

助教・田中 明

大学院先端科学研究部 理学系 化学分野

## ▶ 研究内容

次亜塩素酸に対するアミンの求核反応

次亜塩素酸に対するアミンの求核反応

大学院自然科学研究科 理学専攻 化学講座

助教・田中 明

E-mail [tanaka@kumamoto-u.ac.jp](mailto:tanaka@kumamoto-u.ac.jp)

アンモニアの速度定数は小さい

塩素は水道水の消毒や家庭用カビ取り剤などに広く利用されている。次亜塩素酸イオン中の塩素原子とアンモニアやアミンが反応しクロラミンを生成する。この反応の速度定数( $k_0$ )とアミンの酸生成定数( $K_H$ 、酸解離定数の逆数)の相関性を調べるとアンモニアのプロットは速度定数が小さいように思われる 図、左面。しかし、実際はアンモニアは異常に大きな酸生成定数を持つために、そのプロットは直線より下ではなく右にずれていると思われる。

求核性の尺度

求核性は酸生成定数、Hammett や Taft の置換基定数などで表される。陽イオン生成エンタルピー( $\Delta_f \text{ion}$ )は求核性の新たな尺度となり得る。アミンの陽イオン生成エンタルピーを求核性の尺度とした場合、適用範囲は狭いもののアンモニアも含めてアミンはよい相関性を示す 図、右面。酸生成定数と陽イオン生成エンタルピーの相関性をみると直線の関係ではないが、直線関係を仮定するとアンモニアの酸生成定数は相対的に大きいことがわかる 図、底面。

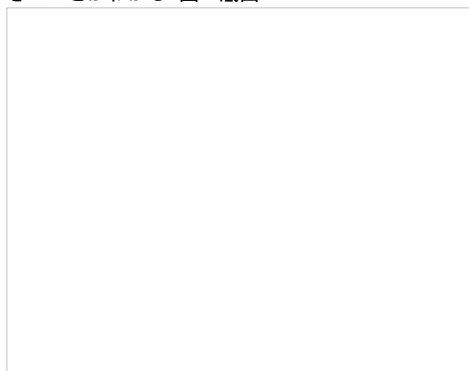


Figure Three dimensional plot of linear free energy relationship

**Rate constant of ammonia is smaller ?** : Chlorine has been widely used for disinfectant in water service, domestic fungicide, etc. Chlorine in hypochlorite ion reacts with ammonia and amines to produce chloramines. The plot of the rate constants ( $K_0$ ) of the reaction vs. the acid formation constants ( $K_H$ , reciprocal of acid dissociation constant) of amines gives a straight line, whereas the plot of ammonia looks lower below the line (Figure, left panel). In fact, ammonia shifts right but downward from the line because of its unusually larger acid formation constant.

**Measure of nucleophilicity** : Nucleophilicities are represented by the acid formation constants, Hammett or Taft's substituent constants, etc. Enthalpies of cation formation ( $\Delta_f \text{ion}$ ) can be a new measure of nucleophilicity. As the enthalpies of cation formation of amines are applied for a measure of nucleophilicity, ammonia in addition to amines is well correlated with the rate constants in the limited area (Figure, right panel). The relationship between the acid formation constants and the enthalpies of cation formation is bent. If the relationship is linear, ammonia should have relatively large acid formation constant (Figure, base).

[キーワード] 次亜塩素酸, 速度定数

## ▶ キーワード

次亜塩素酸    速度定数