効 π 電子雲の面積 (エントロピー因子) により支配される*8。ところで有効 π 電子雲の面積 (分子吸光係数) の対数と比誘導期の関係は表 1 に示すようにほぼ一定と見做すことができ、したがっ

*8 著者らは π 錯体の一種である π 水素結合に関する系統的かつ定量的研究においてこのことを確かめている¹¹⁾。また、2,6-ジアルキルフェノールをプロトン受容体とする水素結合研究から、水素結合はフェノール OH の O 上に起こらず、6 π 系のベンゼン核部分に起こることを確かめている。

て電荷移動型錯体 [A] の形成能はエネルギー支配、つまり 4-置基-2,6-キシレノールのイオン化電位に支配されるものと判断される。

(本研究は日本化学会第 18 年会 (1965 年 4 月, 関西大学) で発表した)

- 11) a) Z. Yoshida et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1467 (1965); **88**, 4019 (1966); b) *J. Org. Chem.*, **32**, 2803 (1967); c) *Spectrochim. Acta*, **24 A**, 893 (1968).

アゾカップリング反応における置換基効果*1,2

(昭和 44 年 9 月 4 日 受理)

橋田 洋二・淵上 寿雄・関口 自然・松井 弘次*3

オルトあるいはパラ置換ベンゼンジアゾニウム塩 (置換基: H, *o*-, *p*-CH₃, *o*-, *p*-C₂H₅, *o*-, *p*-*i*-C₃H₇, *p*-*t*-C₄H₉, *o*-*p*-Cl, *o*-, *p*-NO₂, *o*-, *p*-OCH₃) と R 酸 (2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸) とのカップリング反応速度を、いくつかの温度で測定し、これら反応の活性化パラメーターを求めた。

一連のオルトあるいはパラアルキル置換体において類似の値の速度定数が認められたが、一連のオルトあるいはパラ置換体において活性化パラメーターはそれぞれかなり変化し、そしてオルト位に置換基を持つジアゾニウム塩は、対応するパラアルキル置換体より活性化エネルギー、log A 値、ともに低い。これらの結果を溶媒および補償効果と関連させて考察した。一方、自由エネルギーの直線関係が適合しうる *p*-NO₂, *p*-OCH₃, *p*-Cl, *p*-CH₃, H などの置換基を持つベンゼンジアゾニウム塩の場合、活性化エネルギーと頻度因子間に補償効果は認められなかった。

1 緒 言

アジカップリング反応の置換基効果の研究としては、すでに、Zollinger¹⁾ が置換ベンゼンジアゾニウム塩とシェファー酸 (2-ナフトール-6-スルホン酸) の反応において、置換基と反応速度定数との間に Hammett 式が成立することを報告している。しかし、最近 Panchartek²⁾ および著者³⁾ らはアジカップリング反応が単なる Hammett 式ではなく、湯川-都野式によりよく適合することを認めている。このようにアジカップリング反応における置換基効果については、すでにいくつかの報告があるが、前報⁴⁾ において述べたようにジアゾ成分のオルト位に存在する置換基の効果などについては不明の点が少ない。そこでアジカップリング反応の置換基結果の研究の一環として、本報ではジアゾ成分のオルト、およびパラ位に存在する各種の置換基の反応速度におよぼす影響を、その活性化パラメーターと関連させて検討した結果を報告する。

2 結 果

ジアゾ成分の置換基としては、類似した極性効果を持ち、空間

容積の比較的大きく変化する一連のアルキル基 (メチル-, エチル-, *i*-プロピル-, *t*-ブチル基) と、空間容積の変化は比較的小なく、極性効果の大きく変化する水素-, メトキシル-, クロル-, ニトロ基などを選んだ。アゾ成分は前報⁴⁾ と同様、R 酸 (2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸) を用いたが、各温度における反応速度の測定結果を表 1, 2 に示した。

メチル基、および、ニトロ基を置換基とする場合について、Arrhenius プロットを行なった結果を図 1, 2 に示したが、反応

表 1 置換ベンゼンジアゾニウム塩と R 酸との反応速度定数 (イオン強度: 0.04)

実験	置換基	k [l/mol·min]				E [kcal/mol]	log A
		1℃	7℃	15℃	20℃		
1	H	9.71×10^4	1.60×10^5	2.79×10^5	$3.99 \times 10^{5a)}$	11.7	12.6
2	<i>p</i> -CH ₃	1.71	"	2.79×10^4	5.55×10^4	$8.11 \times 10^{4a)}$	13.1
3	<i>p</i> -C ₂ H ₅	1.85	"	2.86	"	5.01×10^4	11.5
4	<i>p</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	1.58	"	2.52	"	4.80	6.43
5	<i>p</i> - <i>t</i> -C ₄ H ₉	1.79	"	2.90	"	4.67	6.11
6	<i>o</i> -CH ₃	9.16×10^3	1.38	"	2.34	$2.98 \times 10^{4b)}$	9.8
7	<i>o</i> -C ₂ H ₅	1.11×10^4	1.74	"	2.74	3.37×10^4	9.3
8	<i>o</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	1.09	"	1.46	"	2.13	2.47

a) 文献 3) より。 b) 文献 4) より。

表 2 置換ベンゼンジアゾニウム塩と R 酸との反応速度定数 (イオン強度: 0.04)

実験	置換基	k [l/mol·min]			E [kcal/mol]	log A
		1℃	10℃	20℃		
9	<i>p</i> -OCH ₃	2.88×10^3	6.28×10^3	$1.49 \times 10^{3a)}$	13.5	12.5
10	<i>p</i> -Cl	4.73×10^5	9.96×10^5	$1.86 \times 10^{6a)}$	11.3	12.9
11	<i>p</i> -NO ₂	3.72×10^7	6.67×10^7	$1.32 \times 10^{8a)}$	10.6	14.2
12	<i>o</i> -NO ₂	8.13×10^3	1.56×10^4	$3.43 \times 10^{4b)}$	11.9	11.6
13	<i>o</i> -Cl	2.25×10^6	4.55×10^6	$9.59 \times 10^{6b)}$	12.0	14.1
14	<i>o</i> -NO ₂	8.49×10^6	1.84×10^7	$3.77 \times 10^{7b)}$	12.4	15.0

a) 文献 3) より。 b) 文献 4) より。

*1 この報文を「アゾ色素に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報), 橋田洋二, 関口自然, 松井弘次, 工化, **73**, 184 (1970)。

*3 Yōji HASHIDA, Toshio FUCHIGAMI, Shizen SEKIGUCHI, Kohji MATSUI 群馬大学工学部: 桐生市天神町一丁目。

1) H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1723 (1953)。

2) J. Panchartek, et. al., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 894 (1968)。

3) 橋田, 松井ら, 工化, **72**, 100 (1969)。

4) 橋田, 松井ら, 工化, **73**, 184 (1970)。

図 1 $\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3 + \text{R 酸}$ の Arrhenius プロット
 —○—: *p*-置換体, —●—: *o*-置換体 * k の単位は $[\text{l/mol}\cdot\text{sec}]$

図 2 $\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2 + \text{R 酸}$ の Arrhenius プロット
 —○—: *p*-置換体, —●—: *o*-置換体 * k の単位は $[\text{l/mol}\cdot\text{sec}]$

速度定数の温度依存性より、常法により各置換基の場合の活性化エネルギー E 、および頻度因子 ($\log A$) を求め表 1, 2 に併記した。

なお、*t*-ブチル基をオルト置換基とする場合、アミンの円滑なジアゾ化が行なわれず、反応速度測定ができなかった。

3 考 察

表から明らかなように、例えば一連のアルキル基を置換基とする場合など速度定数の相違は著しくなく、したがって求められた速度定数、活性化エネルギー、あるいは頻度因子のわずかな相違をもとに細かい議論を進めることは困難で、ここでは比較的明瞭な差異のみられるものに限って考察の対象とした。

3.1 アルキル置換基の影響

表 1 からみられるようにアルキル基を置換基とする場合、いずれも速度定数は非置換体 (実験 1) に比し小さく、これはアゾカップリング反応の反応定数が正であることから当然であるが、パラ位のアルキル基がメチルからエチル、*i*-プロピル、*t*-ブチル基へと、その炭素数、 α -炭素の側鎖数、その空間容積などが種々変わってもそれぞれの速度定数には大差なく、この意味でパラ位

のアルキル基における上記の要素は反応速度に大きな影響を与えないことがわかる。

いま、前報³⁾で本反応の付加的共鳴寄与に関する反応定数 (r : 0.263) を求めたので、この値を用いて各 *p*-アルキル基の置換基定数 ($\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)$) を算出し、 σ および σ^+ 値とともに表 3 にあげた。

表 3 アルキル基の置換基定数

置 換 基	σ a)	σ^+ b)	$\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)$
<i>p</i> -CH ₃	-0.170	-0.306	-0.206
<i>p</i> -C ₂ H ₅	-0.151	-0.291	-0.188
<i>p</i> - <i>i</i> -C ₃ H ₇	-0.151	-0.276	-0.184
<i>p</i> - <i>t</i> -C ₄ H ₉	-0.197	-0.250	-0.211

a) D. H. McDaniel, *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).

b) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 4979 (1958).

これより明らかなように、*p*-アルキル置換体の反応速度は置換基の σ 値と平行関係にはなく、また σ^+ 値とも一層かけはなれるが、最も適合すると予想された $\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)$ 値とも、大略的には図 3 に示すように直線関係にあるが、微細な点にわたっては一致しない。一方、*o*-アルキル置換体の場合は、いずれのアルキル置換体でも対応した *p*-置換体に比べて速度定数は小さく、また各置換体間の速度差も僅少で、アルキル基の構造や空間容積の速度定数におよぼす影響は、*o*-置換体においても大きくないことがわかる。*p*-置換体相互について比較してみると、頻度因子はアルキル基の空間容積の増大に伴い減少の傾向を持ち、同時に活性化エネルギーも同様の傾向を示す。同様のことは *o*-置換体の場合にもみられるが、各アルキル基間の差は *p*-置換体の場合に比べて著しい。このように *p*-あるいは *o*-アルキル基の種類により、その速度定数を支配する活性化パラメータはかなり変動し、特に *o*-置換体の場合にその差異は著しい。にもかかわらず、速度定数があまり変化しないのは、図 4 に示したように活性化エネルギーと頻度因子の間に補償効果⁵⁾ が働くからに他ならない。

図 3 $\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X} + \text{R 酸}$ の Hammett プロット (文献 3 より)
 * k の単位は $[\text{l/mol}\cdot\text{min}]$

前述したようにアルキル置換体の場合の速度定数は、*p*-置換体が *o*-置換体より大であるが、表 1 にみられるように活性化エネルギーはいずれの場合も *p*-置換体に比べて *o*-置換体の方が小さい。

すなわちアルキルベンゼンジアゾニウム塩のカップリング反応では、活性化エネルギーからみれば、*o*-置換体の方が有利である

5) J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 20, 1202 (1955).

図4 アルキル置換体の場合の E と $\log A$ の関係

ことになる。一方、頻度因子はいずれのアルキル基も p -置換体の方が o -置換体より大で、結局 p -置換体の速度定数が大きいのは、専ら頻度因子が大きいためとみられる。

つぎに、 o -アルキル置換体の場合、アルキル基の容積増大に伴って活性化エネルギーおよび頻度因子が減少することについて考察しよう。

すでに知られているように⁶⁾、本反応はジアゾニウムカチオンとナフトレートアニオンとの反応である。このようなイオン間の反応を極性の高い水中でおこなうのであるから、始原系、遷移状態、いずれも溶媒和が関与しているに相違ない。したがって、 p -置換体に比べ o -置換体の方により位置障害があるとすれば、それは単にその置換体と反応中心間の位置障害というより、むしろ極性の反応中心に溶媒和した溶媒分子も含めての位置障害が問題になろうとおもわれる。ここで始原系であるジアゾニウムカチオンの安定性を考えてみよう。 o -置換体の場合、溶媒和によりその空間容積を増し、同じように溶媒和をされても位置障害の少ない p -置換体に比べて位置障害が大きく、したがって o -置換ジアゾニウムイオンのエネルギー含量は、 p -置換体のそれより高いと推定される。つぎに遷移状態の安定性を考えてみよう。カップリング反応の中間体として、(A) に示すような電氣的に中性な構造が考えられている⁶⁾。したがって遷移状態もほぼこれと類似の構造をとるものと考えられる。すなわち始原系に比して電荷は一部消滅、あるいは分散され、溶媒和はジアゾニウム塩の場合より少なく、したがって o -置換体、 p -置換体、の溶媒和によるエネルギー含量の差は、始原系に比べてより少ないであろう。したがって o -置換体の方が対応した p -置換体に比べて少ない活性化エネルギーで遷移状態に到達できるものと推定される。このように考えれば、活性化エネルギーはアルキル基の空間容積の増大に伴い減少するものと予想され、この点実験事実と一致する。

なお、 o -置換体の頻度因子が小さく、その程度がアルキル基の空間容積の増大に伴って著しくなることは、一般の o -置換体における反応の頻度因子が小であることと同様な内容を持つものと考えられる。

3.2 極性置換基の影響

前報³⁾で H 、 p - OCH_3 、 p - CH_3 、 p - Cl 、 p - NO_2 (実験 1, 2, 9, 10, 11) などの置換基を持つ置換ベンゼンジアゾニウム塩と R 酸とのカップリング反応では、湯川-都野式が適合し、図 3 に示したように、自由エネルギーの直線関係が成立することを報告したが、これらの置換基を有する場合の活性化パラメータをみると、例えば p -ニトロベンゼンジアゾニウム塩 (実験 11) はベンゼンジアゾニウム塩 (実験 1) に比し活性化エネルギーは小さく、頻度因子が大きいため速度定数が大きくなっており、活性化エネルギー項と頻度因子項が相乗的に働いていることがわかる。また頻度因子は p -置換体の場合、10.4 (実験 5) ~ 14.2 (実験 11) と変化し、これらの値は通常の反応の頻度因子 10 に比べて若干大きい。一般の異付号イオン間の反応の $\log A$ に比べてはるかに小さい⁷⁾。表からみられるように、極性効果の変動する置換基の場合 o - および p -置換体を比較すると、前述した一連のアルキル置換体にみられるような規則性は認められず、電子供与性のメトキシ基の場合はアルキル基の場合と同様に o -置換体の方が活性化エネルギーは小さいが、ニトロ基や塩素の場合はこれと逆に o -置換体の方が大きい。

今試みに、アルキル置換体の場合と同様、活性化エネルギーと頻度因子との関係を図 5 に示したが、アルキル置換体にみられたような直線関係は認められない。アルキル基の場合活性化エネルギーと頻度因子間に直線関係が認められるのは、アルキル基の反応基に対する影響の主要な因子がさきにも述べたように、その空間容積と溶媒和であると考えられるのに反し、極性効果の大きく変動する置換基間においては、置換基がオルトあるいはパラ位といずれも反応点と共役の位置にあることから、各置換基間の付加的共鳴や、溶媒和の程度の相違、またとくに o -置換体の場合は溶媒和の相違はもちろんのこと、置換基と反応点との接近による相互作用の変化が複雑で、アルキル基の場合のような簡単な規則性が認められないものと考えられる。

図5 E と $\log A$ の関係

置換基と反応点が接近することによって発生する種々の因子を総称して近接効果と名付けよう。この近接効果を抽出するため、おのおのの置換基について $E_o - E_p$ (それぞれ o - および p -置換体の活性化エネルギー) を $\log A_o - \log A_p$ (それぞれ o - および p -置換体の頻度因子) に対してプロットしてみると、図 6 にみられるように、一連のアルキル基はもとより、極性置換基において

6) H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry", Interscience Pub. Inc., New York (1961) p. 221.

7) K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", 2nd ed, McGraw-Hill Book Co., New York (1965) p. 211.

図 6 E と $\log A$ の関係

も、少なくとも図 5 に比べて規則性が得られる。このことはオルト置換基の種類によらず、その近接効果に含まれる主要な相互作用は、置換基の種類によって異なることを示している。

以上、オルトおよびパラ位の置換基の影響を活性化パラメータと関連させて考えてきたが、ここでは置換基の種類、あるいはその導入位置による反応機構の相違は考慮に入れなかった。しかしアゾカップリング反応では、特にオルト位に置換基を持つ場合、反応機構が変動する可能性もあり、この点に関しては現在検討中である。

- 8) A. Albert, E. P. Serjeant (松浦貞郎訳), “イオン定数”, 丸善 (1963) p. 15.

4 実 験

4.1 R 酸 (2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸) のイオン化定数

R 酸の水酸基のイオン化定数は Albert ら⁸⁾の方法にしたがい、イオン強度 0.04 で電位滴定法で求めたが結果はつぎのとおりである。

温度 (°C)	pK_{OH}^H	温度 (°C)	pK_{OH}
20	9.98	7	9.99
15	9.89	1	10.06
10	9.94		

4.2 アミン類

使用したアミン類は、市販品あるいは文献記載の方法により合成したものを精製し、固体物質については融点および薄層クロマトグラフィー、液体物質についてはガスクロマトグラフィーで単一物質からなることを確認した後使用した。

4.3 色素類

精製したアミンと R 酸から常法により色素を合成し、水よりろ紙クロマトグラフィーの結果が単一スポットを与えるまで再結晶を行ない、チタン分析により、含量を測定後、検量線作製に用いた。

4.4 反応速度の測定

前報⁴⁾と同様な方法によった。

(1969 年 3 月, 日本化学会第 22 年会一部発表)

マレイン酸ジエチルより 2-ピロリドンの合成およびそのさいの水素化触媒の挙動

(昭和 44 年 6 月 27 日 受理)

松田 住雄・松田 治和・水上 嘉久^{*1}

マレイン酸ジエチル、アンモニアおよび水素より水素添加触媒 (ラネーニッケル, ラネーコバルトおよび安定化ニッケル) の存在下で、2-ピロリドンを合成する方法について検討し、アンモニア添加量、反応温度、水素初圧、反応時間、触媒量および触媒種類等の反応条件が、2-ピロリドンの収率および選択率におよぼす影響を調べ、同時にその生成物の分布より水素、エタノールおよびアンモニアの触媒への影響を検討した。その結果、2-ピロリドンの収率はラネーニッケルの場合最高となり、選択率は安定化ニッケルが優れていた。

ラネーニッケルについては、触媒への水素エタノールおよびアンモニアの競争的吸着が生成物の分布に密接に影響し、触媒作用機構について若干の検討を試みた。

1 緒 言

無水マレイン酸およびコハク酸誘導体より、水素添加触媒の存在下で 2-ピロリドンを合成する方法は、すでにおこなわれている¹⁻⁶⁾。いずれの方法においても、その合成のさいに反応に影響

をおよぼすと考えられるアンモニア添加量、反応温度、水素初圧、反応時間、触媒量および触媒種類の影響については部分的に調べられているが、詳細は報告されていないようであり、これら反応条件と触媒活性との関連については報告がない。

*1 Sumio MATSUDA, Haruo MATSUDA, Yoshihisa MIZUKAMI 大阪大学工学部石油化学教室: 吹田市山田上上.

- 1) H. P. Liao, Baltimore, W. B. Tuemmler, U. S. P., 3092638, *Chem. Abst.*, 59, 11433 a (1963).
- 2) R. E. Lidov, G. Neck, U. S. P., 3109005, *Chem. Abst.*, 60, 2901 b (1964).

- 3) H. P. Liano, U. S. P., 3080377, *Chem. Abst.*, 59, 6367 g (1963).
- 4) W. Himmel, Nikolaus, Fr. P., 338138, *Chem. Abst.* 60, 7999 c (1964).
- 5) W. Himmel, N. U. Kutepow, Fr. P., 1338676, *Chem. Abst.* 60, 5462 h (1964).
- 6) A. P. Dunlop, E. Sherman, J. W. Madden, U. S. P., 115500, *Chem. Abst.*, 60, 6872 e (1964).