遅い熱異性化反応における溶媒粘度効果

Effects of Solvent Viscosity on Slow Thermal Isomerizations

浅野 努

Tsutomu Asano

This article presents the results of high-pressure kinetic study of slow thermal isomerizations (eq.1) in viscous solvents. The results clearly demonstrated that the analysis based on the transition state theory (TST) becomes invalid only under extremely viscous conditions. By inserting the observed rate constants and the extrapolated TST-expected rate constants to eq.2, diffusion-limited rate constants k_{diff} were estimated. The values thus obtained gave linear Arrhenius plots suggesting the present reactions proceed via two-step mechanism, namely, a diffusion-limited rate process followed by an activation-limited one.

1. はじめに

1957年に刊行されたHamannの名著[1]で反応速度に対する圧力効果の遷移状態理論(TST)に基づく解析が分かりやすく解説されて以来、世界各地の研究者が活性化体積の測定とその反応機構論的解釈に多大の時間とエネルギーを傾注してきた。その成果はle Nobleらによる3編の総説[2-4]に一覧表としてまとめられ、活性化体積が反応機構を研究する上で重要な手段となり得ることが疑問の余地なく証明された。しかしこの成功は、測定結果の解析の基礎であるTSTの適用の限界について深く考えることなく圧力効果の測定を繰り返すという弊害をも生んだ。我々も例外ではなくアゾベンゼン誘導体、*N*-ベンジリデンアニリン誘導体などの*Z/E*型異性化機構の研究に活性化体積を多用してきた[5, 6]。それらの反応は約50 kJ mol⁻¹の活性化エネルギーを持ち、半減期がミリ秒のオーダーという比較的遅いものであった。よって出発物と活性錯合体の間の熱平衡が成り立つというTSTの基礎となる仮定は問題なく成立し、活性化体積を活性錯合体と出発物の部分分子容の差であると考えことに何の不都合もないと思われた。事実、観測された活性化体積は反応機構と完全に関係づけられ、その結論は他の手段からのものとも一致した[7, 8]。しかし、Jonasら[9]

は1982年に活性化エネルギーが45 kJ mol⁻¹[10]程度のシクロヘキサンの反転に対する圧力効果が溶媒に依存することを見だし、圧力効果は動的粘度効果をも含んでいると指摘していた。もし彼らの指摘が正しければ、活性化エネルギーが類似している我々の異性化反応でもTSTの成立を疑う必要があり、それは我々の議論を根底から覆すばかりでなく、30年余りにわたって営々と行われてきた活性化体積の測定全般を見直さなくてはならないことを意味していた。そこで我々は溶媒粘度の増加が反応を確実に抑制している場合を見いだすことによって、TSTが適用可能な条件を明かにしようと考え、研究を開始した。

2. 実験結果

測定の対象として選択したのは、我々が豊富な経験を持つ4-(ジメチルアミノ)-4'-ニトロアゾベンゼン(DMNAB)および*N*-[4-(ジメチルアミノベンジリデン)-4-(ニトロアニリン)](DMBNA)の-N=N-または-C=N-結合に関する異性化反応(1)であった。

これらの反応の速度に対する圧力効果を粘度が高い液体中で測定すれば、ある程度の圧力までは通常の溶媒と同様の圧力効果が見られ、それ以降で圧力の増大と共に反応が抑制されるかもしれない。もし

そのような現象が見られれば、それこそ間違いなく溶媒粘度の効果と考えてよいであろう。そこで反応溶媒として、三酢酸グリセリン(GTA)、2-メチルペンタン-2,4-ジオール(MPD)および市販のトラクション油である“Traction Fluid B”(TFB)[11]を用いて測定することにした。これらの25℃、0.1 MPaでの粘度は0.0169(GTA)、0.0276(MPD)、0.254 Pa·s(TFB)[12]であり、比較のために用いた酢酸メチル(AcOMe 3.64×10^{-4} Pa·s)やエタノール(EtOH 1.08×10^{-3} Pa·s)[13]よりもはるかに高い粘度を持っている。

DMNABは立体的に安定な*E*-体として存在するが、光照射によって不安定な*Z*-体を生成する。しかし2つの異性体の間を隔てるポテンシャルエネルギーの山は50 kJmol⁻¹程度であり、室温で容易に*E*-体を再生する。その機構は溶媒の極性に依存するが、ヘキサンのように完全に無極性な溶媒中を除いては主として双極性の遷移状態1を経る回転機構である[5, 7]。従って遷移状態の方が静電収縮が強い

いため活性化体積は比較的大きな負の値になる。例えばFig.1に示す通り、この反応を粘度が特に高い酢酸メチルやエタノール中で行うと、その速度は圧力の上昇に伴い単調に増加をつづけた。一方、同様の測定を同じエステルやアルコールであるが粘度は高いGTAやMPD中に行うとFig.2, 3に示すような結果が得られた。一見して明かなように、比較的低圧では反応機構から期待される通りの圧力効果が観測されたが、より高圧では加圧が異性化を抑制する方向に働いた。0.1 MPaでの活性化体積(Table 1)の絶対値はGTA<AcOMe, MPD<EtOHではあるが、その差は小さく溶媒の圧縮率[14]の違いから期待される方向と一致している。このような

Fig.1. Effects of pressure on the *Z/E* isomerization of DMNAB in ethanol and methyl acetate.

Fig.2. Effects of pressure on the *Z/E* isomerization of DMNAB in GTA.

Fig.3. Effects of pressure on the *Z/E* isomerization of DMNAB in MPD.

Table 1. Activation volumes ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) at 0.1 MPa for thermal *Z/E* isomerization of DMNAB in various solvents.

$T/^\circ\text{C}$	solvent			
	AcOMe	EtOH	GTA	MPD
-5				-15.4
5	-22.7		-15.2	-20.3
15	-23.3		-16.0	-21.8
25	-27.5	-22.9	-19.4	-22.8
40	-30.1	-25.6	-22.2	-22.6

結果から見てGTA, MPD中でも機構は変わらず、
 低圧ではTSTから期待される圧力効果が観測されたと考えてよいであろう。

ではより高圧下での反応抑制はどのように考えるべきであろうか。仮にこの反応に2つのルートがあって一方の活性化体積が大きな正の値、他方が大きな負の値であったとしても、高圧下で加圧によって加速されるルートから加圧によって抑制されるルートに変わることはあり得ない。従って、ここで観測された圧力効果の逆転を反応機構の変化に帰することはできない。またこの反応は(拡散を考慮しなければ)単純な一段階反応であり、律速段階の移動を仮定することもできない。よって残る可能性はただ一つであり、高圧下では溶媒粘度の増加によって反応が拡散律速になったため反応が抑えられたと考えざるを得ない。圧力効果の逆転が、粘度が低い溶媒中では見られなかったこと、速度定数の最大値が見られる圧力が反応温度の上昇にともない高くなることも、この解釈と矛盾しない。速度定数が最大値に達する近傍での溶媒粘度は図中に示した通りであり、粘度効果が見られるには $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度が必要ことが判る。一方、エタノールの粘度[15]は290 K, 800 MPaで $0.045 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ と推定できる。従って少なくともこの異性化に関しては、通常の溶媒中での圧力効果に溶媒粘度の上昇による反応抑制は関与していないと考えなければならない[16]。

もし、Fig.2, 3の結果が粘度効果なら、反応機構が異なるDMBNAの異性化(活性化エネルギー約 55 kJ mol^{-1})でも高圧下においてのみ同じ様な反応抑制が観測されなければならない。この化合物については多くの溶媒を用いて圧力効果が測定されたが活性化体積は溶媒の種類に関係なく $-1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 程度のきわめて小さい値に過ぎなかった[6]。それはこの異性化が窒素原子の反転(遷移状態2)によって

進行し、活性錯合体と、*Z*-体の極性にほとんど差がないことを意味している。

GTA, MPD, TFB中での結果をFig.4-6に示す。反応機構から期待される通り加圧初期には圧力効果がほとんどなかったが、高圧になると反応が強く抑制された。測定精度がDMNABより劣るためGTA, MPDでははっきりしないが、TFBを用いた測定では反応抑制が明らかになる圧力が低温になる

Fig.4. Effects of pressure on the *Z/E* isomerization of DMBNA in GTA.

Fig.5. Effects of pressure on the *Z/E* isomerization of DMBNA in MPD.

Fig.6. Effects of pressure on the Z/E isomerization of DMBNA in TFB.

ほど下がっていることが見て取れる。

以上の実験結果を総合すると、少なくとも活性化エネルギーが 50 kJ mol^{-1} 程度の反応では、特に粘度が高い条件下で測定しない限り TST が成立し、観測された活性化体積を反応機構と結び付けて解釈することに問題はないと言えそうである。

3. 粘度効果解釈の試み

異性化反応速度と溶媒の粘度との関係については極めて数多くの研究が報告されている。それらの多くは溶媒の粘度を変えるために反応温度を変えたり、溶媒分子の構造を変えたりしている。また、大部分の研究が電子的励起状態にある分子の反応を対象としている。ここに紹介したような、かなり高い活性化エネルギーを必要とする反応を対象とし、高圧と高粘性媒体を組み合わせる粘度効果を観察した例を寡聞にして未だ知らない。よって我々が得た結果がどのような方法で解析できるか、またその結果がこれまでの研究結果とどのように比較できるかを検討するのは十分に意味のあることのように思える。

Noyes[17]は先に二分子反応において拡散律速過程の速度が小さい場合、観測される速度定数 k_{obs} と遷移状態論から期待される速度定数 k_{TST} および拡散律速過程の速度定数 k_{dif} との間には(2)式が成立することを示した。

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_{\text{TST}}} + \frac{1}{k_{\text{dif}}} \quad (2)$$

ここで取り扱った反応は一分子反応ではあるが何等

かの意味で拡散律速過程と活性化律速過程の二段階を経て反応が進行すると仮定すれば(2)式が成立するかも知れない。そこで、圧力効果をかなり忠実に再現することが既に確かめられている(3)式[18]を用いて低圧部の結果

$$\ln \frac{k_p}{k_{0.1}} = aP + b \ln(1 + cP) \quad (3)$$

を外挿することによって高圧部での k_{TST} を推定し、その値を k_{obs} と共に(2)に代入して k_{dif} を求めた。比較的よい精度で測定が行われた GTA 中での DMNAB と TFB 中での DMBNA の異性化について求められた k_{TST} と k_{dif} の圧力依存性を Fig.7, 8 に示す。もし(2)式がこの反応で何等かの物理的意味を持つならば、得られた拡散律速速度定数は直線的 Arhenius プロットを与えるであろう。Fig.7, 8 の場

Fig.7. TST-expected and diffusion-limited rate constants for DMNAB in GTA.

Fig.8. TST-expected and diffusion limited rate constants for DMBNA in TFB.

合についての Arrhenius プロットは Fig.9, 10 に示す通りで相関係数 0.99 以上の直線を与えた。その傾きから求めた活性化エネルギーは Table 2, 3 に示したように活性化律速過程の値と、溶媒の粘性流動の値の間であった。また溶媒粘度 η と $\ln k_{\text{diff}}$ の関係は Fig.11 に示したように直線的であったが傾きはどの場合でも 1 より小さく、(4) 式が成立した。

$$k_{\text{diff}} = A\eta^{-\beta} \quad (0 < \beta < 1) \quad (4)$$

パラメーター β は 0.59-0.76 (DMNAB/GTA), 0.33-0.56 (DMNAB/MPD), 0.60 (DMBNA/GTA), 0.72-0.89 (DMBNA/MPD), 0.46-0.54 (DMBNA/TFB) であり、反応の種類、溶媒の化学的性質等と明白な相関は認められなかった。しかし、同一溶媒中同一粘度での k_{diff} を DMNAB と DMBNA とにつ

いて比べると、後者の方が大きい傾向が見られた (Fig.12)。これは DMNAB では静電的相互作用によって結合した溶媒分子を伴う形で回転が進行することを示唆しているように思える。しかし、異なる温度での k_{diff} を同一粘度で比較すると、明確な温度依存性を示さず (Fig.12)、 k_{diff} は温度、粘度と共に圧力にも依存することが判る。

Table 2. Comparison of the activation energies (kJ mol^{-1}) for the activation-limited process, the diffusion-limited process, and the viscous flow of the solvent in the isomerization of DMNAB in GTA.

	Pressure/MPa			
	450	500	550	600
activation	51.5	52.0	52.3	52.8
diffusion	118	122	128	142
viscous flow	185	201	217	234

Table 3. Comparison of the activation energies (kJ mol^{-1}) for the activation-limited process, the diffusion-limited process, and the viscous flow of the solvent in the isomerization of DMBNA in TFB.

	Pressure/MPa			
	210	240	270	300
activation	56.6	56.7	56.8	57.0
diffusion	104	110	104	108
viscous flow	148	160	171	182

Fig.9. Arrhenius plots for the diffusion-limited rate constant for DMNAB in GTA.

Fig.10. Arrhenius plots for the diffusion-limited rate constant for DMBNA in TFB.

Fig.11. Viscosity dependence of the diffusion-limited rate constant at 298 K.

Fig.12. Comparison of the diffusion - limited rate constants for DMNAB and DMBNA in GTA.

4. おわりに

この研究に手を染めてから早や数年が過ぎたが、未だまとめて紹介するという段階には至っていない。しかし動力学的压力効果を研究する上で是非とも確認しておかなければならない事項に関する事なので、貴重な紙面を無駄にしているというお叱りを頂くことを承知で執筆をお引受した。活性化体積という概念に基づく“naive”な压力効果の解釈はしばしば批判的となっているが[19]、ここに紹介した結果から見る限り、ある程度の活性化エネルギーを必要とする反応を通常の溶媒中で行うのであれば何等問題ないと結論できるであろう。

一方、ここで得られた拡散律速速度定数 k_{diff} の意味についてはこれからの研究にまつしかない。いま言えることは一分子反応で(2)式が成立するのであるから、何等かの意味で反応は二段階機構で進行しているらしいということだけである。もしかするとそれは、住[20]が言うようにゆっくりとしたブラウン運動による分子構造の揺らぎと速い原子配置の変化であるかもしれない。

研究開始当初は、遅い熱反応を対象として粘度効果の測定することに意味があるのか深刻に悩み、また現在でも悩んでいるが、今のところ次のように考えて自分を納得させている。

遅い熱反応ではその活性化エネルギーを正確に測定できる。従って k_{diff} が活性化律速過程のポテンシャルエネルギーの山の高さとどのように関係するかを明かにするには遅い熱反応を測定対象とする必要

があるであろう。そのようなデータを他の方法で得られる情報と併せることによって化学反応における粘度効果についての理解が一層進むのではなかろうか。率直なご意見ご批判を賜れば幸いである。

謝 辞

この研究を進めるに当たって、京都工芸繊維大学の岡本氏、甲南大学の佐々木氏、京都大学の原氏、そして筑波大学の住氏から数々の有益な助言を頂いている。ここに記して心から感謝の意を表する。

参考文献

- [1] S. D. Hamann: *Physico-Chemical Effects of Pressure*, Butterworth, 1957.
- [2] W. J. le Noble: *Prog. Phys. Org. Chem.*, **5**, 207(1967), “Kinetics of Reaction Volumes in Solution.”
- [3] T. Asano, W. J. le Noble: *Chem. Rev.*, **78**, 407 (1978), “Activation and Reaction Volumes in Solution.”
- [4] R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble: *Chem. Rev.*, **89**, 549 (1989), “Activation and Reaction Volumes in Solution. 2.”
- [5] T. Asano, T. Okada: *J. Org. Chem.*, **51**, 4454 (1986), “Further Kinetic Evidence for the Competitive Rotational and Inversional *Z/E* Isomerization of Substituted Azobenzenes.”
- [6] T. Asano, T. Okada, W. G. Herkstroeter: *J. Org. Chem.*, **54**, 379 (1989), “Mechanism of Geometrical Isomerization about the Carbon-Nitrogen Double Bond.”
- [7] D.-M. Shin, D. G. Whitten: *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5206 (1988), “Solvent-Induced Mechanism Change in Charge-Transfer Molecules. Inversion versus Rotation Paths for the *Z* → *E* Isomerization of Donor-Acceptor Substituted Azobenzenes.”
- [8] H.-J. Hofmann, T. Asano, R. Cimiraglia, R. Bonaccorsi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 130 (1993), “Structure and Thermal *E/Z* Isomerization of Substituted 4-Phenylimino-5-pyrazolones and Hexafluoroacetone Anils.”
- [9] D. L. Hasha, T. Eguchi, J. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2290 (1982), “High-Pressure NMR Study of Dynamical Effects on Conformational Isomerization of Cyclohexane.”
- [10] M. Squillacote, R. S. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3244 (1975), “Spectroscopic Detection of the Twist-Boat Conformation of Cyclohexane. A Direct Measurement of the Free Energy Dif-

- ference between the Chair and the Twist-Boat.”
- [11] 主成分は2,4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタンであり、酸化防止剤として少量のフェノール誘導体を含む。
- [12] K. Cosstick, T. Asano, N. Ohno: High Pressure Research, **11**, 37(1992), “Pressure Effects on Thermal Isomerizations in Highly Viscous Media. The First Clear-Cut Example of viscosity-Induced Retardation of “Slow” Thermal Reactions.”
- [13] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano: *Organic Solvents*, 4th ed., John - wiley, 1986.
- [14] 例えば、エタノールとMPDの等温圧縮率はそれぞれ 1.15×10^{-6} (25 °C), 6.42×10^{-7} (20 °C) kPa^{-1} である。
- [15] K. Stephan, K. Lucas: *Viscosity of Dense Fluids*, Plenum, 1979.
- [16] 仮にエタノール中でもMPD中と同一粘度で速度定数が最大値に達するとすれば、その圧力は290 Kで約2.4 GPaと推定される。
- [17] R. M. Noyes: Prog. React. Kinet., **1**, 129 (1961), “Effects of Diffusion Rates on Chemical Kinetics.”
- [18] T. Asano, T. Okada: J. Phys. chem., **88**, 238 (1984), “New Simple Functions to Describe Kinetic and Thermodynamic Effects of Pressure. Application to Z/E Isomerization of 4-(Dimethylamino)-4'-nitroazobenzene and Other reactions.”
- [19] 例えば J. Troe: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 228(1991), “On the Application of Kramers' Theory to Elementary Chemical Reactions.”
- [20] H. Sumi: J. Phys. Chem., **95**, 3334 (1991), “Theory on Reaction Rates in Nonthermalized Steady States during Conformational Fluctuations in Viscous Solvents.”

〔1993年4月2日受理〕