

酸及鹽基の觸媒作用並に理論 (I)

松 山 秀 雄

- | | |
|--------------------|----------------------|
| 〔I〕 緒 言 | (1) 一般的酸及鹽基觸媒反應 |
| 〔II〕 二種並に多種觸媒作用説 | (2) 關係式の誘導と統計的補正 |
| 〔III〕 觸媒反應の懸鎖線 | 〔VI〕 各種觸媒反應機構 |
| 〔IV〕 ‘陽子同歸’ による異性化 | 〔VII〕 觸媒, 被解質, 溶媒の影響 |
| 〔V〕 酸及鹽基の新概念 | 〔IX〕 陽子移行の理論 |
| 〔VI〕 接觸恒數と解離恒數の關係 | 〔X〕 結 語 |

〔I〕 緒 言

溶液系の觸媒作用には次の如き種々の形式がある。例へば①連鎖を作つたり、之を長くする様な場合、②一つのイオンの周りに電荷の符號を異にせる他のイオンの濃度が、局部的に増大する所謂第一次中性鹽作用 (primary salt effect) の場合、(之に就いては既に本誌に紹介せり¹⁾) ③反應の活性化熱を減少させる場合で、就中この最後の場合が最も多く、此處に述べんとする酸及び鹽基觸媒作用も之に準ずるものである。

扱て酸及び鹽基觸媒反應は溶液系の觸媒反應の内でも最も廣く研究の對象とされ、又物理化学の研究題目として最も古き歴史を有する反應の一つであるにも拘らず、觸媒作用の本質に到つては尙未だ充分明かであるとは言ひ得ないが、然し今日迄の之に關する種々多方面の研究により、又氣相系及び溶液系の一般反應機構の漸次鮮明化されると共に、漸くその全貌を現し來たつた觀がある。而も現在までの研究道程に於て Brönsted 等により、中性鹽による觸媒作用が明かにせられ、又酸及び鹽基とは水素イオン或は水酸基イオンを出す物質なりとする從來の定義に對し、かゝる舊い概念をも包含せる新たなる定義が、同じく Brönsted 等により提出された等、その副産物的功績の著明であつた事に對して、長期に亙る研究も意義少からざるものがある。従つて今この方面のあらゆる研究をこの限られた紙面に詳細に御紹介する事は遺憾乍ら不可能と思はれると同時に、今日より見れば比較的興味少いと考へられる實驗的事實もある故、以下主として現在までの分野に印せられ來たつた大なる足跡のみを辿り、その他の簡略又は割愛せる事項に對しては原報或は既刊の關係單行本(本紹介文獻末尾記載)を隨時御參考願ひたいと思ふ。

尙本輯に於ては主として實驗的事實を、次回には之に關する理論的方面の研究を述べ、併せて各種各様の觸媒反應機構を類別的に、觸媒作用の本質的見地から、成可詳細に窺つて見ようと思ふ。

先づ本題に入るに先立つて酸及び鹽基觸媒作用の一般的概念に就き少しく述べて見ようと思ふ。抑もこの研究は Parmentier (1781年) 及び Kirchhoff (1811年) が酸の存在に於ける澱粉糖化の實驗を爲し、續いて Scheele (1792年) が酸及び鹽基の存在に於てエステル化及び鹼化の實驗をしたのに始る。其後1800年代には酸による糖類の加水分解に關して夥しい實驗がなされ、特に蔗糖の加水分解丈でも數百の研究があり1900年代に入るも其の研究數は非常に多く實に枚舉に遑がない程である。之等の研究によると、酸及び鹽基は化學變化に對し著しい促進能を有するものである。即ち帶電せざる溶解分子の化學變化はイオン反應に比し通常極めて遅いもの

であるが、之に酸及び鹽基の微量を添加する場合反應は著しく進行又は開始され、屢々ある一定方向に之を變化せしめるのである。極微量の觸媒の促進作用に就いては例へば、W. A. Schmidt (1898年)によれば、7%の蔗糖溶液の轉化は 100° に於て H^{+} イオンが 1c.c. に $8 \cdot 10^{-8}$ gr. の少量でもが尙よく之を促進する。又大幸勇吉博士(1900年)によれば、4%のグルコース溶液の變旋光に於て 1c.c. に約 $2 \cdot 10^{-8}$ gr. の OH^{-} イオンが促進作用より檢出出来るのである。又溶液内に既に他種の觸媒、例へば酸化促進劑、酵素、不均一系觸媒が存在してゐる場合にも酸及び鹽基は獨自の追加的作用を普通行ふものである。尙從來研究せられた酸及び鹽基觸媒反應は主として水溶液でなされたもので、之は水がその普遍的性質の爲に多くの自然現象、殊に生化學的現象の反應媒質として不可欠のものである事に起因する。其の他アルコール、エーテル等を溶媒とした研究もあるが、然し水及び之等の溶媒による反應は溶媒和の現象等の爲理論的取扱ひが非常に困難である。因つて最近は、反應に無關係な溶媒例へば脂肪屬又は芳香族炭化水素、四鹽化炭素の如き溶媒を用ひて研究せれる様になつて來たのである。

扨て、酸及び鹽基による觸媒反應は大體次の三つに分類される。²⁾

1) 酸のみによる觸媒反應。例へば二糖類及び多糖類の加水分解、(特に蔗糖の轉化)、多くのエーテル及びエーテル様化合物の加水分解、水或はアルコール溶液に於けるジアゾ醋酸エステルの分解及びクレアチンの轉位、オルト醋酸エステル、オルト炭酸エステルの加水分解、 α -ニトロカルボン酸の分解。

2) 鹽基のみによる觸媒反應。例へばニトロソ・トリアセトン・アミン、ジアセトン・アルコールの分解、種々の自己失旋、炭酸エステル、 β -ラクトン及び種々の無機酸エステルの鹼化、ニトロアミドの分解、アセト醋酸及びそのエステルのエノル化、ニトロメタンの異性化。

3) 酸及び鹽基何れにても起る觸媒反應。例へば糖の變旋光、二三のクト・エノル變化、ニトロ樟腦の異性化、カルボン酸無水物の水和、乳酸ラクチドの鹼化、グリシン無水物、酸アミド及びその置換體の加水分解、 γ -ラクトン及び多くの他のエステルの鹼化。

以上を通覽して何故に反應の種類により觸媒が異なる可きか？觸媒の特異性は何に起因するか？即ち觸媒の役割如何は本研究に於ける重要な第一の問題である。次に觸媒の存在に於て反應は如何なる機構により進行するかが第二の問題である。以下之等の問題を主要な對象として現在迄の代表的な研究を逐次述べようと思ふ。

〔II〕二種並に多種觸媒作用説

Arrhenius が電離説を出す前に既に Ostwald (1884年)は醋酸メチルの加水分解³⁾及び蔗糖の轉化速度⁴⁾に對する各種の酸の影響を研究し、之等の速度が酸の強さ、從つて酸の解離恒數の大きさに比例する事を見出した。この見解は更に Arrhenius (1899年)によつて、例へば醋酸ナトリウムと醋酸の混合物に於ける蔗糖の轉化速度が、質量作用の法則より求められる水素イオン濃度に比例すると言ふ實驗結果により確められた。然るに1907年頃より酸及び鹽基觸媒反應に於てその觸媒能 (catalytic activity) は單に水素イオン又は水酸基イオンに限定されるものでなく、酸及び鹽基の不解離分子も同じく有效であると言ふ概念が Goldschmidt⁵⁾, Bredig⁷⁾, Snetlage⁶⁾, Dawson⁹⁾ 等により夫々承認せられて來たのである。Dawson は之を二種觸媒作用 (dual catalysis) と名付けた。例へばアセトンと沃素の反應に於て醋酸に漸次醋酸鹽を加へて行くと、 H^{+} イオンが殆ど存在しないと考へられる場合にも尙觸媒作用が残つてゐる。更に醋酸鹽を加へて行くと、この觸媒作用は著明に現れて來る。(第一表參照)之は醋酸の不解離分子

によるものである事が想像される。又非水溶媒に於ける研究もこの説を支持する。例へばフマル酸エステル酸 (HCl, HBr) による分解は、之と全然無關係なテトラクロルエタン又はトルエンの如き溶媒に於ても進行する¹⁰⁾。即ち不解離の酸分子が觸媒作用をなしてゐると考へられる。かゝる場合不解離の弱酸 (例へば醋酸、琥珀酸の如き) による觸媒作用は實測によれば H^+ イオンの約 1—10%, 不解離の強酸 (例へば無機酸、ジクロル醋酸の如き) では約 50—200% である。而も斯かる不解離酸分子の觸媒作用も一般に解離恒数の増加と共に増大する。

然るに其後 Dawson^{9), 11)} はこの二種觸媒作用説では充分説明出來ない事實をアセトンと沃素の反應及び醋酸エチルの加水分解に於て見出し, Dawson, Brönsted¹²⁾, Lowry¹³⁾ 等により結局溶液内に存在するすべての分子及びイオンが觸媒として働き得る事が明かにせられた。Dawson は之に對し多種觸媒作用 (multiple catalysis) なる名を與へた。例へば酸とその鹽類が存在する様な觸媒反應に於ては觸媒として、水素イオン、水酸基イオン、酸の陰イオン、金屬の陽イオン、不解離の酸分子及び水分子が考へられる。Dawson の實驗によれば、金屬陽イオン (Me^+) は稀薄濃度に於ては反應速度に影響を與へぬから、一般に一分子反應の速度恒數 (v) は次式で與へられる。

$$v = k_H[H^+] + k_{OH}[OH^-] + k_M[HA] + k_A[A^-] + k_W[H_2O] \dots (1)$$

茲に HA は酸分子を、夫々の k は分子又はイオンの接觸恒數 (catalytic constant) を示す。之から夫々の k を求めるには、酸の種類又は濃度を反應により適當に選擇して算出せられる。Dawson¹⁴⁾ によれば、アセトンと沃素の反應に於て、觸媒として醋酸と醋酸鹽の緩衝溶液を用いた場合の、25°C に於ける夫々の接觸恒數 k (min^{-1}) は、

$$k_H = 4.42 \times 10^{-4}, k_M = 1.5 \times 10^{-6}, k_A = 4.5 \times 10^{-6}, k_{OH} = 10$$

此の場合 k_W , k_{Me} は他に比して充分小さい値である。今これ等の値を用ひて計算した反應速度恒數 (v) を實測値と比較して見ると第一表の如く良く一致する。茲に x は醋酸ナトリウム

第 一 表

x	$[H^+] \times 10^4$	$v \times 10^6$ (實測値)	$v \times 10^6$ (計算値)
0	19.2	1.16	1.15
0.015	2.51	0.46	0.455
0.024	1.58	0.44	0.445
0.036	1.00	0.46	0.45
0.053	0.63	0.495	0.49
0.074	0.40	0.54	0.54
0.098	0.25	0.59	0.61
0.141	0.11	0.74	0.74
0.158	0.063	0.80	0.795
0.171	0.041	0.835	0.84
0.181	0.025	0.88	0.885

の一立中の互分子數で、醋酸は $(0.2-x)$ 分子である。其の他、フオロン¹⁵⁾ 及び酸化メチル¹⁶⁾ の分子内轉位に於ても之と同等の k 値が得られてゐる。尙之等の觸媒反應より求めた k 値を用ひて得られる水のイオン積¹⁷⁾ 及び種々の酸の解離恒數¹⁸⁾ は傳導度の測定より得られた値と殆ど一致する。

又 Lowry¹⁹⁾ はグルコースの變旋光に於て、水素イオン、水酸基イオン以外に不解離の醋酸

及び鹽化水素分子も觸媒として有効である事を見出し、Brönsted 及 Guggenheim²⁰⁾ もこれ等の酸分子やその陰イオン以外にコバルト・アミン、クロミウム・アミンの陽イオンが觸媒となる事を見た。この場合 Lowry によれば鹽化ナトリウムは全然影響が無いのであるが、Brönsted は硫酸鹽イオン (SO_4^{--}) がこの變化を促進する事を見た。このグルコースの變換光に於ける、種々の分子及びイオンによる接觸恒数は 20°C に於いて、 $k_{\text{OH}}=8000$, $k_{\text{H}_2\text{O}}=0.00026$, $k_{\text{H}}=0.36$, $k_{\text{HCl}}=0.5$, $k_{\text{HAc}}=0.0065$, $k_{\text{Ac}^-}=0.069$, $k_{\text{NH}_4^+}=0.0012$ である。

[III] 觸媒反應の懸鎖線 (catalytic catenary)

扱て、第一表に見る如くアセトンと沃素の反應速度は或る一定の pH に於て最小値をとる事が見られる。今、多種觸媒作用に於ける速度恒数の式 (1) に於て、水酸基イオンと水分子による影響を無視すると、(1) 式は

$$v = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{A}}[\text{A}^-] + k_{\text{M}}[\text{HA}] \dots \dots \dots (2)$$

若し酸の全濃度を C とせば、 $[\text{HA}] = C - [\text{H}^+]$ であるから酸の解離恒数 (K_{A}) は

$$K_{\text{A}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C - [\text{H}^+]}$$

$$\therefore [\text{A}^-] = K_{\text{A}}(C - [\text{H}^+]) / [\text{H}^+]$$

従つて (2) 式は次の如く書換えられる。

$$v = (k_{\text{H}} - k_{\text{M}})[\text{H}^+] + k_{\text{A}}K_{\text{A}}C / [\text{H}^+] - k_{\text{A}}K_{\text{A}} + k_{\text{M}}C \dots \dots \dots (3)$$

茲に $k_{\text{A}}K_{\text{A}}$ は無視出来る程小さく、 $k_{\text{M}}C$ は不解離分子による影響を示す。従つてイオンのみによる反應速度に對しては

$$u = (k_{\text{H}} - k_{\text{M}})[\text{H}^+] + k_{\text{A}}K_{\text{A}}C / [\text{H}^+] \dots \dots \dots (4)$$

更に被解質 (substrate) が最安定なる場合、

$$\frac{du}{d[\text{H}^+]} = (k_{\text{H}} - k_{\text{M}}) - k_{\text{A}}K_{\text{A}}C / [\text{H}^+]^2 = 0$$

$$\text{或は} \quad [\text{H}^+]_i = \sqrt{Ck_{\text{A}}K_{\text{A}} / (k_{\text{H}} - k_{\text{M}})} \dots \dots \dots (5)$$

茲に $[\text{H}^+]_i$ は C を一定にし、鹽類の濃度を變化せる場合の最小イオン速度 (minimum ionic velocity) に對應する $[\text{H}^+]$ である。(4) に之を代入すると最小イオン速度 (u_i) は、

$$u_i = 2 \sqrt{(k_{\text{H}} - k_{\text{M}}) k_{\text{A}} K_{\text{A}} C} \dots \dots \dots (6)$$

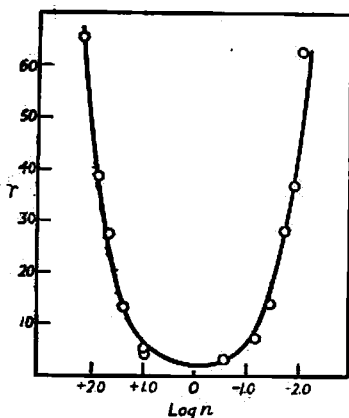
扱て一般に反應速度 u を u_i で、又水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を $[\text{H}^+]_i$ で示せば、 $u = ru_i$, $[\text{H}^+] = n[\text{H}^+]_i$ と置けるから、従つて (4) 式は

$$u = \frac{nu_i}{2} + \frac{u_i}{2n}$$

$$\therefore r = \frac{1}{2}(n + 1/n) = \cosh \ln n \dots \dots \dots (7)$$

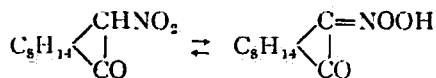
之は取りも直さず懸鎖線 (catenary) の式で、この式は反應の性質、觸媒の性質及び濃度、並に溫度に無關係に成立する筈である。Dawson²¹⁾ は自らの數値と Karlsson²²⁾ の數値を用ひ、 r を $\log n$ に對して圖示した結果、第一圖の如く總ての點は唯一つの曲線に乗る事を見た。この第一圖に示す曲線は、 25° に於ける、醋酸及び醋酸鹽又はクロロ醋酸及びそのナトリウム鹽によるアセトンと沃素の反應、夫々 85.5° に於けるエチル及メチル醋酸鹽の加水分解より得た數値を同時に含んでゐる。

第一圖



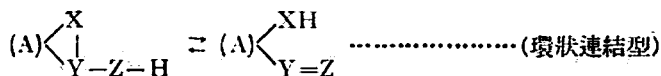
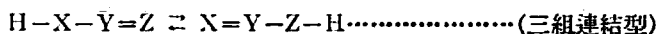
〔IV〕‘陽子回歸’による異性化

ニトロ樟腦の變旋光は次の如き形式の異性化である。



之は普通に見る可逆的異性化の一例であるが、この場合に結合關係の變化せざる異性化もある。一般に、分子内に於て水素原子がその位置のみを變ずる事を唯一の特徴とする如き轉位に對して、Lowry²³⁾は‘陽子回歸’(prototropy)なる名稱を與へた

斯かる陽子回歸による反應として一般に良く知られてゐるのは、グルコースの變旋光、アセトン、アセト醋酸エステル及びアセト醋酸のエンル化、ニトロ樟腦、ニトロメタンの異性化である。これ等の異性化の形式は次の二つに大別される。



前者に屬するものは例へばケトエノル變化、後者に屬するものは例へば變旋光である。尙これ等の變化に際して實際移動するものは水素原子でなくて陽子(proton)である事は、例へばニトロ樟腦の變旋光に際して水素原子を與へる還元剤や之を奪ふ酸化剤が何等變化に影響を與へぬ事から知られる。

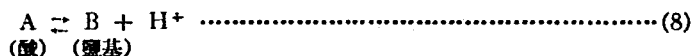
扨て、ニトロ樟腦やグルコース誘導體は水溶液に於て一見自ら旋光度を變化する様に考へられるが、Lowryの非水溶媒に於ける變旋光の研究に於て、例へばテトラ・メチル・グルコース²⁴⁾は無水のピリジン或は m-クレゾールを夫々溶媒とした場合何等變化が見られない。又クロロホルム、ベンゼン、醋酸メチル等の溶媒に於て、特に注意して水を除くと數時間に亙り變化が抑制される。即ち無水のピリジンも m-クレゾールも夫々かゝる變旋光に觸媒作用を呈しないのであるが、例へばピリジン 1、m-クレゾール 2 の割合の混合溶媒に於ては、テトラ・メチル・グルコースの變旋光は水の場合より 20 倍も速く進行するのである。又水とピリジン、水と m-クレゾール、或は水のみによつても此の變化は著しく進行する。

従つて、以上の實驗的事實から、m-クレゾールの如き酸やピリジンの如き鹽基は各單獨では觸媒能はないが、かゝる酸及び鹽基の共存、又は水の如き兩性的溶媒、或は水と酸、水と鹽基の組合せによつて初めてこの變旋光が促進されると云ふ結論に達する。尙この際、水は隨時酸又は鹽基の役割を演じてゐる事が推察される。又ピリジンや m-クレゾールの如き非電解質の觸媒作用は、曩に述べた電解質たる酸の不解離分子の觸媒作用と對比して甚だ興味ある事實である。

扨て斯かる實驗的事實は、從來の酸及び鹽基の概念では如何とも説明し難いのである。之を要するに、酸及び鹽基とは解離によつて水素イオン又は水酸基イオンを出す單なる電解質なりとする、Arrhenius 及び Ostwald の見解に基く從來の概念は、かゝる新しき實驗的事實に直面せる現在、未だ不完全なりと言はざるを得ないのである。

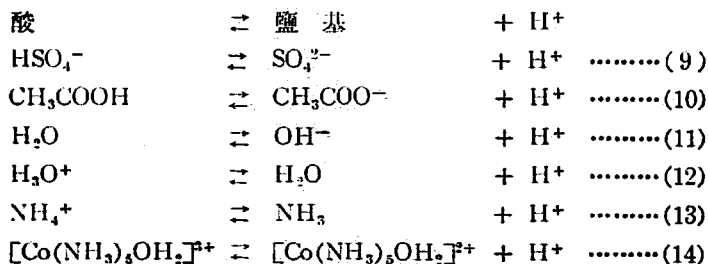
〔V〕 酸及び鹽基の新概念^{25), 26)}

酸とは水素イオンを出す物質、鹽基とは水酸基イオンを出す物質なりとする従來の定義は、既に述べた Dawson による多種觸媒作用の研究、Lowry の陽子回歸による異性化の研究、或は Brönsted の一般的酸及び鹽基觸媒作用の研究の當然の歸結として今や更改すべき機運に際會したのである。茲に於て上述の水素イオン及び水酸基イオン以外に、觸媒となる分子又はイオンに普遍的且つ包括的な一つの特性は陽子 (proton) の授受である事が想像される。1923年 Brönsted¹²⁾ 及び Lowry¹³⁾ は夫々獨立に、酸及び鹽基に新しい定義を與へたのである。之によると、酸とは陽子或は水素イオン (H^+) を他に與へる傾向を有する物質、即ち陽子與能質 (proton-donor) であり、鹽基とは陽子を他より受取る傾向を有する物質、即ち陽子受能質 (proton-acceptor) である。この定義による酸及び鹽基の關係は結局次式で表はせる。



茲に A 及び B は對應 (corresponding) 或は共軛 (conjugate) の酸及び鹽基と名付けられる。尙茲に注意すべきは A 及び B に何等電荷に制限のない事で、只常にこの兩者の間に單一電荷の差があるのみである。此の見地から、酸の性質はある特種な分子にのみ特有なものでなく、又鹽基の性質は水酸基イオンのみにより獨占されるものでない事が解る。即ち H^+ イオン又は OH^- イオンを出す分子は、單に酸又は鹽基の性質を有する一部の酸及び鹽基分子に過ぎないのである。従つて、この定義は従來の酸及び鹽基の意義を失はず、而も廣義の酸及び鹽基分子をも包含するものである。

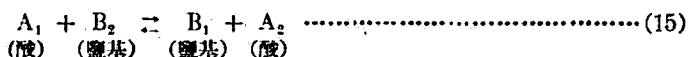
次に、(8) の如き對應關係にある酸及び鹽基の若干の例を擧げる。



例へば、(10)に於ける醋酸の如き、弱酸の陰イオンは一般に鹽基即ち陽子受能質である。之に反し Cl^- の如き強酸の陰イオンは陽子と結合して不解離の酸分子を作る傾向がないから鹽基ではない。又(13)に於けるアムモニウムイオンの如き、弱鹽基の陽イオンは一般に酸と見做される。茲に興味のあるのは水の場合で、(11)、(12)に於けるが如く水は酸及び鹽基何れにも働く。即ち現在一般に水素イオンは或る程度の溶媒和をなし、その溶媒和熱の大なる事より例へば水溶液内では H_3O^+ の如き水化物の形で、又アルコールの如き溶媒内では $C_2H_5OH_2^+$ の形で存在し、單獨に遊離して存在する事は殆どないであらうと考へられてゐる。因て遊離せる陽子 H^+ と混同せられる憂れある場合は特に H_3O^+ と記し(非水溶媒も之に準ず)、之を水素オキソニウムイオン (hydroxonium ion) と呼ぶ。

斯くて酸及び鹽基は全く別種類のものでなく、陽子の移行の點で共通の性質を有してゐるのである。夫故酸及び鹽基を Brönsted^{27), 28)} により一般に陽子質 (protolyte) と呼び、之等の反應を陽子移行反應 (protolytic reaction) と名付ける。かゝる陽子移行反應は一般に次の如き形

式で示される。



茲に A_1 と B_1 , A_2 と B_2 は夫々對應の酸及び鹽基である。例へば電離、加水分解、加溶媒分解、中和の如きは上式の一般的性質から陽子移行反應と見做される。

従つて、これ等の酸及び鹽基の相對的強度は次式で與へられる。

$$\frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = \frac{K_{B_2}}{K_{B_1}} = \frac{(B_1)(A_2)}{(A_1)(B_2)} \quad \cdots \cdots \cdots (16)$$

茲に K_A , K_B は夫々酸 A 及び鹽基 B の強度を、() 括弧にて夫々の濃度を示す。然しこの K は普通溶媒によつて異なるもので(15)式の B_2 が溶媒 (S) である場合の平衡：



に於て、酸 A_1 及び鹽基 B_1 の強度を次の如く定義する。

$$K_{A_1} = \frac{1}{K_{B_1}} = \frac{(SH^+)(B_1)}{(A_1)} \quad \cdots \cdots \cdots (18)$$

扱て、(15)式に於て、陽子が A_1 から B_2 又は A_2 から B_1 へ移行する際の速度恒数を夫々 k_{A_1, B_2} , k_{A_2, B_1} にて表はせば、(15)式が平衡にある時

$$\frac{k_{A_1, B_2}}{k_{A_2, B_1}} = \frac{(B_1)(A_2)}{(A_1)(B_2)} \quad \cdots \cdots \cdots (19)$$

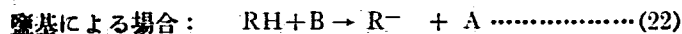
従つて(16), (19)より次の關係が得られる。

$$\frac{k_{A_1, B_2}}{k_{A_2, B_1}} = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = K_{A_1} \times K_{B_2} \quad \cdots \cdots \cdots (20)$$

普通、酸及び鹽基が弱い程、この二者の反應は遅いと考へられるが、上式からは未だ k が K によつて決定されるか何うかは斷言出来ない([VII]参照)。

以上述べ來つた酸及び鹽基の概念から解る様に、 H^+ イオン及び OH^- イオンが觸媒となる如き反應はこの新範疇に屬するすべての酸及び鹽基によつても亦同様に促進される筈で、かゝる場合の觸媒反應は通常一般的酸及び鹽基觸媒反應 (general acid and base catalysis) と呼ばれる。

扱て、(8), (15) の關係から見て、酸による觸媒作用は必然的に觸媒から被解質への陽子の移行によるものであり、鹽基による觸媒作用は被解質から觸媒への陽子の移行によるものである事が容易に想像される。即ち



茲に R , RH は夫々被解質を示す。而もこの場合の被解質は非常に弱い鹽基又は酸であるから、この際生ずる中間生成物 RH^+ 及び R^- は不安定で、瞬間的に、或は陽子移行反應に比してより速かに分解又は他物質と反應して、終局の反應生成物を生ずると考へられる。従つて、この陽子移行の反應が速度決定の反應となる (後述参照)。夫故に一つの反應に於ける觸媒能 (catalytic activity) は陽子移行の容易さに支配せられ、従つて又その觸媒の酸又は鹽基としての強度に關係するであらう事は當然期待される處である。

[VI] 接觸恒數と解離恒數の關係

(1) 一般的酸及び鹽基觸媒反應

前節の終りに暗示せる如き關係に就ては、1912年に既に Snethlage^{8), 28)} は Dawson の二種

觸媒作用説の見地より、最も強い酸の不解離分子は最良の觸媒なる事を見出し、續いて Dawson 及 Powis⁹⁾ は酸によるアセトンのエノル化に於て k_M/k_H が酸の解離恒數に比例する事を、又 H. S. Taylor²⁰⁾ は種々の觸媒反應に於て酸の解離恒數と速度恒數の間に、次に述べる Brönsted の式と類似の關係式が成立する事を見たのである。

1924年 Brönsted^{20), 21)} は一般的鹽基觸媒作用の見地より、例へば酸による一定の觸媒反應に於ては接觸恒數 (catalytic constant) (k_A) と酸の解離恒數 (K_A) の間に次の如き關係式が實驗的に成立する事を見出した。即ち

$$k_A = G_1 K_A^x \quad \dots\dots\dots (23)$$

但し $0 < x < 1$ で、 G_1 及び x は夫々同温同被解質に對する恒數である。茲に接觸恒數 k_A は實測せる速度恒數を酸の濃度で除したものである。同様の關係は鹽基による觸媒反應の場合にも成立する。即ち

$$k_B = G_2 K_B^y \quad \dots\dots\dots (24)$$

但し $0 < y < 1$ で、 G_2 及び y は (23) 式に於けると同様の恒數、 K_B は鹽基の解離恒數である。然し K_B は (18) に示す如き意味を持つから、通常の解離恒數とは異なるものであるが、その大さは比例する。従つて實際上 K_B に對して常に $1/K_A$ を用ひる。(之によつて只 G の値が變化するに過ぎない。) 例へば H_3O^+ なる酸の解離恒數は、 $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{O}] = 55$ であるから、 H_3O^+ の對應鹽基なる H_2O の解離恒數は $1/55$ である。又酸として H_2O の解離恒數は 18° に於て、 $K_A = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}] = K_w/[\text{H}_2\text{O}] = 0.8 \times 10^{-14}/55 = 1.5 \times 10^{-16}$ (茲に K_w は水のイオン積) であるから、 H_2O の對應鹽基なる OH^- の解離恒數は $K_B = 66.6 \times 10^{14}$ となる。

扨て (23), (24) 式は次の如く變形される。

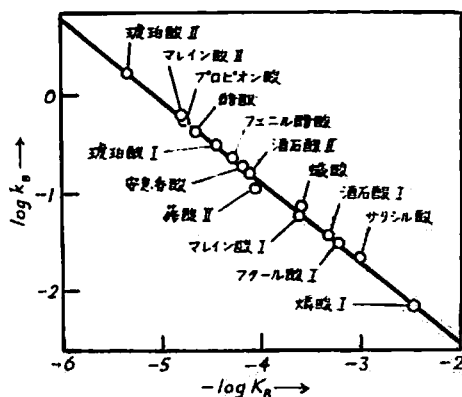
$$\log k_A = \log G_1 + x \log K_A \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\log k_B = \log G_2 + y \log K_B \quad \dots\dots\dots (26)$$

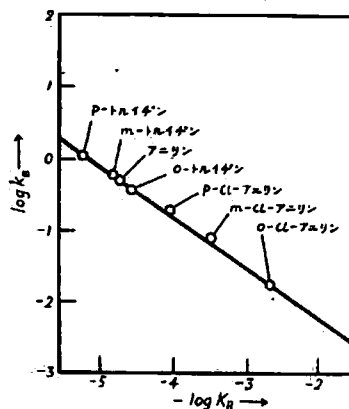
次に斯かる Brönsted の關係式が成立する若干の一般的酸及び鹽基觸媒反應を列舉しよう。

先づ Brönsted²⁰⁾ は、 OH^- イオンに非常に敏感な反應であるニトロアミド ($\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2$) の分解速度が、醋酸及び醋酸鹽混合溶液では OH^- イオンより寧ろ醋酸の陰イオンの濃度に比例する事を見出した。この分解を種々の弱酸の陰イオンに就いて 25°C で實驗せる結果、第二圖

第 二 圖



第 三 圖



に見る如く Brönsted の關係式が良く成立する事を見た. 又アエリンの如き中性鹽基分子 (第三圖參照) 及び $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$ 型の錯イオン鹽基に就いても同様に (24) 式が成立する. Pedersen³²⁾ が各種鹽基即ち二負電荷 (B^{2-}), 一負電荷 (B^-), 零電荷 (B^0), 二正電荷 (B^{2+}) を夫々有する鹽基に就き, 中性鹽作用及び統計的因子 (後述) を特に考慮して恒數 G, y を算出

第 二 表

鹽 基	$G \times 10^{-5}$	y
B^{2-}	2.07	0.87
B^-	7.2	0.80
B^0	17.0	0.75
B^{++}	780	0.82

(15°C) せる結果は第二表の如くである. 即ち同一電荷を有する鹽基に就いて夫々 (24) 式が成立するが, 異なる電荷の鹽基に就いては特に G 値が負電荷の減少する方向に増加してゐる. 其の他 Brönsted の關係式の成立する事が實證せられた反應を挙げると, 酸及び鹽基觸媒反應ではグルコースの變旋光³⁰⁾, アセトンと沃素の反應³³⁾, 又酸によるチアゾ醋酸鹽イオンの分解³⁴⁾ 及びオルト醋酸鹽の加水分解³⁵⁾

鹽基によるチアセトン・アルコールの分解³⁶⁾, アセト醋酸のエノ化³⁷⁾ 及びニトロメタンの臭素添加³⁸⁾ 等である.

以上は水溶液に於ける反應であつた. 之に對し非水溶媒に於ける反應, 例へばイソアミル・アルコール³⁹⁾ 又は m -クレゾール⁴⁰⁾ に於ける上記ニトロアミドの分解, クロルベンゼン等に於けるブロムアセトアエリドの轉位⁴¹⁾, ベンゼンに於けるヂクロル醋酸エステルとフェノールの反應⁴²⁾ に於いても同様に Brönsted の關係式が成立する.

從つて Brönsted の關係式は, 被解質, 溶媒, 觸媒の電荷の一定なる限り以上の如く一般的酸及び鹽基觸媒反應に當嵌まる事を見るのである. 尙この場合 H_3O^+ , 酸としての H_2O , 及び OH^- , 鹽基としての H_2O も勿論包含されるのである.

茲に特に注目すべきは (23), (24) の關係式は取りも直さず反應速度と平衡恒數間の關係で, かい形式の關係は目下の酸及び鹽基觸媒反應に限らず他の型式の通常の反應⁴³⁾ (例へば酸化還元反應) にも多く見出されゐるのである. 有機化學者は斯かる關係を異議なく取入れて可成功してゐるのである. 然しかゝ一見理論的に承認し難い事實は如何にして説明せられるであらうか? 之に就いては後に詳しく述べようと思ふ.

(2) 關係式の誘導と統計的補正

以上の如く, 多くの酸及び鹽基觸媒反應に適用される (23), (24) の關係式は Brönsted により次の如き考への下に誘導せられたのである.^{44), 45)}

先づ次の如き推測が可能であらう. 即ち酸が解離して溶媒分子に陽子を與へる作用と, 觸媒が反應に際して被解質に陽子を與へる作用とは非常に類似してゐると考へる.

扨て, 接觸恒數 (k_A) 及び解離の速度恒數 (k_d) は夫々 Arrhenius の式により

$$k_A = \text{Be}^{-E_A/RT}$$

$$k_d = \text{Be}^{-E_d/RT}$$

茲に E_A, E_d は夫々觸媒作用及び解離作用の活性化エネルギーである. 從つて

$$\frac{k_A}{k_d} = \text{e}^{-(E_A - E_d)/RT}$$

若しこの二種の作用の類似性より, 或る一定の溶媒及び反應に於て兩者の活性化エネルギーの差が觸媒に無關係であるとするならば, 如何なる溫度に於ても k_A は k_d に比例する.

然るに解離作用の平衡恒數 (K_A) は, k_a を會合の速度恒數とすると, 次式で與へられる.

$$K_A = \frac{k_d}{k_a} \dots\dots\dots (27)$$

若し或る種の類似せる酸に對し k_d の増加が k_a の減少に伴つて、その結果 K_A が増加すると假定すれば、酸を違へる場合、 K_A は k_d , k_a より急激に変化する。之は次の式で表はせる。

$$k_d = G K_A^x \dots\dots\dots (28)$$

茲に G は恒數、 x は酸に特有な適當なる分數である。前述の如く k_a が k_d に比例するとせば、上式より

$$k_a = G_1 K_A^x \dots\dots\dots (29)$$

鹽基の觸媒作用に對しても同様にして次式が得られる。

$$k_B = G_2 K_B^{1-x} \dots\dots\dots (30)$$

之は (23), (24) 式と同一で、若し K_A の増加が k_a の増加を來たすならば $0 < x < 1$ なるべき事は最近 Pedersen⁽³²⁾ により示された。之は前述の實驗結果に一致する。

次に、かゝる關係式を實驗的に見出すに際し、特に觸媒が複雑な型式の分子又はイオンなる場合、補正として施すべき統計的因子 (statistical factor) に就いて述べる。^{(33), (43), (45)}

以上の誘導に於ては一つの電離可能な水素原子を有する酸、及び陽子の附着可能な場所を一つ占有する鹽基に就いてであつた。即ちフェノール型の酸及びフェノレートイオンの型の鹽基であつた。今二種の複雑な酸に就いて、水素原子の酸分子に對する相對的固着度 (fixity) を求めんとする場合、夫々の酸の解離恒數 (K_A) をその儘用ひる事は出来ない。若し酸分子に於ける電離可能な水素原子の數が p 、その酸の對應鹽基に陽子の附着し得る場所の數が q ならば

$$K_A = \left(\frac{p}{q}\right) K_{A_0} \dots\dots\dots (31)$$

で、茲に K_{A_0} は、水素原子が今考へてゐる酸と同一の固着度で酸分子に附着してゐる $p=1$, $q=1$ なる假想的な酸の解離恒數である。又酸の觸媒作用が電離可能な水素原子の數に、鹽基のそれが陽子の附着可能な場所の數に夫々比例するならば

$$k_A = p k_{A_0} \quad k_B = q k_{B_0} \dots\dots\dots (32)$$

茲に k_{A_0} , k_{B_0} は夫々 $p=q=1$ なる酸及び鹽基の接觸恒數である。従つて複雑な酸及び鹽基に就いて Brönsted の關係を調べるに際しては $k_{A_0} = G_1 K_{A_0}^x$; $k_{B_0} = G_2 K_{B_0}^{1-x}$ を用ふべきで、之は (31), (32) により結局次式となる。

$$\frac{k_A}{p} = G_1 \left(\frac{q}{p} K_A\right)^x \quad \text{又は、} k_A = G_1 K_A^x (q^x p^{1-x}) \dots\dots\dots (33)$$

$$\frac{k_B}{q} = G_2 \left(\frac{p}{q} K_B\right)^{1-x} \quad \text{又は、} k_B = G_2 K_B^{1-x} (q^x p^{1-x}) \dots\dots\dots (34)$$

第 三 表

解 離	p	q
HQ $\rightleftharpoons$ Q ⁻ + H ⁺	1	1
H ₂ Q $\rightleftharpoons$ HQ ⁻ + H ⁺	2	1
HQ ⁻ $\rightleftharpoons$ Q ⁻⁻ + H ⁺	1	2
PH ₃ $\rightleftharpoons$ PH ₂ ⁻ + H ⁺	3	1
PH ₂ ⁻ $\rightleftharpoons$ PH ⁻⁻ + H ⁺	2	2
PH ⁻⁻ $\rightleftharpoons$ P ⁻⁻⁻ + H ⁺	1	3

例へば種々の解離形式に對する p 及び q を示すと第三表の如くである。

然し p 及び q の値を實際に選定する事は必ずしも容易ではない。例へば H_3O^+ では $p=3$, NH_4^+ で $p=4$ と考へるより、共に $p=1$ とする方が妥當であらう。⁽²⁹⁾ 即ち被解質の活性部分が酸の水素原子と衝突して反應が進むと考へると、その酸が同一原子に多くの水素原子を附着してゐ

る場合は、各水素原子に対する衝突面積は互に重り合つてゐると考へられるからである。又2,5-チオキシ安息香酸に於ける3個の水素原子はすべて固着度が等しいとして $p=3$ と置けるか何うかは甚だ疑はしい。然しかゝる酸の不對稱性の影響は、その他の不明の統計的因子や解離恒数と同様に第二圖の如き Brönsted の直線關係から逆に決定する事が出来る。

次に Pedersen³²⁾ がニトロアミドの分解に就いて、(34)の式を用ひ特に統計的補正及び中性鹽作用に留意して算出せる G の値を、一つの負電荷を有する鹽基 (B^-) の例に就いて示せば第四表の如くである。但し直線關係より $y=0.80$, $G=7.2 \times 10^{-3}$ が得られる。

第 四 表

觸 媒 (B^-)	p	q	k_{B^-}	$\text{Log} \frac{k_{B^-}}{q}$	$\text{Log} \frac{P}{q} K_{B^-}$	$G \times 10^5$
プロピオン酸鹽イオン	1	2	0.649	0.51-1	4.57	7.1
醋酸鹽イオン	1	2	0.504	0.40-1	4.44	7.1
酸性琥珀酸鹽イオン	2	2	0.320	0.20-1	4.19	7.1
フェニル醋酸鹽イオン	1	2	0.232	0.06-1	3.98	7.6
安息香酸鹽イオン	1	2	0.189	0.97-2	3.89	7.2
蟻酸鹽イオン	1	2	0.0822	0.61-2	3.38	8.1
酸性マレイン酸鹽イオン	2	2	0.0765	0.58-2	3.40	7.2
酸性酒石酸鹽イオン	2	2	0.0363	0.26-2	3.01	7.1
酸性フタル酸鹽イオン	2	2	0.029	0.16-2	2.92	6.6
サリシル酸鹽イオン	1	2	0.0206	0.01-2	2.70	7.1
第一磷酸鹽イオン	3	2	0.0079	0.60-3	2.30	(5.8)
デクロル醋酸鹽イオン	1	2	0.0007	0.54-4	1.00	(5.5)

文 献 [I]

- 1) 松山, 本誌; 9 (組) 73 (昭和9年).
- 2) Frankenburg, W., "Katal. tische Umsetzung," 138 (1937).
- 3) Ostwald, W., *J. prakt. Chem.*, **29**, 401 (1884).
- 4) Ostwald, W., *Z. physik. Chem.*, **1**, 78 (1887).
- 5) Arrhenius, Sv., *Z. physik. Chem.*, **31**, 197 (1899).
- 6) Goldschmidt H., *Z. physik. Chem.*, **70**, 627 (1910).
- 7) Bredig G., *Z. Elektrochem.*, **18**, 535 (1912).
- 8) Snethlage H. S., *Z. Elektrochem.*, **18**, 539 (1912).
- 9) Dawson & Powis, *J. Chem. Soc.*, **103**, 2135 (1913).
- 10) Hantzsch A., *Ber. Dtsch. chem. Ges.*, **58**, 612 (1925).
- 11) Dawson H. M., *J. Chem. Soc.*, **107**, 1426 (1915).
- 12) Brönsted J. N., *Rec. trav.*, **42**, 718 (1923); *J. phys. Chem.*, **30**, 777 (1926).
- 13) Lowry T. M., *Chem. and Ind.*, **42**, 43 (1923); *J. Chem. Soc.*, 2531 (1927).
- 14) Dawson H. M., *Trans. Chem. Soc.*, 2282 (1926); Moelwyn-Hughes E. A., "Kinetics of Reactions in Solution," 238 (1933).
- 15) Dawson & Spivey, *Trans. Chem. Soc.*, 543 (1928).
- 16) Dawson & Key, *Trans. Chem. Soc.*, 2154 (1928).
- 17) Dawson H. M., *Trans. Chem. Soc.*, 1290 (1927).
- 18) Dawson, Hall & Key, *Trans. Chem. Soc.*, 2844 (1928).
- 19) Lowry & Smith, *J. Chem. Soc.*, 2531 (1927).
- 20) Brönsted & Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2554 (1927).
- 21) Dawson H. M., *Trans. Chem. Soc.*, 213 (1927).
- 22) Karlsson, *Z. anorg. Chem.*, **119**, 69 (1921).
- 23) Lowry, T. M., *Trans. Chem. Soc.*, **123**, 828 (1923).
- 24) Lowry & Faulkner, *Trans. Chem. Soc.*, **127**, 2884 (1925).
- 25) Brönsted J. N., *Z. physik. Chem. [A]*, **169**, 52 (1934).
- 26) Bell R. P., *Ann. Reports Chem. Soc.*, **31**, 71 (1934).
- 27) Brönsted J. N., *Z. angew. Chem.*, **43**, 229 (1930).
- 28) Snethlage H. S., *Z. physik. Chem.*, **85**, 211 (1913).
- 29) Taylor H. S., *Z. Elektrochem.*, **20**, 201 (1914).
- 30) Brönsted u. Pedersen, *Z. physik. Chem.*, **108**, 185 (1924).
- 31) Brönsted J. N., *Trans. Farad. Soc.*, **24**, 630 (1928).

- 32) Pedersen K. J., *J. Phys. Chem.*, **38**, 581 (1934).
- 33) Dawson & Lowson, *J. Chem. Soc.*, 217 (1929).
- 34) King & Bolinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1533 (1936).
- 35) Brönsted & Wynne-Jones, *Trans. Farad. Soc.*, **25**, 59 (1928).
- 36) Miller & Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3024 (1931).
- 37) Pedersen K. J., *J. Phys. Chem.*, **37**, 751 (1933).
- 38) Pedersen K. J., *Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd.*, **12**, 1 (1932).
- 39) Brönsted u. Vanse, *Z. physik. Chem. [A]*, **163**, 240 (1933).
- 40) Brönsted, Nicholson u. Delbanco, *Z. physik. Chem. [A]*, **169**, 379 (1934).
- 41) Bell R. P., *Proc. Roy. Soc. [A]*, **143**, 377 (1934).
- 42) Brönsted & Bell, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2478 (1931).
- 43) Hammett L. P., *Chem. Rev.*, **17**, 125 (1935).
- 44) Brönsted J. N., *Chem. Rev.*, **5**, 231 (1923).
- 45) Kilpatrick & Kilpatrick, *Chem. Rev.*, **10**, 213 (1932).
- 46) Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 503 (1916).

既刊歐文参考書及び綜説：—

1. Frankenburg W., "*Katalytische Umsetzungen in homogenen und enzymatischen Systemen*" (Leipzig 1937).
2. Glasstone S., "*Recent Advances in General Chemistry*" (London 1936), VIII. Acid-Base and Salt Catalysis.
3. Hammett L. P., *Chem. Reviews*, **17**, 125 (1935).
4. Wynne-Jones W. F. K., *Chem. Reviews*, **17**, 115 (1935).
5. Bell R. P., *Ann. Reports Chem. Soc.*, **31**, 71 (1934).
6. Moelwyn-Hughes E. A., "*Kinetics of Reactions in Solution*" (Oxford 1933).
7. Kilpatrick J. R., M. & Kilpatrick M. L., *Chem. Reviews*, **10**, 213 (1932).
8. Schwab G. M., "*Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik*" (Berlin 1931).
9. Euler H. v. und Ölander A., "*Homogene Katalyse I. Nicht-enzymatische Katalysen*" (Berlin 1931).
10. "*Homogeneous Catalysis*," A General Discussion held by the Faraday Society (1928).