について

[I_m], [2_m]: Ar=*m*-ニトロフェニル

[I_p], [2_p]: Ar=*p*-ニトロフェニル

検討したところ、見かけの 1 次速度定数の対数直は溶媒の誘電率 D よりむしろ溶媒の電子供与度 $\Delta\nu_D$ ²⁾ と良好な負の相関性があることがわかった。さらに、ベンゼン溶媒中ジクロロ酢酸存在下で酸素や窒素原子をもつ溶媒分子を添加すると式 (1) の反応速度が低下することがわかった。この速度低下からカルボン酸と酸素、窒素原子上の孤立電子対との相互作用について検討した。

2 実 験

2.1 溶媒および原料

溶媒は常法¹⁰⁾によって精製した。アミン類は水酸化カリウムで脱水、乾燥後窒素気流下で蒸留した。酢酸は文献¹⁰⁾によって精製 (bp 118°C) し、ジクロロ酢酸は窒素気流下で減圧蒸留 (bp₂₄ 100°C) した。*m*-ニトロベンズ

アルデヒドは文献³⁾にしたがって合成した。bp_s 142~144°C。

2.2 生成物

2.2.1 1-(*m*-ニトロフェニル)-2-(2-キノリル) エタノール

p-ニトロ体と同様の方法⁴⁾で合成した。収率 50%, mp 155~157°C, IR(KBr); 3270 cm⁻¹(ν_{OH}), NMR(CDCl₃); δ(ppm) 3.35(CH₂, *d*) 5.40(CH, *t*) 7.1~8.4 (芳香族プロトン, OH)

2.2.2 1-(*m*-ニトロフェニル)-2-(2-キノリル) エチルアセタート [*I_m*]

[*I_p*]の場合⁴⁾と同じ方法で合成した。収率 70% 以上, mp 105~106°C, IR(KBr); 1,735 cm⁻¹(ν_{C=O}), NMR(CDCl₃); δ(ppm) 2.00(CH₃, *s*) 3.48(CH₂, *d*) 6.41(CH, *t*) 7.1~8.4 (芳香族プロトン)。

2.2.3 *trans*-2-(*m*-ニトロスチリル) キノリン [*2_m*]

[*2_p*] とほぼ同じ方法で合成した⁴⁾。mp 155°C, IR(KBr); 966~976 cm⁻¹(ν_{*trans*-CH=CH-}), UV(0.1 mol/l HCl/CH₃OH); λ_{max} 361 mμ log ε 4.59。

2.3 反応速度測定法

反応速度は適当な時間間隔ごとにピペットで反応液をとり出し、0.1 mol/l の塩酸を含むメタノールで希釈し、紫外分光光度法で生成した *trans*-オレフィン [*2_m*] の極大吸収 (λ_{max} 361 mμ) を追跡して求めた。見かけの 1 次速度定数 *k*_{1,*a*} は log(*a*-*x*) vs. *t* (時間) のプロットの傾きから計算した。ここで、*a* は [*I_m*] の初濃度、*x* は時間 *t* のときの [*2_m*] の濃度である。生成物の *trans*-オレフィン [*2*] のメタノール希釈液は塩酸の存在の有無にかかわらず室内の光によって容易に λ_{max} が低波長に移動しかつ ε も小さくなるため注 1), 反応はかっ色容器中で行い、かつ、反応操作、希釈操作および分光器による測定は暗室中で行った。また、反応希釈液は光をしゃ断するためアルミはくで包装した試験管の中に保存した。

注 1) このシフトは π-π* 遷移による *trans-cis* 光異性化反応による。

3 結果と考察

3.1 酢酸触媒による 1-(*m*-ニトロフェニル)-2-(2-キノリル) エチルアセタート [*I_m*] の脱離反応の溶媒効果

酢酸による [*I_m*] の脱離反応を 19 種の溶媒を用いて、30°C で速度論的に検討した。結果は Table-1 に示す通りである。この表の見かけの 1 次速度定数 *k*_{1,*a*} は次式によって求めた値である。ここで、*a* は [*I_m*] の初濃度、*x* は時間 *t* のときの [*2_m*] の濃度である。

$$v = k_{1,a}(a-x) \quad (2)$$

まず溶媒効果の様子を調べるため、溶媒の誘電率 *D* との相関性について調べた。Fig.-1 に log *k*_{1,*a*} vs. *D*

のプロットを示した。この図からわかるように、[*I_m*] の脱離の反応速度は全体として負の相関性、つまり *D* が大きくなるにつれて速度が低下することがわかるが、あまり良い相関性とはいえない。しかし、溶媒の種類によって分けると次のようにいえる。(1) 炭化水素溶媒の場合：*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン<シクロヘキサン>クロロホルムの順である、つまり、溶媒の誘電率 *D* の増加に伴って速度が極大を示す位置が存在する。(2) 芳香族炭化水素溶媒の場合：ベンゼン<トルエン<*o*-ジクロロベンゼン>クロロベンゼンであり、炭化水素溶媒の場合と同様、極大位置をもつ。(3) アルコール溶媒の場合：*n*-プロパノール>エタノール>メタノールの順、つまり誘電率の増加とともに反応速度が低下する。(4) カルボニル基をもつ溶媒の場合：酢酸エチル>アセトン>N, N-ジメチルホルムアミドの順となり、アルコール溶媒の場合と同様、誘電率の増加とともに反応速度が低下する。(5) エーテル溶媒の場合：ジオキサン>テトラヒドロフラン、この場合も誘電率が増加すると速度が低下する。(6) 無水酢酸、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドは上記の分類から除外した。(7) 各溶媒の分類別の反応性は、炭化水素>芳香族炭化水素>カルボニル基をもつ溶媒>エーテルの順である。

Table-1 Solvent effect on the acetic acid catalyzed elimination of 1-(*m*-nitrophenyl)-2-(2-quinolyl)ethyl acetate [*I_m*]^{1),2)}.

No.	Solvent	10 ⁵ <i>k</i> _{1,<i>a</i>} ³⁾	<i>D</i> ⁴⁾	Δ <i>ν_D</i> ⁵⁾
1	Cyclohexane	13.3	2.02	—
2	<i>n</i> -Hexane	11.5	1.90	1
3	<i>o</i> -Dichlorobenzene	11.3	3.03	-11
4	<i>n</i> -Heptane	11.3	1.93	0
5	Chlorobenzene	9.89	5.62	-2
6	Toluene	9.30	2.64	2
7	Benzene	9.01	2.27	0
8	Chloroform	8.74	4.81	-17
9	Acetic anhydride	5.94	20.7	—
10	<i>n</i> -Propanol	4.03	19.7	—
11	Acetonitrile	3.68	37.5	49
12	Ethanol	3.16	24.3	—
13	Ethyl acetate	2.84	6.03	39
14	Methanol	2.43	32.6	—
15	Acetone	1.50	20.5	64
16	Dioxane	1.00	2.21	77
17	Dimethyl sulfoxide	1.00	48.9	141
18	Tetrahydrofuran	0.80	7.39	90
19	N, N-Dimethylformamide	0.70	36.7	107

1) Reaction temperature; 30°C

2) Initial concentrations; Acetic acid 0.803 mol/l, [*I_m*] 3~6×10⁻⁴ mol/l.

3) The apparent first order rate constant in sec⁻¹ with regard to acetate [*I_m*].

4) Dielectric constant of solvents⁵⁾

5) The electron donability in cm⁻¹,²⁾

From the data in Table-1.

Solvents; 1: Cyclohexane, 2: *n*-Hexane, 3: *o*-Dichlorobenzene, 4: *n*-Heptane, 5: Chlorobenzene, 6: Toluene, 7: Benzene, 8: Chloroform, 9: Acetic anhydride, 10: *n*-Propanol, 11: Acetonitrile, 12: Ethanol, 13: Ethyl acetate, 14: Methanol, 15: Acetone, 16: Dioxane, 17: Dimethyl sulfoxide, 18: Tetrahydrofuran, 19: *N,N*-Dimethyl formamide.

Fig.-1 A plot of $\log k_{1,a}$ vs. D (dielectric constant) for the acetic acid catalyzed elimination reaction of $[I_m]$ at 30°C.

最近、著者はベンゼン溶媒中の 1-(*p*-ニトロフェニル)-2-(2-キノリル) エチルアセタート $[I_p]$ のカルボン酸による脱離反応の速度論的研究 (40°C) から反応がつの機構 (Scheme-1) で進むことを報告した⁴⁾。

Scheme-1

K_1 : 平衡定数

k : 1 次速度定数

すなわち、カルボン酸がアセタート $[I_p]$ のキノリン窒素にプロトン化してイオン対 (第四級塩) [3] を生成し、このイオン対の対陰イオン、カルボキシレートアニオンが β -水素を E2 型で攻撃して *trans*-オレフィン $[2_p]$ を生ずる。ここで、最初のプロトン化の段階はやく、特殊酸触媒 (Brønsted の α 値 >0.93) で起こり、カルボキシレートアニオンの β -水素攻撃が律速で、一般塩基触媒 (Brønsted の β 値 0.2) で起こる。全体で一般酸触媒 (kK_1 の Brønsted の α 値 0.78) で起こる。

る。

ここで、 $[I_m]$ の酢酸による脱離の反応速度と溶媒の誘電率 D との関係 (Fig.-1) についてみると、全体としてほぼ負の相関性を示すことから、この脱離反応はイオン対 (第四級塩) [3] を経て起こると結論できる。非極性非プロトン溶媒 (炭化水素および芳香族炭化水素) の場合、ベンゼン中の $[I_p]$ の脱離と全く同じであると考えられる。これらの溶媒中の場合、溶媒の誘電率 D が大きくなると K_1 は小さくなり、 k は大きくなる。全体の反応は kK_1 に比例するから、 k と K_1 の相反する効果のため誘電率に対して極大をもつ (Table-1, Fig.-1)。また、これらの溶媒中では、酢酸は二量体と単量体 (あるいは $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdots \pi$) の平衡混合物として存在し⁶⁾、その酸度の強さは単量体 ($\geq \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdots \pi$) $>$ 二量体となり、しかもその濃度も反応性に関与すると思われる。詳細については現在検討中である。他の溶媒 (アルコール、カルボニル、エーテル) の場合、 D が増加すると反応速度が低下している。このことはこれらの溶媒中の反応もイオン対 [3] を経て起こることを示唆している。非極性非プロトン溶媒の場合とちがって極大をもたないのは、これらの溶媒中では k が反応に大きく関与するためであろう。

誘電率 D が約 2 の溶媒についてその反応性について比較すると、シクロヘキサン $>$ ベンゼン $>$ ジオキサン の順である。このことは酢酸の反応種として酢酸と溶媒の塩基性の部分とが相互作用 (水素結合) した形であることを示唆している。そこで、 $[I_m]$ の脱離反応の速度と溶媒の電子与度 $\Delta\nu_D$ ²⁾ との相関性について調べた。結果は Fig.-2 ($\log k_{1,a}$ vs. $\Delta\nu_D$) に示した。この図からわかるように、溶媒の電子供与度との相関性は、誘電率との場合 (Fig.-1) とは異なりかなり良好な負の相関性を示す。このことは、酢酸の反応種として、酢酸と溶媒分子の孤立電子対との水素結合錯体であることを支持する。溶媒の電子供与度 $\Delta\nu_D(\text{cm}^{-1})$ は、メタノール-*O-d* の OD の IR 吸収のシフト値 (ベンゼン中 $\Delta\nu_D=0$) であるから²⁾、この値は溶媒分子の孤立電子対とメタノール-*O-d* との水素結合のしやすさの尺度である。したがって、電子供与性の高い溶媒中ではそれだけ強く酢酸と溶媒分子とが水素結合するため酢酸の酸度が低下して $[I_m]$ の脱離速度が低下する (Fig.-2)。前述のように、プロトン化の段階が特殊酸触媒であることよりカルボン酸の酸度が $[I_m]$ の脱離に大きく効く、つまり K_1 の項に大きく効くはずであり、 $\Delta\nu_D$ と良好な負の相関性を示すことは $[I_m]$ の脱離が Scheme-1 で起こっていることを支持する。

N,N-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシド溶媒中では緊密イオン対のほか溶媒介在イオン対の存在が知られており⁷⁾、 $[I_m]$ の脱離反応の速度は、ジメ

From the data in Table-1.

Solvents; 2: *n*-Hexane, 3: *o*-Dichlorobenzene, 4: *n*-Heptane, 5: Chlorobenzene, 6: Toluene, 7: Benzene, 8: Chloroform, 11: Acetonitrile, 13: Ethyl acetate, 15: Acetone, 16: Dioxane, 17: Dimethyl sulfoxide, 18: Tetrahydrofuran, 19: *N,N*-Dimethylformamide.

Fig.-2 A plot of $\log k_{1,a}$ vs. $\Delta\nu_D$ (the electron donability) for the acetic acid catalyzed elimination reaction of $[I_m]$ at 30°C.

チルスルホキシンドの場合電子供与度の値から予想されるよりもいくらか反応が早いことからその可能性が考えられる。しかし、これだけの結果から、その存在を結論することは困難である。

3.2 ベンゼン溶媒中におけるジクロロ酢酸と溶媒分子の酸素、窒素原子上の孤立電子対との相互作用 (水素結合錯体)

$[I_m]$ の酢酸による脱離の反応速度が溶媒の電子供与度 $\Delta\nu_D$ と良好な負の相関性 (Fig.-2) があり、それは酢酸と溶媒分子上の孤立電子対との水素結合錯体によるものであることがわかった。しかし、Table-1 の脱離反応では酢酸の二量体の関与や溶媒の効果が含まれるため純粋な水素結合錯体に関する知見は得られにくい。そこで、ベンゼン溶媒中 40°C でジクロロ酢酸触媒存在下で酸素や窒素原子 (孤立電子対) をもつ溶媒分子が $[I_m]$ の脱離反応に及ぼす効果について検討した。結果は Table-2 に示した。この実験では、ジクロロ酢酸は $\sim 10^{-3}$ mol/l であるから二量体の関与は無視できる。見かけの 1 次速度定数は式 (2) によって求めた。この表から孤立電子対をもつ溶媒分子を添加すると反応速度が低下することがわかる。この速度低下から、水素結合錯体生成の平衡定数 K を下記の方法で図式的 (Fig.-3)

Table-2 The effect of added solvents, SX, on the dichloroacetic acid catalyzed elimination of $[I_m]$ in benzene at 40°C¹⁾.

No.	Added solvent SX (Electron donability, cm ⁻¹)	Initial concentration of SX (mol/l)	Rate constant ¹⁾ 10 ⁴ k _{1,a} (sec ⁻¹)	log K ²⁾ av.
1	Anisole (26)	0.82 × 10 ⁻¹	5.03	-0.08
		1.63	4.68	-0.05
		2.45	4.57	+0.04
		3.27	4.38	-0.06
		4.08	4.21	-0.06
}				
-0.04 ± 0.08				
2	Acetonitrile (49)	1.38 × 10 ⁻¹	3.70	0.63
		2.76	2.85	0.63
		4.14	2.47	0.57
		5.52	2.05	0.59
		6.90	0.55	0.55
}				
0.59 ± 0.04				
3	Acetone (64)	0.40 × 10 ⁻¹	3.50	1.24
		0.81	2.41	1.31
		1.21	2.00	1.26
		1.62	1.64	1.27
		2.02	1.40	1.26
}				
1.27 ± 0.04				
4	Dioxane (77)	1.52 × 10 ⁻²	3.92	1.50
		3.04	3.34	1.47
		4.56	2.66	1.47
		6.08	2.20	1.50
		7.60	1.96	1.48
}				
1.48 ± 0.02				
5	Tetrahydrofuran (90)	0.99 × 10 ⁻²	3.43	1.89
		1.99	2.63	1.85
		2.69	2.04	1.87
		3.97	1.73	1.85
		4.97	1.42	1.87
}				
1.87 ± 0.02				
6	N,N-Dimethyl- formamide (107)	0.90 × 10 ⁻³	3.81	2.95
		1.80	3.02	2.88
		2.69	2.44	2.87
		3.59	2.07	2.85
		4.49	1.80	2.83
}				
2.88 ± 0.07				
7	Dimethyl sulfoxide (141)	0.58 × 10 ⁻³	3.49	3.48
		1.15	2.55	3.36
		1.73	1.84	3.36
		2.30	1.41	3.35
		2.88	1.11	3.36
}				
3.38 ± 0.10				
8	Pyridine (168)	0.51 × 10 ⁻³	3.81	3.41
		1.01	2.87	3.32
		1.52	2.10	3.35
		2.02	1.63	3.34
		2.53	1.33	3.33
}				
3.35 ± 0.06				
9	2-Picoline (183)	0.39 × 10 ⁻³	3.90	3.69
		0.77	2.66	3.70
		1.16	1.94	3.64
		1.54	1.43	3.62
		1.93	1.16	3.59
}				
3.65 ± 0.06				
10	Triethyl amine (238)	0.30 × 10 ⁻³	2.62	— ³⁾
		0.60	0.06	—
		0.90	—	—
		1.20	—	—
		1.50	—	—
}				
— ³⁾				
11	Methanol (—)	2.34 × 10 ⁻²	3.46	1.51
		4.68	2.46	1.52
		7.02	1.84	1.56
		9.36	1.45	1.57
		11.7	1.25	1.56
}				
1.55 ± 0.04				

1) The apparent first order rate constant in eq. (2).

2) K : The equilibrium constant in eq. (4), mol⁻¹.

3) The equilibrium constant K can not be estimated because of $c-y < 0$.

4) Initial concentration: $[I_m]$ 3.08 × 10⁻⁴ mol/l, Dichloroacetic acid 8.86 × 10⁻⁴ mol/l.

に求めた。

[平衡定数 K の求め方]

ベンゼン溶媒中で

R: Cl_2CH

XS: 溶媒分子

X: O (酸素), N (窒素)

なる平衡を考える。ここで、[4] は水素結合錯体を示す。[4] のジクロロ酢酸は溶媒分子 SX との水素結合のため酸度が低下しているから、 $[I_m]$ の脱離反応は加えた溶媒分子と相互作用しない酸だけが関与するものと仮定する。まず、溶媒分子を添加しない場合の $k_{1,a}$ vs. $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0$ のプロット (Fig.-3, 曲線 OZ) をとる。 $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0 = b$ (点 C), $[\text{SX}]_0 = 0$ のときの 1 次速度定数を $k_{1,0}$ (点 A), $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0 = a$, $[\text{SX}]_0 = c$ のときの 1 次速度定数を $k_{1,c}$ (点 P) とすると、 $\overline{\text{OC}} = b$, $\overline{\text{OA}} = k_{1,0}$, $\overline{\text{OP}} = k_{1,c}$ となる。点 P より OX に平行線を引き曲線 OZ との交点を Q とする。点 Q より OX に垂線を下ろしその交点を R とする。式 (3) によって消費されたジクロロ酢酸の濃度、つまり水素結合錯体の濃度を y とすると、 $\text{RC} = y$ となり、平衡定数 K は次式で表される。

Curve OZ; A plot of $\log k_{1,a}$ vs. $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0$ when $[\text{SX}]_0 = 0$.

$\overline{\text{OA}} = k_{1,0}$; The apparent first order rate constant when $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0 = b$ and $[\text{SX}]_0 = 0$.

$\overline{\text{OP}} = k_{1,c}$; The apparent first order rate constant when $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0 = b$ and $[\text{SX}]_0 = c$.

$\overline{\text{OC}} = b$; The initial concentration of dichloroacetic acid.

$\text{RC} = y$; The concentration of the hydrogen bonding complex [4] in eq. (3) when $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0 = b$ and $[\text{SX}]_0 = c$.

Fig.-3 A plot of $k_{1,a}$ vs. $[\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}]_0$ for the dichloroacetic acid catalyzed elimination reaction of $[I_m]$ in benzene at 40°C .

$$K = \frac{y}{(b-y)(c-y)} \quad (4)$$

上述の方法で求めた平衡定数 K の対数値は Table-2 に併記した。 K が一定であることは、上記の仮定が正しいことを示す。Fig.-4 に $\log K$ vs. $\Delta\nu_D$ の相関性を示した。添加溶媒がニトリル、カルボニル、エーテル、アミド、スルホキシドの場合は、溶媒の電子供与度が大きくなるにつれて $\log K$ の値が直線的に増加することがわかる。電子供与度は CH_3OD の重プロトンの溶媒によるシフト値、つまり、重プロトンの受容度であるから妥当な結果である。Fig.-4 で直線関係 (直線自由エネルギー関係) が得られたことは極めて重要な結果である。このことは、溶媒分子 SX の重プロトンに対する受容度とジクロロ酢酸のプロトンに対する受容度が平行関係にあることを意味する。したがって、他のプロトン供与体の場合にもこの関係が拡張される。

また、この直線関係を用いてメタノールの酸素原子の電子供与度 (～塩基性) を評価すると、 $\log K = 1.55$ であるからジオキサンつまりエーテル類と同じ強さをもつことがわかる。カルボニル酸素の電子供与度をケトンとアルデヒド類について比較すると、アセトンが $\Delta\nu_D = 64 \text{ cm}^{-1}$ で、アセトアルデヒドが $\Delta\nu_D = 79 \text{ cm}^{-1}$ であるから、メタノールの $\log K$ の値は妥当な値である。メタノールと同様にエタノール、 n -ブタノール、 n -プロパノールの場合の $\log K$ を求めると $1.55 \sim 1.62$ とほぼ

K (mol^{-1}); The equilibrium constant of the formation of hydrogen bonding complex [4] in benzene at 40°C .

Added solvents, SX; 1: Anisol, 2: Acetonitrile, 3: Acetone, 4: Dioxane, 5: Tetrahydrofuran, 6: N, N-Dimethylformamide, 7: Dimethyl sulfoxide, 8: Pyridine, 9: 2-Picoline.

Fig.-4 A plot of $\log K$ vs. $\Delta\nu_D$ (the electron donability) of SX.

メタノールと同じ値が得られた。このことは、エーテル類の場合 (電子供与度) と同様²⁾, アルコール酸素の水素結合能力に及ぼすアルキル基の効果が小さいことを示している。

添加溶媒 SX がトリエチルアミンの場合, 平衡定数 K を求めることはできなかった (Table-2)。この場合, 加えたトリエチルアミンの濃度が $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のとき, 消費したジクロロ酢酸の濃度が $5.20, 8.09 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であり $c-y < 0$ となる。つまり, 加えたアミンよりも多くのジクロロ酢酸が消費された。このことは, 添加溶媒が強いアミンの場合, アミン 1 分子に対して 1 分子以上のジクロロ酢酸が作用することを示唆している。

3.3 トルエン溶媒中におけるジクロロ酢酸とアミンとの相互作用

前述のように塩基性の高いアミンを添加すると $c-y < 0$ となり平衡定数 K を求めることができなかった。そこで, 基質として $[I_p]$ を選び, トルエン溶媒中でジクロロ酢酸触媒による脱離反応の速度に及ぼすいくつかのアミンの効果について検討した (40°C)。これらの場合, 平衡定数 K が求まらないものがあるから次の方法で図式的に $k_{1,0}/2$ なるアミンの濃度 $[N]_{1/2}$ を求めた。ここで, $k_{1,0}$ はアミンを添加しない場合の見かけの 1 次速度定数である。

ジクロロ酢酸の初濃度を $8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[I_p]$ の初濃度を $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ で一定に保ち, 添加するアミンの濃度を变化させて $k_{1,a}$ vs. $[N]_0$ のプロットをとる (曲線 S)。ここで $[N]_0$ は添加したアミン濃度を示す。 $[N]_0=0$ のとき, $k_{1,a}=k_{1,0}=4.10 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ であるから $k_{1,0}/2=2.05 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ の点 A より横軸に平行線を引き曲線 S との交点を B とする。点 B より横軸に垂線を下ろしその交点を C とすると, その横軸の目盛の値が $[N]_{1/2}$ となる。Fig.-5 に代表例として 2-ピコリン (曲線 S_1) とトリエチルアミン (曲線 S_2) の場合を示した。これらの場合, $[N]_{1/2}$ の値はおおの, 7.40, $2.66 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であった。上述の方法で求めた $[N]_{1/2}$ の値は Table-3 に示す通りである。

用いたアミンの電子供与度 ν_D の値が知られていないものがあるので, 水中におけるアミンの pK_{BH} の値との相関性について調べた。Fig.-6 に $\log[N]_{1/2}$ vs. pK_{BH} のプロットを示した。アミンの塩基性が高くなる程, $[N]_{1/2}$ の値が小さくなり, pK_{BH} が 5~11 のところでは直線性が成立している。

一般に, アミンと強酸との反応は第四級塩 (イオン対) を生ずる。第四級塩は種々の溶媒中で, 緊密イオン対 $\rightleftharpoons$ 溶媒介在イオン対 $\rightleftharpoons$ 遊離イオン³⁾の平衡を通して解離することが知られている⁴⁾。本研究の場合, 溶媒がベンゼンやトルエンと極性が非常に低いからジクロロ酢酸とアミン

$[N]_0$; The initial concentration of amines, mol/l.

Initial concentrations; Dichloroacetic acid $8.63 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[I_p]$ $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Amines; S_1 2-Picoline, S_2 Triethyl amine.

$\overline{OP}=k_{1,0}=4.10 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; The apparent first order rate constant in eq. (2), when $[amine]_0=0 \text{ mol/l}$.

$\overline{OA}=k_{1,0}/2=2.05 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$;

$[N]_{1/2}$; The concentration of the added amines at $k_{1,a}=k_{1,0}/2$.

$\overline{OC}_1=[2\text{-Picoline}]_{1/2}=7.40 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

$\overline{OC}_2=[\text{Triethyl amine}]_{1/2}=2.66 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Fig.-5 The effect of amines on the dichloroacetic acid catalyzed elimination reaction of 1-(*p*-nitrophenyl)-2-(2-quinolyl)ethyl acetate $[I_p]$ in toluene at 40°C : Plots of $k_{1,a}$ vs. $[N]_0$.

Table-3 The values of $[N]_{1/2}$, $\log K$ and pK_{BH} .

Amine	$pK_{BH}^{1)}$	$[N]_{1/2}^{2)}$	$\log K^{3)}$
<i>o</i> -Toluidine	4.44	0.58×10^{-1}	1.35
3-Picoline	5.68	7.95	3.58
2-Picoline	5.97	7.40	3.72
4-Picoline	6.02	6.35	3.37
Lutidine	6.99	5.62	— ⁴⁾
Morpholine	8.33	3.90	— ⁴⁾
Triethyl amine	10.78	2.66	— ⁴⁾
Diisobutyl amine	10.91	2.77	— ⁴⁾
Diisopropyl amine	10.96	3.15	— ⁴⁾

1) The values in water at $20\sim 25^\circ\text{C}$.

2) The concentration of added amine at $k_{1,a}=k_{1,0}/2$, mol/l.

3) The equilibrium constant in eq. (4), K , mol⁻¹.

4) K can not be estimated because of $c-y < 0$.

の第四級塩の緊密イオン対⁵⁾が存在する。塩基性の高いアミン 1 分子が, 1 分子以上のジクロロ酢酸を消費するのは, この緊密イオン対⁵⁾の対陰イオン, ジクロロアセタートアニオンにさらにもう一分子のジクロロ酢酸

$[N]_{1/2}$: The concentration of the added amines at $k_{1,a} = k_{1,o}/2$, mol/l, in toluene at 40°C. From the data in Table-3.

pK_{BH} : The dissociation constant of protonated amines in water at 20~25°C.

Amines: 1: *o*-Toluidine, 2: 3-Picoline, 3: 2-Picoline, 4: 4-Picoline, 5: Lutidine, 6: Morpholine, 7: Triethyl amine, 8: Diisobutylamine, 9: Diisopropyl amine.

Fig.-6 A plot of $\log [N]_{1/2}$ in toluene vs. pK_{BH} in water.

Scheme-2

が作用（水素結合）して[6]を生ずるためであろう。このことは、ベンゼン溶媒中における $[I_p]$ のカルボン酸触媒による脱離反応でカルボン酸の濃度が過剰になると反応速度が低下することと相応している⁴⁾。カルボキシラートアニオンとカルボン酸との水素結合が知られている⁹⁾ことから、[6]の形の水素結合錯体は妥当なものと考えられる。また、溶媒介在イオン対は対陰イオンあるいは対陽イオンに溶媒が作用（溶媒和または水素結合）

したものであるから[6]の形は溶媒介在イオン対の一種と考えられる。

加えたアミンの塩基性が高くなるほど、 $[N]_{1/2}$ の値が小さくなるのはジクロロ酢酸のアミン窒素へのプロトン化の段階(K_2 の項)に大きく効くためである。*o*-トルイジンの場合、 pK_{BH} の値から予想されるより大きな $[N]_{1/2}$ の値を示すのは、第一アミンのためのプロトンによる反発によるか、*o*-置換基の立体障害のための両方が考えられるが得られたデータからは区別できない。

非極性溶媒中で1分子のアミンに対して1分子以上のカルボン酸が作用することは、この種の溶媒中でアミンあるいはカルボン酸の解離定数や相対酸度を求めるさい充分注意を要することを示唆している。

最後に、本研究で求めた平衡定数 K および $[N]_{1/2}$ の値はジクロロ酢酸の[I]のキノリン窒素へのプロトン化と溶媒分子の酸素、窒素原子上の孤立電子対への相互作用（プロトン化あるいは水素結合）との相対的な値である。

中部化学関係学会支部連合秋季大会の一般研究発表会にて講演、1974年10月、名古屋。

(昭和49年10月31日受理)

文 献

- 1) 平田, 今枝, 福住, 日本化学会第26春季年会, 平塚(1972)
- 2) T. Kagiya *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 767, 773, 779 (1968)
- 3) R.N. Icke, C.E. Redemann, B.B. Wisegarver, G.A. Alles, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, p. 644 (1955) John Wiley & Sons, Inc., New York, N.Y.,
- 4) 平田, 福住, 日化, **34** (10), 1929 (1974)
- 5) 浅原編, 妹尾, 新井, "有機化学反応における溶媒効果" p. 68 (1970), 産業図書, 東京
- 6) H. Sterk, *Monatsh. Chem.*, **99**, 457 (1968); J.T. Harris Jr., M.E. Webbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1419 (1954)
- 7) D.J. Cram *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5740, 5754, 5750, 5767, 5774 (1959)
- 8) E.M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958)
- 9) L. Ebersson, "The chemistry of carboxylic acids and esters" ed., by S. Patai, p. 239 (1969) John Wiley & Sons Ltd., London—New York—Sydney—Toronto,
- 10) J. Riddick, W. Bunger, "Organic Solvents" 3rd ed., (1970) Wiley-Interscience, New York—London—Sydney—Toronto