(昭和 39 年 9 月 28 日受理)

オルト効果 (第 3 報)

置換アニリン類の解離におけるオルト効果

北 条 卓*

Ortho Effect. III.

Ortho Effect in the Ionization of Substituted Anilinium Ions.

Masaru Hojo*

In order to elucidate the nature of the ortho effect in the ionization of substituted anilinium ions, microscopic dissociation constants of 2-substituted (OCH_3 , CH_3 , H , Cl , Br) 5-carboxy anilines were determined in water at 25°C . As was mentioned in Part II, three substituent effects on the ortho effect were established; those involved in the initial state, those in the ionization step, and those in the final state of the equilibrium. From those values, it was deduced that in the ionization of anilinium ions, the direct field effect in the initial step would be the main cause for the ortho effect in this equilibrium, the steric inhibition of resonance in the final state also contributing as a minor factor.

I. 緒 言

第 2 報では種々の置換安息香酸類の解離におけるオルト効果を、その原系および生成系におけるオルト効果に分離し、考察した。本報では、オルト置換アニリン類の解離におけるオルト効果について前報と同様の方法で研究を行なったので、その結果について報告する。

アニリン類も、安息香酸類と同様に、アミノ基のオルト位置に置換基を導入することによって、その置換基の種類に関せず酸強度のいちじるしく増大することが知られている。しかし安息香酸類の場合に比べればそのデータははるかに少なく、また、その強酸的オルト効果の理由についても、まだ一定した解釈すら見出されていない状態である。

アニリン類の解離はつぎの諸点で安息香酸類の解離と

いちじるしく異なり、この点でアニリン類についてのオルト効果の研究は非常に興味あるものと思われる。i) 平衡の前後において荷電数が変わらぬため、溶媒の極性の変化の影響を受けにくい。ii) 原系における NH_3^+ 基は大きな集中陽電荷を有し、電荷が分散された CO_2^- 基とはかなり異なった挙動が期待される。iii) 生成系の NH_2 基は CO_2H や CO_2^- 基に比べて強い共役効果を示し、したがって共鳴禁止の影響は大きく現われると予想される。このように考えると、アニリン類の解離におけるオルト効果を前報と同様にその原系と生成系におけるオルト効果に分離してみた場合、たとえ見かけの強酸的オルト効果は安息香酸類の場合と同じであっても、でてくる結果はかなり違ったものになると思われる。

このほか、前報の表 1 に記したように、アニリン類の解離では、その 2-位置に一定の置換基を入れ、4-または 5-位置の置換基を変えた場合に、ハメット則の ρ 値がオルト非置換体の場合の ρ と比べてどの程度変わるかについても、まだ報告がないようである。また、共役の大

* 京都大学工学合成化学教室(京都市左京区吉田本町)
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of
Engineering, Kyoto University (Yoshida, Kyoto,
Japan)

きい NH_2 や集中陽電荷を持った NH_3^+ 基と種々の置換基が隣接したときの置換基効果の加成性からの“ずれ”すなわち cumulative ortho effect (以下 C.O.E. と略す) の値についても知られていない。

以上のような理由で種々の 5-カルボキシ-2-置換アニリン類の水中、25°C での解離定数の測定を行なった。なお、オルト置換基としては、第1報に述べた理由で、 OCH_3 , CH_3 , H , Cl , Br , NO_2 を選んだ。

II. 結 果

2-置換-5-カルボキシアニリン類の解離は次式の中の四つの平衡, K_1, K_2, K_3 および K_4 からなりたっている ($\text{X}=\text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$)。

〔1〕式で置換基の上に記した記号一および＝は、これらの置換基が普通の状態(両オルト位置がHである場合)から変形した状態にあることを意味するものとする。ここで変形とは、置換基自身のねじれ、曲がりのほかに、この変形に伴う置換基上の電荷分布の変化、および溶媒和状態の変化をも含んでいる。

さて〔1〕式の解離では次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[2][\text{H}^+]}{[1]}, & K_2 &= \frac{[4][\text{H}^+]}{[2]} \\ K_3 &= \frac{[3][\text{H}^+]}{[1]}, & K_4 &= \frac{[4][\text{H}^+]}{[3]} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots [2]$$

ゆえに

$$\frac{K_1}{K_3} = \frac{K_4}{K_2} = \frac{[2]}{[3]} \dots\dots\dots [3]$$

そして実測される一次解離定数 $\bar{K}_{1st}$ および二次解離定数 $\bar{K}_{2nd}$ は

$$\bar{K}_{1st} = \frac{[\text{H}^+]\{[2]+[3]\}}{[1]} = K_1 + K_3 \dots\dots\dots [4]$$

$$1/\bar{K}_{2nd} = \frac{[2]+[3]}{[4][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_4} \dots\dots\dots [5]$$

全解離定数 $\bar{K}$ は

$$\bar{K} = \frac{[4][\text{H}^+]^2}{[1]} = \bar{K}_{1st} \cdot \bar{K}_{2nd} \dots\dots\dots [6]$$

なお〔2〕式から

$$\begin{aligned} [1]:[2]:[3]:[4] \\ = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} : \frac{[\text{H}^+]}{K_2} : \frac{[\text{H}^+]}{K_4} : 1 \dots\dots [7] \end{aligned}$$

したがって溶液の水素イオン濃度を変えても、〔2〕:〔3〕

表 1 2-置換-5-カルボキシアニリン類の一次および二次解離定数 (水中, 25°C)

2-置換基	$\bar{K}_{1st}$	$\bar{K}_{2nd}$	$p\bar{K}_{1st}$	$p\bar{K}_{2nd}$
OCH_3	5.52×10^{-4}	2.49×10^{-5}	3.26	4.60
CH_3	3.89×10^{-4}	2.37×10^{-5}	3.41	4.63
H	4.80×10^{-4}	1.70×10^{-5}	3.32	4.77
Cl	8.53×10^{-5}	1.71×10^{-4}	2.07	3.77
Br	1.00×10^{-2}	2.22×10^{-4}	2.00	3.65

の比は一定である。すなわち、 $[\text{H}^+]$ を変えた場合には三成分系として、〔1〕:〔2〕+〔3〕:〔4〕の濃度比のみが変化する。

〔1〕 $\bar{K}_{1st}$ および $\bar{K}_{2nd}$ の測定は第1報と同じ方法で行なった。その結果を表1に記す。なお〔1〕式の $\text{X}=\text{NO}_2$ の場合は溶解度が小さすぎ、この方法では測定できなかった。

実測の $\bar{K}_{1st}$ および $\bar{K}_{2nd}$ の値から K_1 ,

K_2, K_3, K_4 の各値を求めるには、これらの値の少なくともどれか一つが既知でなければならぬ。化合物 (9) (10) は $\text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$, Y は種々の置換基) の解離がハメット則に従うかどうかはまだ報告がないが、他の諸例 (第1報表1) についてよく成立すること、また第3報に述べる理由から、(9) でもハメット則が成立すると考えられる。もし成立するとすれば、幸いにも $\sigma_m\text{-CO}_2\text{H}=0$ (第1報参照) であるから、 K_4 は 0-X-アニリンの解離定数に等しことになる。これを基にして残りの K_1, K_2, K_3 は〔3〕および〔4〕式から計算した。これらの値を表2にまとめて記した。なおこれらの値を確かめるため、2-X-5-カルボキシアニリン類のメチルエス

表 2 2-置換-5-カルボキシアニリン類の四つの解離定数およびそのメチルエステルの解離定数 (水中, 25°C, 誤差 $\pm 0.03 pK_a$)

2-置換基	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	メチルエステルの pK_a
OCH_3	3.97	3.89	3.35	4.51	3.78
CH_3	3.79	4.25	3.65	4.39	3.52
H	3.85	4.23	3.47	4.62	3.56
Cl	2.11	3.73	3.13	2.70	1.91
Br	2.03	3.62	3.11	2.54	1.83

テル (9, $Y=CO_2CH_3$) の pK_a を測定し, (9) の解離が, $Y=CO_2^{\ominus}, CO_2CH_3, CO_2H$ の場合によくハメット則に適合することを確かめた。なお以上の計算では, 第2報に記した理由で, $\sigma_{m-NH_2} = -0.03$, $\sigma_{m-NH_3^{\oplus}} = 0.73$, $\sigma_{m-CO_2^{\ominus}} = 0.00$, $\sigma_{m-CO_2H} = 0.28$ を採用した。

III. 実 験

各化合物はすべて文献処法によって合成し, 再結晶によって十分精製したものを用いた。これらの融点およびその文献値を 表 3 にまとめて記す。

表 3 2-置換-5-カルボキシアニリン類およびそのメチルエステルの融点

2-置換基	5- CO_2H		5- CO_2CH_3	
	実測値	文献値	実測値	文献値
OCH_3	206°C	204°C ¹⁾	85°C	85~86°C ¹⁾
CH_3	164.5°C	164°C ²⁾	115.5°C	(a)
H	173.5°C	174°C ³⁾	53°C	52°C ³⁾
Cl	212°C	212°C ⁴⁾	84°C	(b)
Br	225.5°C	226°C ⁵⁾	116°C	(c)

元素分析値 (カッコ内は理論値)

(a) C%=65.31(65.44); H%=6.66(6.71); N%=8.57(8.48)

(b) C%=51.52(51.76); H%=4.31(4.34); N%=7.51(7.55)

(c) C%=41.77(41.76); H%=3.60(3.50); N%=6.08(6.09)

解離定数の測定にはすべて第2報と同じ方法を用いた。

IV. 考 察

第2報で述べたと同様に, $\sigma_{m-NH_3^{\oplus}}$ および σ_{m-NH_2} , σ_{p-X} 安息香酸類の解離 ρ の (1.00) を用いると, [1] 式の K_5 および K_6 が計算できる。 K_5 および K_6 は隣接置換基間に全く相互作用がないと考えた場合の仮想的な分子 (5) および (6) の解離定数である。したがって $\log K_5 - \log K_6$ および $\log K_2 - \log K_6$ はそれぞれ (3- $NH_3^{\oplus}$ -4-X) および (3- NH_2 -4-X) の C.O.E. である。各置換基の場合についてこの値を計算し, 表 4 にまとめて記した。

表 4 累積オルト効果 (C.O.E)

X	OCH_3	CH_3	H	Cl	Br
3- $NH_3^{\oplus}$ -4-X	0.388	-0.010	0	0.113	0.128
3- NH_2 -4-X	0.608	0.150	0	0.273	0.378

やはり第2報で述べたように, $\log(K_7/K_5)$, $\log(K_1/K_4)$, $\log(K_9/K_{10})$ に $1/(\sigma_{m-CO_2^{\ominus}} - \sigma_{m-CO_2H})$ を掛けた値は, 三つの変形 $(NH_3^{\oplus} \cdot X) \xrightarrow{①} (\overline{NH_3^{\oplus}} \cdot \overline{X}) \xrightarrow{②} (\overline{NH_2} \cdot \overline{X}) \xrightarrow{③} (NH_2 \cdot X)$ を順次行なった場合の各段階の ρ 値をハメット則の ρ 値と同じ尺度で表わした値とな

っている。さてこのようにして計算した各段階における ρ 値の間の関係を, 理解し易いように, 図 1 に示した。

図 1 アニリン類の解離における変形の置換基効果

図 2 安息香酸類の解離における変形の置換基効果

横軸は任意の尺度にとり、縦軸は各線の傾斜が実際の ρ 値と一致するような尺度にとった。たとえば、 $X=H$ の場合、原系および生成系における変形は全くないから、第一段階および第三段階は傾斜が0の直線であり、第二段階はメタおよびパラ置換アニリン類の水中での解離の ρ 値 (2.77) と等しい傾斜の直線となっている。なお、比較のために、前報の安息香酸類についての値を、図 2 に、同じ尺度で記した。

両者を比較して明らかなように、アニリン類では安息香酸類の場合に比べて、原系および生成系での ρ が X の種類によってかなり大きく変わり、しかもいずれもかなり大きな負の値である。また、安息香酸類の場合には、反応基のオルト位置に置換基を導入すると第二段階の ρ は常にこれよりも高い値となったが、アニリン類では逆にオルト非置換体よりも低い値となっている。また図 1 では ρ 自身がかなり大きい値であるために一寸見分けにくい、第二段階においてもやはり、 X の種類によって ρ は 0.8 程度も変わり、安息香酸類での値 (0~0.1) に比べると非常に大きい。

図 1 と図 2 の間にみられる大きな差異は、安息香酸類の解離におけるオルト効果とアニリン類の解離におけるオルト効果の間の大きな差異を明瞭に示すものと思われる、予期した通りの結果が得られたわけである。

さてこのような大きな差異の現われる理由であるが、これには二つの問題があると思われる。一つは $(3-LH_3\oplus-4-X)$ および $(3-NH_2-4-X)$ の C.O.E. の値である。第 2 報で述べたようにこの値に一定数を掛けるとそれぞれ原系および生成系における変形に対応する ρ の値 (図 1 の第一段階および第三段階の ρ) が得られるし、第二段階の ρ はオルト非置換体の解離の ρ に第三段階と第一段階の ρ の差を加えれば求まるからである。もう一つの問題は、少なくとも第 2 報表 1 の 1 から 7 までの反応を見ていると、オルト置換基との間に大きな相互作用があるはずのサリチル酸や *o*-ニトロフェノール類の解離でもその ρ は *o*-非置換体の ρ とほとんど変わらないことから考えて、原形での変形と生成系での変形の間に、すなわち両者の変形の ρ の間に、何かの釣合いがあつて、その差を一定にするような働らきがあるように思えるのであるが、本報のアニリン類のデータを見ると必らずしもそうではなく、これまで解離の ρ がほぼ一定であった (第 2 報表 1, 1~7) のは原系や生成系での ρ が共に小さいためにその差も小さくなるといういわば偶然的なものであったことがわかるのである。アニリン類の解離では、オルト置換基 X の種類によって ρ が 0.8 程度も変わり (第 2 報, 表 1 反応 7), これはもはや、一定の ρ と

はいい得ぬからである。このように考えるとこの第二の問題も、一般の置換基 $(3-X-4-Y)$ による C.O.E. は小さい値である (第 1 報) のにどうして $(3-NH_3\oplus-4-X)$ や $(3-NH_2-4-X)$ の C.O.E. は大きな値になるのかという問題につながってくる。

まず $(3-NH_3\oplus-4-X)$ の C.O.E. が大きな正の値になるのは、 $NH_3\oplus$ 基が大きな集中陽電荷を持っていることと、第 1 報で述べたように、この場合の隣接相互作用の主原因が直接場効果であることを考えると容易に説明しうる。 $(3-NH_2-4-X)$ の C.O.E. がやはり大きな正の値となるのは恐らく共鳴禁止によるものと思われる。 NH_2 基の σ 値は共鳴禁止によって大 (負で絶対値が小) となるから、C.O.E. は正となるはずである。いまここで考えているのは *m*- NH_2 基であるから、*m*- NH_2 基に共鳴禁止を用いるのは不適当とも思われる。しかし窒素はもとも炭素より電気陰性度の高い原子であるのに σ_{m-NH_2} が負の値であるのは、共鳴効果によって、*m*- NH_2 基でもかなりの電子をベンゼン環へ送り込んでいると考えれば、これに対する共鳴禁止はおこっても当然と思われる。これに関連して Price ら²⁾ は 85% エタノール水中での置換安息香酸エチルの加水分解速度を測定し、この時に $(3-NH_2-4-CH_3)$ の C.O.E. を求めているが、その値はやはり +0.17 という大きな値であつて、本報での測定値 +0.15 とほぼ一致する。なお、このような 3, 4-ジ置換基における C.O.E. が反応の種類や溶媒変化に無関係の値であることは第 1 報においてくわしく考察を行なった。

さてこのようにアニリン類のオルト効果には、原系における直接場効果と生成系における共鳴禁止の両者が関係することがわかったのであるが、緒言にも述べたように、アニリン類はオルト置換基の導入によって酸強度が増大する。直接場効果は強酸効果を、共鳴禁止は弱酸効果を有することから考えると、アニリン類の解離では、原系の直接効果の方が、共鳴禁止よりも優勢に働らいていることがわかる。一方図 2 を見ると原系よりも生成系の方が ρ の絶対値は大きい。これは直接場効果はたとえ効果自身は大きくとも置換基効果は受けにくく、一方共鳴禁止はその効果は小さくとも置換基効果は大きく現われることを示すのであつて、その性質から考えても当然と思われるし、また第 2 報で述べた置換安息香酸類の場合の C.O.E. が小さな値であることも、これとよく一致する。この事実は逆に、安息香酸の解離において原系での変形が小さいのは共鳴禁止が非常に小さいためであるということを支持する事実としても用いられるように思われる。もし若干でも共鳴禁止が働らいているとすれば、

かなりの大きさで、原形での ρ 値に現われてくるはずだからである。

なお本研究において多大の御援助を頂いた吉田善一教授、鶴田禎二教授、ならびに山田信一氏に厚くお礼を申し上げます。

文 献

1) K. Auwers, *Ber.* **30** 1477 (1897)

- 2) C.C. Price, D.C. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5838 (1951)
- 3) A. Faust, *Ann.* **160** 61 (1871)
- 4) H. Hübner, R. Biedermann, *Ann.* **147** 258 (1868)
- 5) H. Hübner, *Ann.* **222** 179 (1883)
- 6) R. Adams, F.L. Cohen, O.W. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1095 (1927)

「報文執筆に当って特に注意して頂きたいこと」

報文執筆に当っては本会の報文投稿規定をよく読んで頂きたい。

特に下記の点には十分注意されたい。

1. 印刷物として未発表（内外誌を問わず）であること。
2. 有機合成化学，有機合成化学工業およびそれらに関連する化学ないし技術に関する研究であること。
3. 独創的な内容，価値ある結論または新しい事実を含んでいること。
4. 論理，数式，実験記述および図表などに誤りがないこと。
5. 簡潔明瞭でありかつ機械的に分割されていないものであること。（機械的分割とはたとえば研究の対象，方法など大部分が共通の内容を別個の論文とすることである）。
6. 報文は総説のような緒言を省き，冗長にしないこと。
7. 和文要旨は得られた新しい知見だけを簡潔明瞭に表わしたものであること。
8. 本文と実験，図表の記述などが重複してないこと。

以 上