

分子間相互作用から眺めた 化学反応の速度と平衡



近藤 泰彦*

1. はじめに

化学反応によって目的物質の合成を試みる時、乗り越えなければならない障壁が少なくとも二つ存在する。第一は平衡（熱力学）の壁であり、自由エネルギーが減少する方向でない限り反応は自発的に進行出来ないからである。第二は反応速度の壁であり、たとえ熱力学的に可能な反応であっても、人間の生活時間内に完結しない限りその反応は有効な反応として利用できないことによる。

化学の黎明期から反応速度定数と平衡定数との間にはいくつかの類似性が経験的事実として指摘されて居り、それらは経験的方法として反応の解析に利用される一方、その適用限界についても最新の研究手段を駆使して議論されてきた。

本稿では我々の結果を中心に、従来とは異なる方向からこれらの問題を論じてみたい。

2. アニオンの溶媒和について¹

水は最大の能力を持つと同時に最も広範囲に使われる溶媒である。そして、化学の概念の進展も水溶液中の化学変化の研究を通じて培われたと言っても過言ではない。化学の最も基本的な概念の一つに“強酸と弱酸”の定義がある。即ち、強酸は水溶液中で完全解離出来るのに対し、弱酸は部分的にしか解離出来ず、その程度は解離定数で与えられると言うものである。

この定義を拡張すれば、強酸の共役塩基アニオン（塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなど）の反応性と弱酸の共役塩基アニオン

（カルボン酸イオン、フェノレートイオンなど）の反応性との間には明確な相違が存在しなければならないはずであるが、この推論は一般性を持たない。それ故、従来の概念に固執し続けると概念上の矛盾に陥ることになる。

我々はアセトニトリル-メタノール混合溶媒中で溶解熱を測定することにより、単独イオンの移行に伴うエンタルピー変化の算出とその構成成分への分割、定量化を続けている。アセトニトリルからメタノールへの移行に伴うエンタルピー変化は物理的相互作用に起因するエンタルピー変化、 $\Delta H_{t, \text{PHYS}}^{\text{AN} \rightarrow \text{MeOH}}$ と特異的相互作用（アニオンとメタノールとの水素結合）に起因するエンタルピー変化、 $\Delta H_{t, \text{SI}}^{\text{AN} \rightarrow \text{MeOH}}$ とに分割できる。

((1)式)

$$\Delta H_t^{\text{AN} \rightarrow \text{MeOH}} = \Delta H_{t, \text{PHYS}}^{\text{AN} \rightarrow \text{MeOH}} + \Delta H_{t, \text{SI}}^{\text{AN} \rightarrow \text{MeOH}} \dots \dots (1)$$

これら二種類のエンタルピーを二次元空間で表現すると図1が得られる。即ち、この様な方

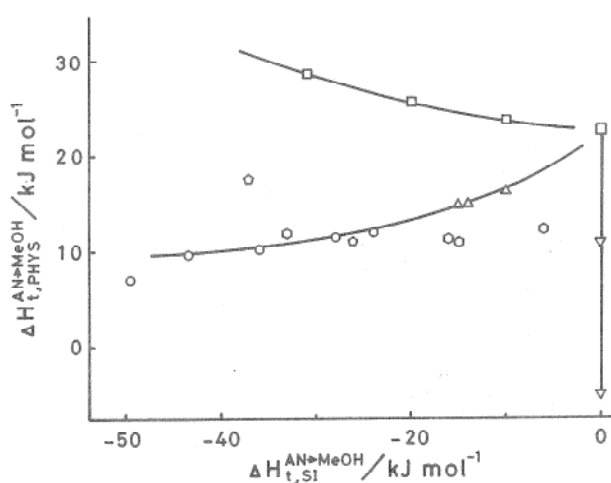


図1 移行エンタルピーに基づいたアニオンの分類
□: 強酸の共役アニオン, ○: カルボン酸の共役アニオン, ○: フェノール誘導体の共役アニオン, △: ベンゼンスルホン酸誘導体の共役アニオン

*近藤泰彦(Yasuhiko KONDO), 大阪大学工学部, プロセス工学専攻, 助教授, 工学博士, 溶液反応論

法を用いるならば、強酸、弱酸の区別なく広範囲のアニオンの性質を“共通の土俵の上で”比較できることになるから、概念的矛盾に対し一つの“Break through”をもたらしたと言えるであろう。

3. プレンステッド則について²

プレンステッド則とは、一般酸（または塩基）触媒反応の速度定数、kaと触媒として使用された酸（または塩基）の解離定数、Kdとの間に(2)式の関係が成立すると言う経験則である。

$$\log ka = \alpha \log Kd + \text{const.} \quad \dots\dots(2)$$

そして、係数、 α は遷移状態の性質を反映する指数（遷移状態指数）であると考えられている。

アミンの四級化反応（メンシュトキン反応）では原系は中性物質であるのに対し、生成系は第四級アンモニウム塩であるから、遷移状態はその中間の性質、即ち比較的大きな双極子能率を持つ状態と予想される。アセトニトリル-メタノール混合溶媒中で、①活性化エンタルピー、 ΔH^\ddagger を測定し、その溶媒効果、 $\delta \Delta H^\ddagger$ を算出する、②反応物および反応生成物の溶解熱を測定し、反応熱に及ぼす溶媒効果、 $\delta \Delta H^\circ$ を算出する。これらのエンタルピー間の相関関係を調べると図2の○の様になり、(2)式から予

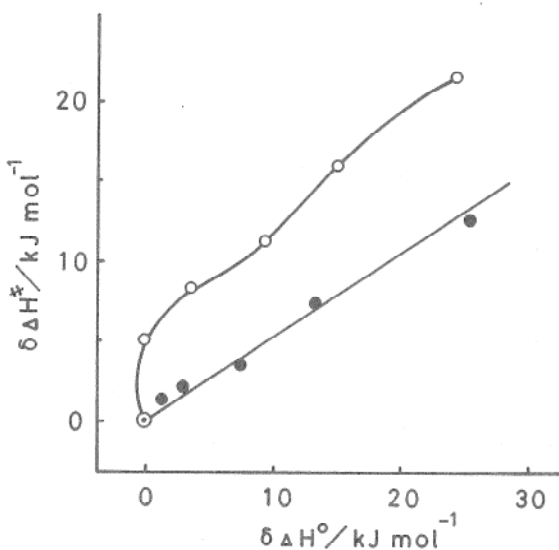


図2 活性化エンタルピーと反応エンタルピーの相関関係
反応:4-t-ブチルピリジン+ヨウ化メチル

想される線型関係は成立しないことが明らかである。これに対し、前節で述べた方法を適用してこれらのエンタルピーを構成成分に分割した上で物理的相互作用項、 $\delta \Delta H_{\text{PHYS}}^\ddagger$ と $\delta \Delta H_{\text{PHYS}}^\circ$ を算出し、これらの相関を行うと線型関係が成立する様になる。(図2, ●)

そしてその係数、 α_{PHYS} は表1にまとめられ

表1 メンシュトキン反応のプレンステッド係数、 α_{PHYS}

反 応	α_{PHYS}
キノクリジン+ヨウ化メチル	0.22
トリエチルアミン+ヨウ化メチル	0.35
N,N'-ジメチルピペラジン+ヨウ化メチル	0.37
1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン+ヨウ化メチル	0.45
4-ジメチルアミノピリジン+ヨウ化メチル	0.64

たように化合物の構造により変化するから、反応の特性を反映していることは確かである。言い換えるならば、混合溶媒中の解析を通して反応の特性定数、 α_{PHYS} を決定する方法を開拓出来たとも言えるし、経験則の適用限界を見極めるための方法を開発したとも言えるであろう。

4. エンタルピー-エントロピー補償関係の周辺³

活性化エンタルピー（または反応エンタルピー）と活性化エントロピー（または反応エントロピー）の間には近似的に(3)式の線型関係が存在することが指摘されている。

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger + \beta \Delta S^\ddagger \quad \dots\dots(3)$$

これがエンタルピー-エントロピー補償関係または等動力的関係と呼ばれる関係であり、その真偽及び適用限界については化学反応の真理を探る上の具体的研究課題として永年にわたり議論の絶えなかったところである。

アセトニトリル-メタノール混合溶媒中で次の二分子求核置換反応の活性化パラメーターを測定し、その溶媒効果をプロットすると図3が得られる。(図3, ○)



この系では線型関係は成立していない。前節と

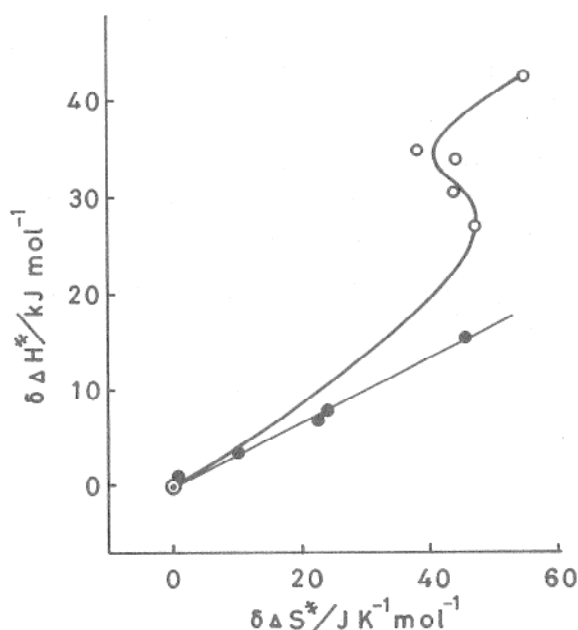


図3 活性化エンタルピーと活性化エントロピーの相関関係

同様に反応物および活性錯合体の熱力学量について構成成分への分割を行い、更に求核試薬および活性錯合体について適当な溶媒和数を仮定すると物理的相互作用からの寄与を算出できる様になり、最終的に両者間に線型関係が成立することになる。(図3, ●)

この解析は等動力学的関係の正当性を証明したのではなく、同関係が成立するための必要条件の一つを誘導したものに過ぎない。またこの解析で導入された溶媒和数は媒介変数としての意味しか持たないが、後に“水溶液中における弱酸の解離に伴う熱力学量を持つ物理的意味を解明する”と言う難問を検討する上で重要な役割を果たすのである⁴。自然科学の世界に於いて“終わりよければ全てよし”で押し通すのは如何なものかと思われるが、適用範囲の広さによってその概念の評価が決まることも又事実である。

5. 特性定数間の相関関係から物理的意味を探る⁵

第3節で述べたプレンステッド定数、 α_{PHYS} は遷移状態指数としての物理的意味を持つように思われる。これに対し、前節で求められた等動力学的温度、 β_{PHYS} は温度の単位を持つこと以外、その物理的意味は全く不明である。これ

らの定数は何れも反応速度の解析から導き出された定数であるから、遷移状態の性質を反映していることが期待される。そして相関関係を求めて試行錯誤を繰り返す中に図4の関係を見出すことが出来た。

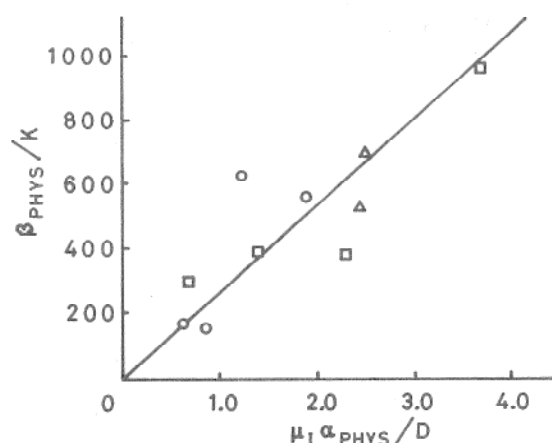


図4 メンシュトキン反応の特性定数間の相関関係
□:ピリジン誘導体, △:イミダゾール誘導体, ○:脂肪族アミン

メンシュトキン反応では反応系が反応座標上を移動するにつれてその極性が増加するから、反応系を取り巻く溶媒の配向もこれにつれて増加すると考えられる。この様子は反応座標、 x の関数として表現されるはずであり、原系から遷移状態に至るまでの溶媒系の全配向量は次の積分値に比例するであろう。

$$PI = \int_0^{\alpha_{\text{PHYS}}} \mu_1 \exp(Ax) dx$$

μ_1 : 反応物の双極子能率の和

この積分の第一近似は比例定数、 A に関係なく $\mu_1 \alpha_{\text{PHYS}}$ であるから、図4の相関関係を通して等動力学的温度、 β_{PHYS} に関する作業仮説が導かれたことになる。

6. おわりに

化学においては“概念”は存在しても、その“明確な定義”が存在しないと言われている。近年の計算機シミュレーションにおける著しい進歩を考えると溶液反応のシミュレーションも遠い将来のことではないように思われる。実験

生産と技術

家の最大の任務の一つは理論家に実験的に確立された到達目標を提示することなのではないだろうか？

参 考 文 献

- 1) Y. Kondo et. al., J. Chem. Soc. Faraday 1, 1989, 85, 2931.
- 2) Y. Kondo et. al., J. Chem. Soc. Perkin 2, 1988, 1219.
- 3) Y. Kondo et. al., J. Chem. Soc. Perkin 2, 1990, 741.
- 4) 近藤泰彦, 第13回溶液化学シンポジウム講演要旨集, 1990, P.67
- 5) Y. Kondo et. al., J. Chem. Soc. Perkin 2, 1990, 915.

