

Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems



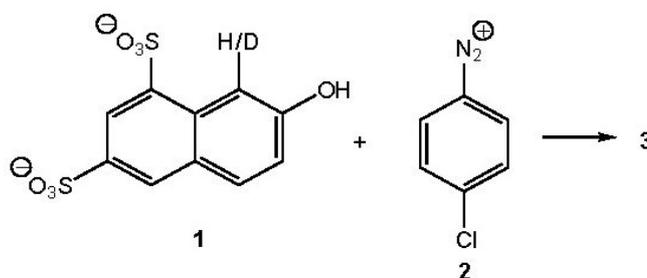
問題15 アゾカップリング反応における同位体効果

化学反応は、主に静電現象の影響が大きいことから、同じ元素で異なる同位体の場合、ほぼ同じ化学特性である。しかし、各同位体の質量の差が大きい場合は、その化学特性は核質量の影響を受け、異なる反応性を示す。これは、水素の同位体でよく研究されており、軽水素(^1H)化合物は重水素(^2H 又は D)化合物や三重水素(^3H 又は T)化合物と異なる反応速度を示す。

特に、水素との結合における換算質量および振動の零点エネルギー($E_0 = \frac{1}{2} h\nu$)は、質量の影響を大きく受ける。($\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, k =水素との結合のバネ定数、 μ =換算質量 $=\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 、ただし m_1 及び m_2 は、結合している2つの原子の質量を示す。)

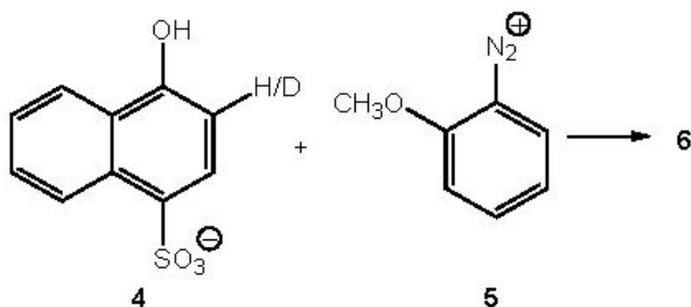
重い同位体では、換算質量が大きくなるため、零点エネルギーは小さい。素反応において水素との結合が開裂する場合、遷移状態で結合の振動数および零点エネルギーは、非常に小さい。それゆえ、全ての水素同位体の化合物は、遷移状態で、ほぼ同様のエネルギーを持つ。しかし、重い同位体の化合物は、換算質量の違いにより反応物質中で相対的に低い零点エネルギーを持つ。よって、軽水素化合物は、重水素化合物や三重水素化合物に比べて、低い活性化エネルギーを持ち、反応速度が大きい。**この反応速度比($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$)は「一次の速度論的同位体効果」と呼ばれ、水素との結合が開裂する場合、室温で $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 5 \sim 8$ である。**一方、同位体から離れた位置での結合切断が起きた場合は、「二次の同位体効果」と呼ばれ、速度論的同位体比は $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1.4$ と小さい。

速度論的同位体効果は、水素との結合・開裂反応に関する反応の詳細を明らかにすることができるため、反応機構に関する研究で極めて有益である。典型例として、2-ナフトール-6,8-ジスルフォネート(**1**)と4-クロロベンゼンジアゾニウムイオン(**2**)によるアゾ色素合成反応に関する研究が知られている。



a) ベンゼンを出発物質として4-クロロベンゼンジアゾニウムイオン(**2**)の合成法を示せ。

- b) 化合物**3**の構造を記せ。(H/D表記部はHを使用すること)。また、反応選択性を説明せよ。
- c) 化合物**1H**(H/D表記部をHに置換した化合物**1**)と化合物**2**の反応速度をピリジン存在下の緩衝溶液(pH=6.6)中で調べた。全ての条件下で化合物**1H**と化合物**2**に対し共に、1次反応であった。2次速度定数を測定し、それぞれの試薬における反応の次数を決定するための実験方法を詳細に示せ。
- d) ピリジンを加えないとき、化合物**1H**と化合物**2**の反応は、化合物**1D**と化合物**2**の反応よりも速かった。(k_{1H}/k_{1D}=6.55)。一方、化合物**4**と化合物**5**の類似反応では、速度論的同位体効果は認められなかった。(k_{4H}/k_{4D}=0.97)。この理由を説明せよ。



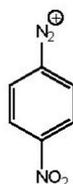
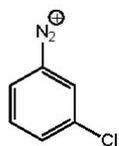
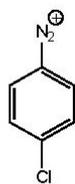
- e) 以下の表に、各ピリジン濃度[py]における化合物**1H**及び化合物**1D**と化合物**2**の反応の2次速度定数を示す。定性的及び定量的に、[py]に対する反応速度と同位体効果の変化について説明せよ。(各ピリジン濃度は、pH6.6でピリジンのプロトン化により得られた遊離塩基型の値である。)

| [py], mol L ⁻¹ | k _{1H} , L mol ⁻¹ s ⁻¹ | k _{1D} , L mol ⁻¹ s ⁻¹ | k _H /k _D |
|---------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 0.0232 | 6.01 | 1.00 | 6.01 |
| 0.0467 | 11.0 | | |
| 0.0931 | 22.4 | | |
| 0.140 | 29.5 | | |
| 0.232 | 46.8 | | |
| 0.463 | 80.1 | | |
| 0.576 | 86.1 | | |
| 0.687 | 102. | | |
| 0.800 | 106. | | |
| 0.905 | 110. | 30.4 | 3.62 |

- f) ピリジン濃度を上昇させたとき、化合物**4H**と化合物**5**の反応の速度定数の変化を予測せよ。

g) 以下に、ジアゾニウム塩の構造と各ジアゾニウム塩と化合物**1**の反応における速度論的同位体比を示す。このような速度論的同位体効果の違いが観測される理由を説明せよ。(ただし、ピリジンを加えないで反応したものとする。)

Diazonium ion:



k_{1H}/k_{1D} :

6.55

5.48

4.78