

# アミノオキシド類のポーラログラムの非可逆理論による解析

伊達 善夫・山本 春海 (化学研究室)

Yoshio DATE, Harumi YAMAMOTO

## Application of a Theory of Irreversible Polarographic Waves to the Reduction of Amine Oxides

### 1 緒 言

一連の有機化合物の化学構造と反応性との関係という重要な主題において、ポーラログラフイーにおける半波電位 ( $E_{1/2}$ ) を化合物の電極反応性を示す尺度として用い、これを、なにかの点で、研究せんとする分子またはイオンを特徴づけることの量に対して点描する操作はしばしば行なわれて来ている。電極において電気化学的平衡が成立する場合すなわち電極過程が可逆的な場合には、 $E_{1/2}$  は簡単に電極過程に含まれるところの自由エネルギーに関係づけられるから<sup>(1)</sup>、上記の操作は明らかに意味ある結果につながる訳である。これに対し、電極過程が非可逆の場合には注意を必要とする。というのはこの場合  $E_{1/2}$  は電極過程に対する自由エネルギー変化に直接関係づけられないし、時にはこの反応の活性化エネルギーにさえも関係づけられないことがあるからである。かくてこの場合、 $E_{1/2}$  は波上の他の点とくらべ、より以上の意味を有しないことになる。

このような非可逆波においては、後述のごとく (9)式参照)  $E_{1/2}$  の代りに一般に意味のあるのは  $k_f^0$  および  $\alpha n_a$  の両者であり、一連の類似構造をもった物質群を比較する場合、 $\alpha n_a$  がほぼ一定値を有するという仮定に立脚するときのみ  $E_{1/2}$  は  $\log k_f^0$  と平行性をもつ筈である。既報におけるアミノオキシドの  $E_{1/2}$  とアミンの  $pK_a$  との点描はかかる意味においてなされたものであり、それぞれの  $E_{1/2}$  によってオキシドの構造上の特質を論じて来た。しかしながら、もし  $\alpha n_a$  値におけるかような仮定が成立しない場合には、前述のごとき  $E_{1/2}$  の点描には必ずしも信頼がおけないことになる。したがって非可逆ポーラログラフ波の特徴をとらえその性格を正しく把握するためには、これを非可逆波の理論によって解析することが必要となってくる。

絶対反応速度論をポーラログラフイーに適用することにより非可逆的な電流電圧曲線の理論を最初に樹立しようとしたのは Eyring とその共同研究者達であり、彼等は拡散の問題を所謂 Nernst の拡散層の概念によって解釈しようとした。田中および玉虫<sup>(7)</sup> これと同様な考えによる方法を進めた。これに対し、電極における拡散現象に対応する境界値問題を解くことにより、一層厳密な観点から非可逆過程を取扱おうとする試みが Delahay, Evans, Smutek<sup>(8)(9)(10)</sup> および神原等の各研究者グループによって独立に為され、また拡散過程に定常状態の存在を仮定することによって問題を解こうとする試みが Tockstein<sup>(12)</sup> によって行なわれた。

われわれは、Delahay<sup>(8)</sup> らによって発展させられた非可逆波の理論を既報に与えた各種アミノオキシドのポーラログラムの解析に適用することにより、オキシドの構造と電極過程との関係をより厳密な立場より検討すると共に、すでに論じたアミノオキシドの半波電位がその構造上の特質を示すパラメーターとしてもつ意義およびその限界等に関し

て考察を加えた。

## 2 理 論 式

水銀滴下極において、1滴の生長する時間内の瞬間電流は

$$i = 1255nm^{2/3}t^{2/3}C^0k_f \exp(Q^2t) \operatorname{erfc}(Qt^{1/2}) \quad (1)$$

で与えられる。

ただし

$$\operatorname{erfc}(Qt^{1/2}) = 1 - 2/\pi \int_0^{Qt^{1/2}} \exp(-z^2) dz \quad (2)$$

$$Q = k_f/D_0^{1/2} + k_b/D_R^{1/2} \quad (3)$$

である。ここに  $m$  は水銀滴下極よりの滴下量 (mg/sec) を、 $t$  は滴下時間間隔 (sec) を、 $n$  は還元に与る電子数を、 $C^0$  は被還元物質の溶液中濃度 (m mol/cm<sup>3</sup>) を、 $k_f$  および  $k_b$  はそれぞれ正および逆電極反応速度定数 (cm/sec) を、また  $D_0$  および  $D_R$  はそれぞれ被還元物質および還元生成物の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/sec) を表わすものとする。

電極過程が完全に非可逆であると考えられる場合には(3)式において  $k_b/D_R^{1/2}$  を無視して差支ないから(1)式は次の形をとる。

$$i = 1255nm^{2/3}t^{2/3}C^0k_f \exp(k_f^2t/D_0) \operatorname{erfc}(k_ft^{1/2}/D_0^{1/2}) \quad (4)$$

(4)式はまたつぎのごとく変形することが出来る。

$$i = 1255nm^{2/3}t^{2/3}C^0(1/t^{1/2}) \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (5)$$

ここに

$$\lambda = k_ft^{1/2}/D_0^{1/2} \quad (6)$$

である。

一方拡散のみによって支配される電流  $i_d$  は

$$i_d = 1255nm^{2/3}t^{2/3}D_0^{1/2}C^0(1/\pi^{1/2}t^{1/2}) \quad (7)$$

で与えられる故、(5)式と(7)式より

$$i/i_d = \pi^{1/2} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (8)$$

をうる。

波に沿った各点における  $i/i_d$  は実験的に測定することが出来るから、これに相当するパラメーター  $\lambda$  を求めれば(6)式より  $k_f$  を計算することが可能である。

かくして求められる  $k_f$  はまた次式にしたがって電極電位  $E$  と共に変化する。<sup>(14)</sup>

$$k_f = k_f^0 \exp(-\alpha n_a FE/RT) \quad (9)$$

ここに  $k_f^0$  は  $E=0$  における速度定数、 $n_a$  は律速段階において反応に与る電子数、 $F$  はファラデー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度そして  $\alpha$  は標準水素電極にかかる電位のうち正反応を促進するのに寄与する割合を示す。(9)式において  $E$  に対する  $\log k_f$  の点描は  $k_f^0$  および  $\alpha n_a$  の値を与えることが示される。

正電極反応に対する活性化自由エネルギー  $\Delta F_f^\ddagger$  は絶対反応速度論により  $k_f^0$  の値から計算することが出来る。すなわち

$$k_f^0 = (kT/h) \rho \exp(-\Delta F_f^\ddagger/RT) \quad (10)$$

ここに  $k$  は Boltzmann 定数、 $h$  は Planck の定数である。 $\rho$  は“反応層の厚さ”で電極反応が不均一過程であるために導入された因子である。そして  $\rho$  の値は還元される物質の2個の分子またはイオンの間の溶液中における平

均距離と同程度であると考えられており、普通希薄溶液 ( $10^{-3}\text{mol/l}$  程度) では  $10^{-6}\text{cm}$  程度とみなされている。<sup>(8)</sup>

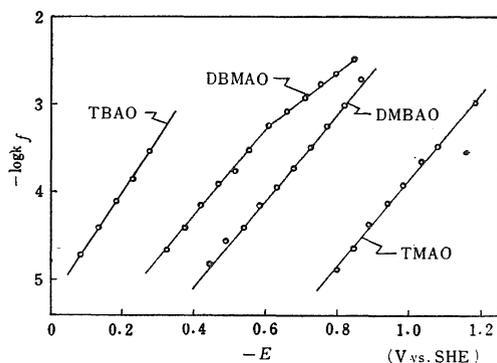
### 3 結 果 と 考 察

前述の理論にしたがって、すでに報告したトリメチルアミノキシド (TMAO)、ジメチルベンジルアミノキシド (DMBAO)、ジベンジルメチルアミノキシド (DBMAO)、およびトリベンジルアミノキシド (TBAO) 等の脂肪族アミノキシドと、ジメチル *p*-トルイジンオキシド (DM*p*TO)、ジメチル *p*-クロルアニリンオキシド (DM*p*ClAO)、ジメチル *m*-クロルアニリンオキシド (DM*m*ClAO)、ジメチル *o*-トルイジンオキシド (DM*o*TO) およびジメチル *o*-クロルアニリンオキシド (DM*o*ClAO) 等の核置換ジメチルアミノキシドの<sup>(4)</sup> pH 1.2 (TMAO のみは pH 2.2) におけるポーログラムの解析を行なった。これらのものは、すでにそれぞれの群において  $E_{1/2} \sim pK_a$  関係と化学構造との関連性を論じて来たので本報で取扱う理論的解析の結果と比較考察を行なうのに好都合である。

ポーログラムの各点における  $k_f$  値は (6) 式により  $\lambda$ ,  $D$  および  $t$  から計算されたが、このうち  $\lambda$  は Koutecky<sup>(16)</sup> によって (8) 式に対して求められた  $i/i_d$  対  $\lambda$  の数表をもとにして 1 滴の水銀が生長する間の平均電流の比  $i/i_d$  から求めた。また、各アミノキシドの  $D$  は DMAO のそれを基準にして Northrop-Anson の式<sup>(17)</sup> ( $D_1/D_2 = M_2^{1/2}/M_1^{1/2}$ ) により計算した値を使用した。それらの値を第 1 表に示す。これらの個々の値は必ずしも充分な信頼性を示すものではないが、本報におけるごとく一連の有機化合物を比較する目的に対してはこのような一定の基準にしたがって  $D$  を求める方法は妥当であると思われる。

第 1 表 アミノキシドオキソニウムイオンの拡散係数 ( $D$ )

アミノキシド	$D \times 10^6$ $\text{cm}^2/\text{sec}$	アミノキシド	$D \times 10^6$ $\text{cm}^2/\text{sec}$
TMAO	10.53	DMAO	7.81
DMBAO	7.74	DM <i>p</i> TO	7.43
DBMAO	6.64	DM <i>p</i> ClAO	7.00
TBAO	5.23	DM <i>m</i> ClAO	7.00
		DM <i>o</i> TO	7.43
		DM <i>o</i> ClAO	7.00



第 1 図 脂肪族アミノキシドにおける  $\log k_f \sim E$  関係

上にのべた脂肪族アミノキシドにおける  $\log k_f \sim E$  の点描を第 1 図に示した。この場合正常な限界電流のえられないものについては、既報で行なったと同様それぞれの  $i_d$  を DMBAO のそれを基準にして  $D$  値の比較から計算した。そしてその場合  $\log k_f \sim E$  の点描は波の正常部分についてのみ行なった。いずれの場合にも良好な直線関係がえられ、これはこれらオキシド類の電極過程が前述の非可逆理論を適用する対象として適当であることを示すものである。DBMAO の場合にのみ  $-0.61\text{V}$  (vs. SHE) 付近で直線に屈曲が見出されたが、これは  $-0.61\text{V}$  より陰電位のポーログラム部分がすでに電極表面にある程度吸着されていることを示すものであろう。この場合特に注目すべきことは、DBMAO および TBAO 等ポーログラムの一部または大部分が吸着によって欠損あるいは変形をうけると、 $E_{1/2}$  の測定は既述のごとく外挿法を用いるため必然的にある程度の任意性とそれから結果する不正確さを免れ得ないが、他方  $k_f^0$  の方は波の正常部分のみの点描によってえられた直線から求めることが出来るため  $E_{1/2}$  の場合のよ

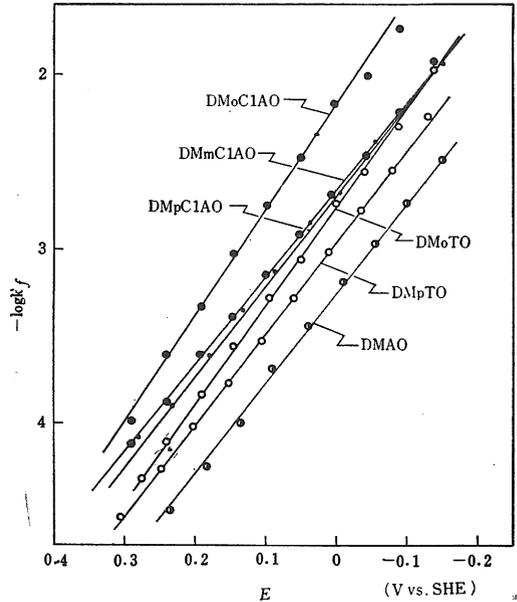
うな任意性を殆ど含まないことである。

核置換ジメチルアニリンオキシドに対する同様な点描もまた、第2図に示すごとく良好な直線関係となった。

つぎに、(9) 式および (10) 式により、これらの直線からそれぞれの電極過程に関与する各物理化学的量を計算すると第2表および第3表がえられた。

各直線の傾斜  $\alpha_{na}$  は、脂肪酸アミノオキシドでは TBAO が少しく大きな値を示す以外は殆ど相等しく、また核置換ジメチルアニリンオキシドでは *o*-置換体が僅かに大きな値を示すほかはあまり変化がない。そしてこれらの値はすでにのべたごとく  $n = 1$  と考えるならば、両系列のすべてのアミノオキシドの電極過程が殆ど完全に非可逆であることを示している。

つぎに各脂肪酸アミノオキシドに対する  $\log k_f^0$  を相当する  $E_{1/2}^{(2)}$  に対して点描すると、第3図に示すごとく TMAO, DMBAO および DBMAO の3者が一直線上にならぶ一方 TBAO の  $E_{1/2}$  はこの直線より 0.23 V だ



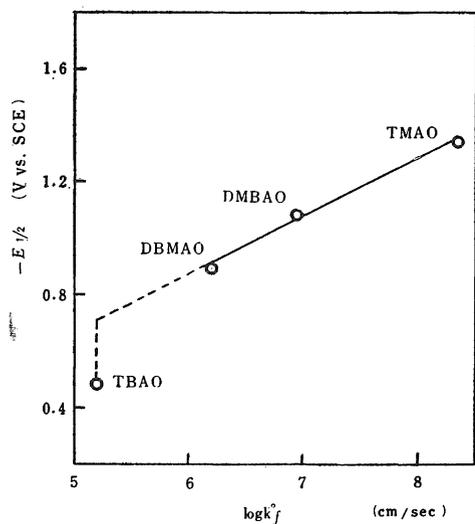
第2図 核置換ジメチルアニリンオキシドにおける  $\log k_f \sim E$  関係

第2表 非可逆理論によるポーログラムの解析結果 (その1) 脂肪酸アミノオキシド

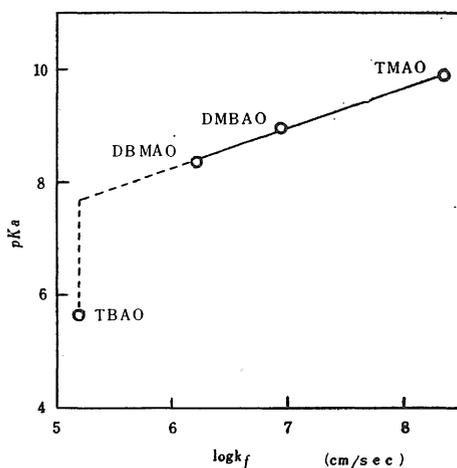
アミノオキシド	$\log k_f^0$	$k_f^0 \times 10^7$ cm/sec	$\alpha_{na}$	$\Delta F_f^{\ddagger}$ kcal/mol
TMAO	-8.740	0.0182	0.28	21.2
DMBAO	-6.970	1.07	0.29	18.8
DBMAO 1st	-6.230	5.89	0.29	17.8
( " 2nd)	(-5.120)	(70.8)	(0.18)	(16.3)
TBAO	-5.240	57.6	0.36	16.4

第3表 非可逆理論によるポーログラムの解析結果 (その2) 核置換ジメチルアニリンオキシド

アミノオキシド	$\log k_f^0$	$k_f^0 \times 10^3$ cm/sec	$\alpha_{na}$	$\Delta F_f^{\ddagger}$ kcal/mol
DMAO	-3.265	0.543	0.30	13.7
DMpTO	-2.965	1.08	0.31	13.3
DMpClAO	-2.700	2.00	0.31	13.0
DMmClAO	-2.670	2.14	0.29	12.9
DMoTO	-2.755	1.76	0.33	13.0
DMoClAO	-2.175	6.68	0.36	12.2

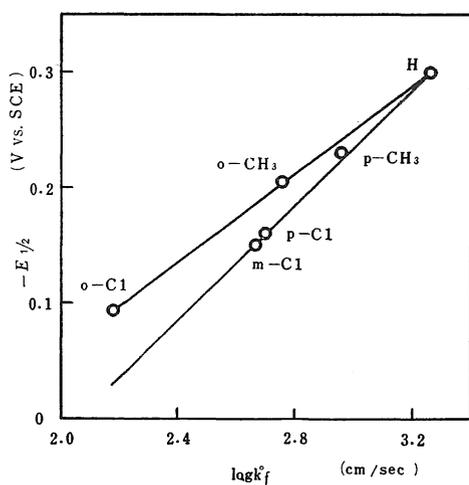


第3図 脂肪酸アミノキッドにおける  $E_{1/2} \sim \log k_f^0$  関係

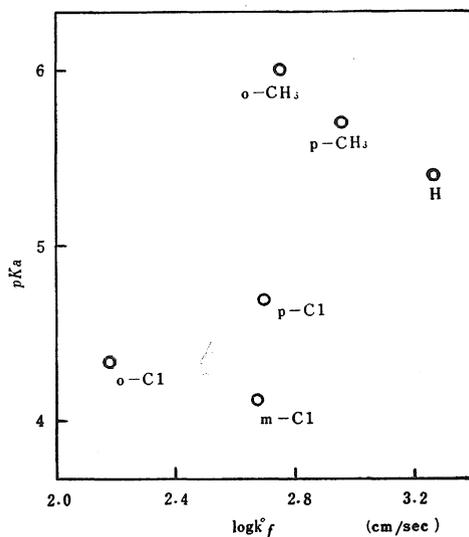


第4図 脂肪酸アミノキッドの  $\log k_f^0$  と  
もとのアミンの  $pK_a$  との関係

け陽電位側にずれた。すでにのべたとく、Nに結合するメチル基の代りにベンジル基が導入されて生ずる効果が、前者においては主として極性の変化にもとづくものであり、他方 TBAO では3個のか高いベンジル基によるオキッドカチオンの立体歪および水加の立体障害など立体効果の変化にもとづくものであることを考慮するならば、第3図における TBAO の点描にみられるような  $E_{1/2}$  と活性化自由エネルギーとの平行関係よりの偏倚はこのような立体効果すなわち Arrhenius 式におけるエントロピー項の変化に起因するものと称して差支ないであろう。そしてこれはまたすでにのべたところの  $\alpha_{nv}$  値の差異の根拠ともなる訳である。かくて一般に、非可逆波における  $E_{1/2}$  は被還元



第5図 核置換ジメチルアニリンオキッドにおける  $E_{1/2} \sim \log k_f^0$  関係



第6図 核置換ジメチルアニリンオキッドの  $\log k_f^0$  ともとのアミンの  $pK_a$  との関係

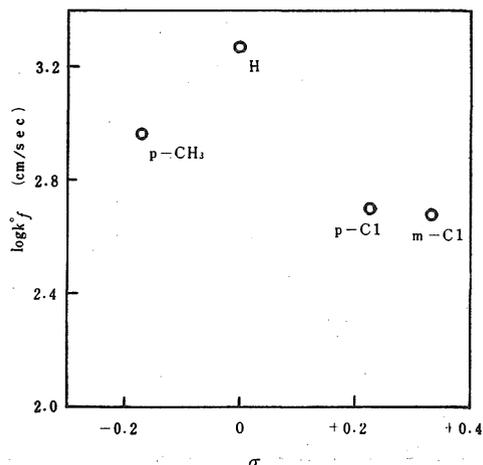
物質のもつ立体効果の大きい場合には化学構造の特質を示すべきパラメーターとして使用するのに難点があるといわなければならない。

しかしながら本報で取扱う脂肪酸アミノオキシドの場合には、これらの  $\log k_f^0$  をもとのアミンの  $pK_a$  に対して点描するとき、第4図に示すごとく先にのべた  $E_{1/2} \sim pK_a$  関係と少くとも定性的には一致する関係がえられたことから、TBAO の  $E_{1/2} \sim \log k_f^0$  関係に直線性より多少の偏倚が認められたにも拘らず既報<sup>(2)</sup>で構造と電極還元性とと比較に使用した  $E_{1/2}$  は各脂肪酸アミノオキシドの構造上の特質をほぼ表わしているといっても差支ないであろう。

つぎに、各核置換ジメチルアニリンオキシドの  $\log k_f^0$  を相当する  $E_{1/2}$  に対して点描すると、第5図に示すごとく  $p$ -および  $m$ -置換体と  $o$ -置換体とではそれぞれ傾斜の異なる別個の直線がえられ、それぞれの系列において  $E_{1/2}$  が活性化自由エネルギーと平行関係にあることが示された。このように  $p$ -および  $m$ -置換体と  $o$ -置換体とで異なるのは、後者では  $o$ -置換基と反応中心とが接近して生ずる立体効果により活性化エントロピー項が前者の場合に比べて変化するためであると解釈される。

第5図において  $p$ -および  $m$ -置換体に対してえられた直線を基準にすると、DM $o$ TO および DM $o$ ClAO の  $E_{1/2}$  はこの直線よりそれぞれ 0.03 V および 0.06 V だけ陰側に偏倚していることが判る。

つぎに、これらの  $\log k_f^0$  の値をもとのアミンの  $pK_a$  に対して点描すると第6図が、また Hammett 則の  $\sigma$  値<sup>(19)</sup>に対して点描すると第7図がそれぞれ得られたが、これらの図における各オキシドの点描の相対的位置は既報<sup>(4)</sup>で示された  $E_{1/2} \sim pK_a$  関係図および  $E_{1/2} \sim \sigma$  関係図におけるそれぞれの相対的位置と定性的によく一致することが認められる。したがって、 $o$ -置換体に対する  $E_{1/2}$  が上述のごとく  $p$ -および  $m$ -置換体に対する  $E_{1/2}$  と活性化自由エネルギーとの平行関係から多少偏倚しているにも拘らず、なお既報<sup>(4)</sup>において構造と電極還元性とと比較に用いた  $E_{1/2}$  はそれぞれの核置換ジメチルアニリンオキシドの構造上の特質をほぼ代表していると称しても差支ないであろう。



第7図 核置換ジメチルアニリンオキシドにおける  $\log k_f^0 \sim \sigma$  関係

### 引用文献

1. Lingane, J. J. : J. Am. Chem. Soc. 61 : 2099, 1939
2. 伊達善夫 : 日本化学雑誌84 : 964, 1963
3. 伊達善夫 : 日本化学会中四国支部常会講演会要旨 : 1960
4. 伊達善夫 : 日本化学会第15年会講演要旨集 : 395, 1962
5. Eyring, H., Marker, L. and Kwoh, T. C. : J. Phys. and Colloid Chem. 53 : 187, 1949
6. Nernst, W. : Z. physik. Chem. 47 : 52, 1904
7. Tanaka, N. and Tamamushi, R. : Bull. Chem. Soc. Japan. 23 : 110, 1950
8. Delahay, P. : J. Am. Chem. Soc. 75 : 1430, 1953
9. Evans, M. G. and Hush, N. S. : J. chim. phys. 49 : c159, 1952
10. Sruetek, M. : Collection Czechoslov. Chem. Commun. 18 : 171, 1953

11. Kambara, T. and Tachi, I. : Bull. Chem. Soc. Japan 25 : 135, 1952
12. Tockstein, A. : Collection Czechoslov. Chem. Commun. 16 : 101, 1951
13. Mac Gillavry, D. and Rideal, E. K. : Rec. trav. chim. 56 : 1013, 1937
14. Glasstone, S., Laidler, K. J. and Eyring, H. : The Theory of Rate Processes : 1941, New York, p. 575
15. 同上, p. 584
16. Koutecky, S. : Chem. Listy 47 : 323, 1953
17. 舘 勇 : ポーラログラフイー : 1954, 東京, p. 333
18. 伊達善夫 : 日本化学雑誌 84 : 875, 1963
19. Hammett, L. P. : Physical Organic Chemistry : 1940, New York, p. 184

### Summary

The theory of irreversible polarographic waves was applied to the reduction of a series of aliphatic amine oxides such as trimethyl-, dimethylbenzyl-, dibenzylmethyl- and tribenzyl-amine oxides, and of a series of substituted N, N-dimethylaniline oxides such as dimethyl-*p*-toluidine-, dimethyl-*p*-chloraniline-, dimethyl-*m*-chloraniline-, dimethyl-*o*-toluidine- and dimethyl-*o*-chloraniline oxides. In every case, a well-defined straight line was obtained in the relation between  $\log k$  and  $E$  (vs. SHE). In aliphatic amine oxides the plot  $\log k_f^0$  vs.  $E_{1/2}$  for the first three yielded a straight line, while the one for the last deviated somewhat from the line. On the other hand, the plot for N, N-dimethylaniline oxides substituted in para or meta position fell into a straight line a little different in its slope from that for those substituted in ortho position.

In spite of the above fact, those deviations are rather small, and the relation between  $\log k_f^0$  values for the oxides and  $pK_a$  values for the parent amines in both groups agrees at least qualitatively with that between  $E_{1/2}$  and  $pK_a$  shown formerly.<sup>(2)(4)</sup> Therefore we may say that the above  $E_{1/2}$  values used in the comparison between the molecular structure and the electrode process roughly show the characters of the structure of each amine oxide.