

## ピナコール転位

## 第2報 有機酸と無機酸を用いたピナコール転位

堀 卓 也・井 上 真 一

## Pinacol Rearrangement by means of Organic and Inorganic acids

Takuya HORI, Shinichi INOUE

## 要 旨

本報は、前報に引き続きピナコール転位の反応速度測定について述べたものである。

種々の温度で濃硫酸と四フッ化ホウ素酸のピナコール転位速度が測定された。測定方法は前報と同様に、I・Rスペクトルによるピナコールのカルボニル吸収への定量により行なったものである。溶媒としては、不均一系反応の四塩化炭素と均一系反応のアセトニトリルを使用した。予期された様に限定された温度範囲(15~25°C)では、Arrhenius則が適用できた。

活性化エネルギーは、均一、不均一反応共に約15~25kcal/mole として頻度因子は、多少のばらつきがみられるが約 $2\sim 8 \times 10^{10\sim 15} \text{ sec}^{-1}$ と満足なものであった。

## 1 緒 言

ベンズピナコールの有機酸による転位反応につき、その反応速度パラメーター(活性化エネルギー、頻度因子)を測定した。さらにピナコールを使用しピナコール転位速度について検討を加えた。ピナコール転位については、これまで多くの研究が報告されているが、それらはいずれも無機酸によるものが多く、以前にも述べた様に有機酸については極く少数しか報告されていないためこの実験を行なった。

前報では、有機酸としてトリフルオール酢酸を溶媒として均一系の四塩化炭素溶液を使用し活性化エネルギーと頻度因子を求め、また、補足として無機酸(濃硫酸)による測定をも行なった。そして活性化エネルギー 15~20 kcal/mole, 頻度因子 $1\sim 3 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ であることを見出した。また反応機構は、一応推測的な事は述べたが詳細には言及していない。

本報では、ピナコールを使用し有機酸として四フッ化ホウ素酸を、溶媒として四塩化炭素とアセトニトリルを選び均一系反応、不均一系反応の転位速度測定を実施し、活性化エネルギー、頻度因子について検討した。

## 2 実 験

## 2.1 試 料

使用ピナコールは、アセトンを原料としグリコール化反応を利用し、ピナコール水和物を合成<sup>2)</sup>し、さらに脱水する事によりピナコールを得る表Iの方法で合成し、

I・Rスペクトルで同定したものである。また溶媒(四塩化炭素、アセトニトリル)は、精製して用いた。

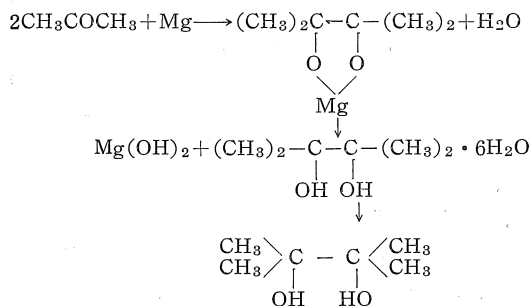
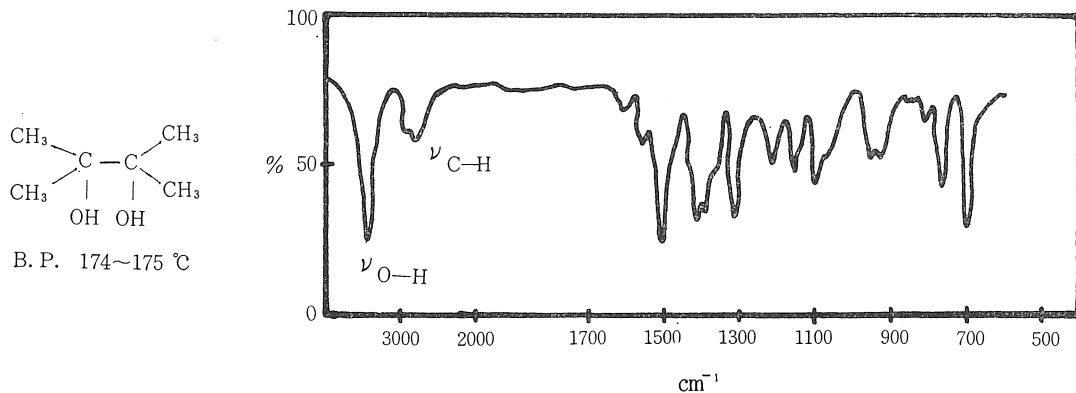


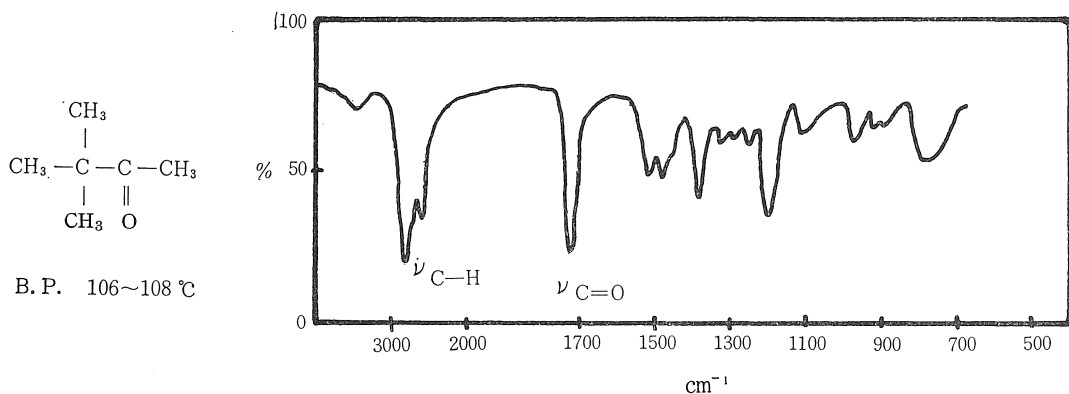
表 I ピナコールの合成経路

## 2.2 測定装置及び測定法

前報と同様に、転位したピナコロンカルボニルに注目し、I・Rスペクトルによる定量法を使用した。2.1で合成したピナコールを溶媒に溶かし、四塩化炭素、アセトニトリル共に $0.03 \text{ mole/l}$ にし(検量から得られた測定可能濃度)、次いで無機酸では濃硫酸を各々0.1と0.2 ml, 有機酸では四フッ化ホウ素酸を各々0.5mlと1.0ml加え、一定温度で反応開始後一定時間経過毎に定量する。溶媒アセトニトリルは均一系反応で、触媒自体の吸収がカルボニル吸収を妨害するため触媒を除去し(反応停止



図I ピナコールの B.P. と I・R スペクトル



図II ピナクロンの B.P. と I・R スペクトル

をもかねる), 測定を行なった. 測定装置は, 一定温度を保つために電子低温槽TE-202 (シャープ電気KK) を使用し, I・Rには日立赤外分光光度計EPI-S<sub>2</sub>型で使用セルは液体用気密セル (NaCl) 層厚0.5mmを使用した.

### 2.3 転位生成物の確認

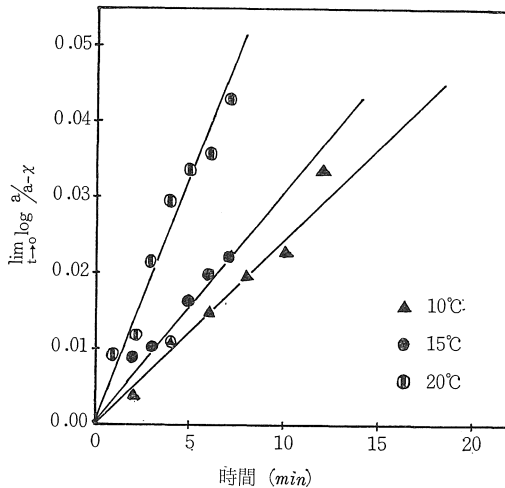
転位生成物 (ピナクロン) は, 標準物及び文献と比較しB.P.とI・R スペクトルで確認した.

## 3 実験結果及び考察

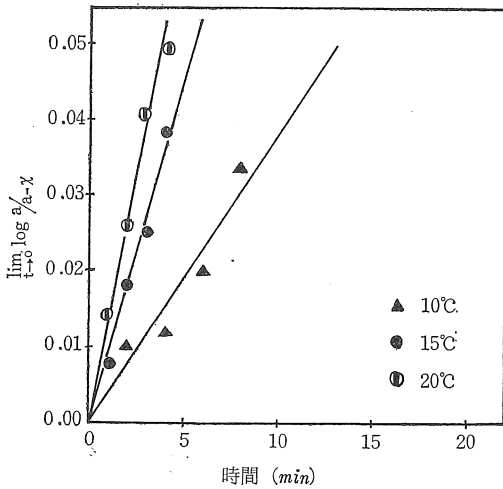
### 3.1 無機酸 (濃硫酸) による転位反応の活性化エネルギーと頻度因子

ベンズピナコール転位速度の際予期された様に, 活性化エネルギー15~20kcal/moleを示したが, ピナコール転位速度においてもまた活性化エネルギー15~25kcal/mole及び頻度因子共に満足なものである. また Arrhenius 式<sup>3,4)</sup>の成立条件も前報と同様に温度範囲が大きくなるとばらつきが目立ち一次式にあてはまらなくなり Arrhenius 式の成立は不可能で, 温度範囲としては15~20°Cがやはり最適な範囲と言えよう. カルボニウムイオン生成の際に, 置換基の違い (∅, CH<sub>3</sub>) による効果

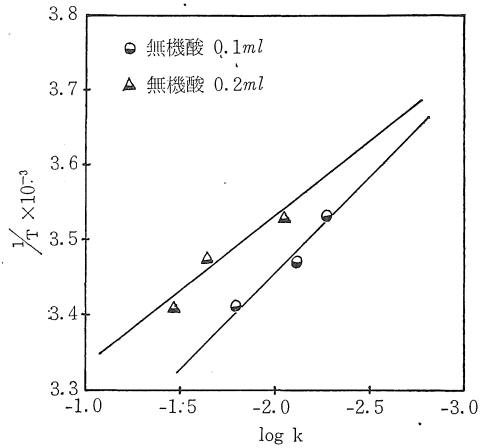
が表われるかと期待したが, 結果からはほぼ効果は関係していないようである. 他の諸要因 (溶媒, 温度, 解媒濃度) が考えられるがその測定条件が最適であれば, ほぼ予期した値 (理論値) に近似した値が得られる.



図III 酸触媒0.1mlにおける  $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$  対 Reaction Time  $t \rightarrow 0$



図IV 酸触媒0.2mlにおける  $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$  対 Reaction Time



図V  $1/T$  対  $\log k$

Temp(°C)	10	15	20
$1/T \times 10^{-3}$	3.5336	3.4722	3.4130
$k \times 10^{-2}$	0.57	0.78	1.59
$\log k$	-2.2441	-2.1079	-1.7986

\* 酸触媒0.1ml

Temp(°C)	10	15	20
$1/T \times 10^{-3}$	3.5336	3.4722	3.4130
$k \times 10^{-2}$	0.89	2.26	3.14
$\log K$	-2.0506	-1.6459	-1.5031

\* 酸触媒0.2ml

表II 無機酸における  $1/T$ ,  $K$  と  $\log K$

酸 触 媒 conc $H_2SO_4$ (ml)	$E_a$ (kcal/mole)	$A$ ( $sec^{-1}$ )
0.1	16.88	$7.41 \times 10^{10}$
0.2	20.43	$8.07 \times 10^{13}$

表III 無機酸における活性化エネルギーと頻度因子

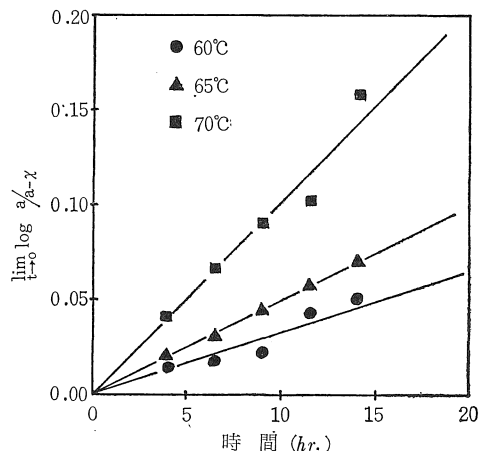
### 3.2 有機酸 (四フッ化ホウ素酸) による転位反応の活性化エネルギーと頻度因子

有機酸でもやはり無機酸と同様に (5~20°C) の温度範囲が最適である。また今回は溶媒に四塩化炭素 (不均一系反応), アセトニトリル (均一系反応) を用いて転位速度を検討した。

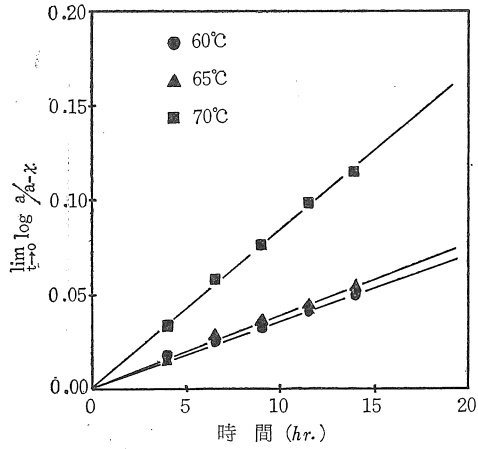
有機酸 (四フッ化ホウ素酸) の転位速度に際し, その酸強度と他の要因からその条件を設定し, 触媒量は 0.5 と 1.0 ml, 溶媒は四塩化炭素 (不均一系反応), アセトニトリル (均一系反応) を使用した。

不均一系反応, 均一系反応共にその活性化エネルギーは, 無機酸よりも大きい事から酸強度の影響が考えら

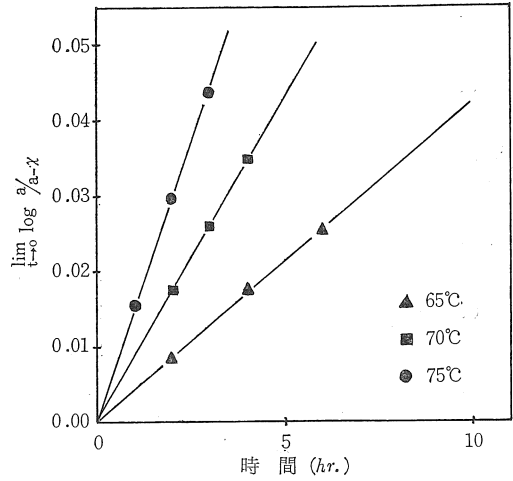
れ, 不均一系反応では触媒濃度に対しその活性化エネルギーの大きさは逆比例し, 均一系反応は正比例している事は, 反応の溶媒効果 (カルボニウムイオン生成に影響) によると考えられる。また頻度因子からも同様な事がいえる。



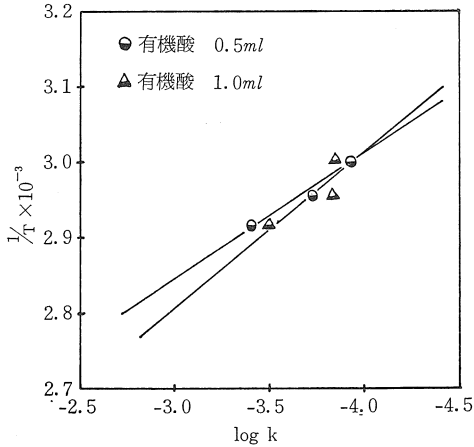
図VI 溶媒  $CCl_4$  で酸触媒0.5mlにおける  $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$  対 Reaction Time



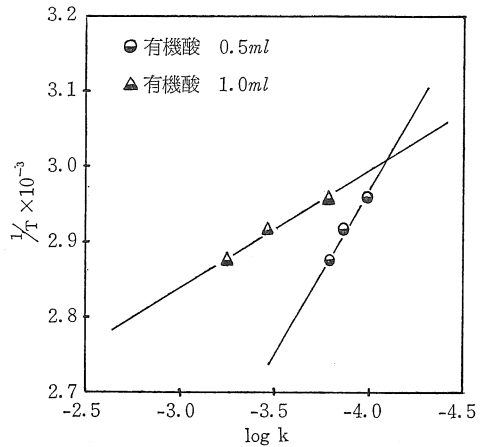
図VII 溶媒  $\text{CCl}_4$  で酸触媒1.0mlにおける  $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$  対 Reaction Time



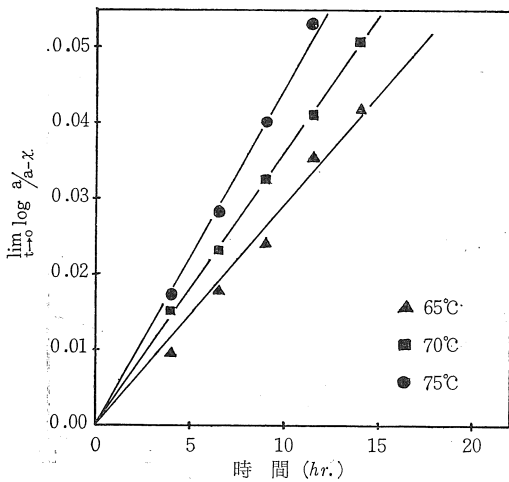
図X 溶媒  $\text{CH}_3\text{CN}$  で酸触媒1.0mlにおける  $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$  対 Reaction Time



図VIII 溶媒  $\text{CCl}_4$  の  $1/T$  対  $\log k$



図XI 溶媒  $\text{CH}_3\text{CN}$  の  $1/T$  対  $\log k$



図IX 溶媒  $\text{CH}_3\text{CN}$  で酸触媒0.5mlにおける  $\lim_{t \rightarrow 0} \log a/a-x$  対 Reaction Time

Temp(°C)	60	65	70
$1/T \times 10^{-3}$	3.0036	2.9586	2.9155
$k \times 10^{-4}$	1.24	1.91	4.00
logk	-3.9066	-3.7190	-3.3979

\* 酸触媒 0.5ml

Temp(°C)	60	65	70
$1/T \times 10^{-3}$	3.0036	2.9586	2.9155
$k \times 10^{-4}$	1.45	1.46	3.28
logk	-3.8386	-3.8356	-3.4841

\* 酸触媒 1.0ml

表IV 溶媒 CCl<sub>4</sub> の有機酸における  $1/T$ , K と logK

酸 触 媒(ml) HBF <sub>4</sub>	Ea(kcal/mole)	A(sec <sup>-1</sup> )
0.5	26.47	$3.87 \times 10^{15}$
1.0	18.64	$2.74 \times 10^8$

表V 溶媒CCl<sub>4</sub>の有機酸における活性化エネルギーと頻度因子

Temp(°C)	65	70	75
$1/T \times 10^{-3}$	2.9586	2.9155	2.8736
$k \times 10^{-4}$	1.07	1.39	1.70
logk	-3.9706	-3.8570	-3.7696

\* 酸触媒 0.5ml

Temp(°C)	65	70	75
$1/T \times 10^{-3}$	2.9586	2.9155	2.8736
$k \times 10^{-4}$	1.64	3.34	5.71
logk	-3.7844	-3.4766	-3.2434

\* 酸触媒 1.0ml

表VI 溶媒 CH<sub>3</sub>CN の有機酸における  $1/T$ , K と logK

酸 触 媒(ml) HBF <sub>4</sub>	Ea(kcal/mole)	A(sec <sup>-1</sup> )
0.5	10.71	$1.04 \times 10^3$
1.0	29.00	$1.37 \times 10^{15}$

表VII 溶媒 CH<sub>3</sub>CN の有機酸における活性化エネルギーと頻度因子

#### 4 ま と め

ピナコール転位反応速度について無機酸, 有機酸共に前報と同様に限られた温度範囲では Arrhenius 式が適用でき一次反応であると考えられる。そしてその反応速度定数, 活性化エネルギー, 頻度因子が求められた結果, ピナコール転位反応における活性化エネルギーは 15~25kcal/mole が得られたし, 頻度因子として  $2 \sim 8 \times 10^{10} \sim 10^{15} \text{sec}^{-1}$  が得られた。

無機酸(濃硫酸)では一様な結果が得られたが, 有機酸については均一系反応, 不均一系反応についてやはり相違が生じる。3.2で述べた様にその酸強度の影響 (25 kcal/mole と増大) と溶媒効果によるものが考えられる。

よく知られている様にピナコール転位は, 1) 水素イオンが付加したグリコールから水が脱離して, カルボニウムイオンを生成 2) カルボニウムイオンが 1,2-移動で転位して水素イオンが付加しケトンを生成する 2段階で進行する。

従って活性化エネルギーの増大について考えられるのは, カルボニウムイオン生成時であるから, 均一系反応と不均一系反応で溶媒と使用酸が独自に作用するのではなく, お互いに影響し合い協動的に作用することであろう。この点は, 均一系反応の逆比例, 不均一系反応の正比例関係から暗示されている。また頻度因子の値からは未知の件も残されているのでつぎの研究に俟たねばなら

ない。

最後に、本研究に協力された山田俊朗君に謝意を表します。

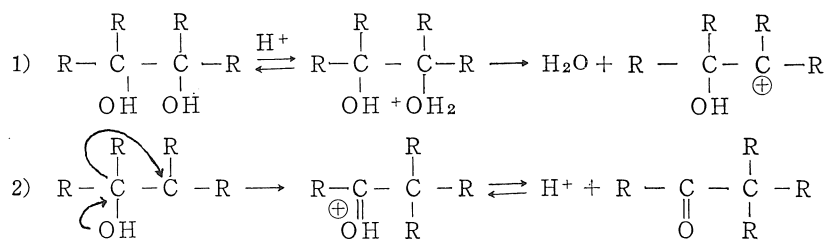


表 VIII

文 献

- 1) 堀 卓 也, 井 上 真 一, 愛知工大研報, 7, 67 (1972) .
- 2) Organic Syntheses, Coll, Vol I, 459.
- 3) 反応速度計算法, 大岩正芳著 (朝倉書店) .
- 4) 絶対反応速度論 (上), アイリング著 (吉岡書店) .