

イオン反応の機構

吉 田 武 子

溶液反応、殊にイオン反応の研究は氣體反應のそれに比して餘り無く、従つて理論も氣體反應のそれに比して随分遅れて居る感があるのである。併し溶液反應の機構も量子力學的に考察される様になり其の發展は大に期待すべきものがある。茲に紹介せんとするものはイオン反應の中でも無極分子 XY を含む次の如き一分子及二分子反應に就いて Polanyi 及 Ogg¹⁾ のなせる考察を簡単にしたものである。

- (1) $XY \rightarrow X^+ + Y^-$ (一個の連結破壊)
- (2) $Z^- + XY \rightarrow ZX + Y^-$ (一個の連結破壊、一個の連結生成)
- (3) $XY + A^+ \rightarrow X^+ + YA$ (同 上)

之等の反應は形成される結合及切れる結合の數に就いて最簡單な場合である。之等の型の反應は主に有極溶媒の存在に於て起るから今は斯る場合に就いて述べよう。斯る溶液に於ては原子結合の破壊及形成の他に水和胞の破壊と形成も含まれて居るのである。上の (1) は簡單なる電解の場合であつて (2) と (3) は著者達が負イオン反應^{2) 3)} 及正イオン反應と命名して居るものである。

吾人は先づ、上の種々の型の反應の反應速度を支配する因子を考察しよう。扨て之等の反應には電子狀態の變化が伴はれて居るのである。かゝる場合初期狀態より終期狀態迄の變化に伴ふ核運動の全過程に於て、反應系は最低エネルギーを持つところの電子狀態に存在せんとする傾向を有するのである。此の事實は一般的原理であつて之に従はないものは甚だ遅い反應に限られて居るのである。故に吾人は此原理を用ひてイオン反應(特に電離及負イオン反應)を支配するところの種々の條件を考察しよう。然る後負イオン反應に於ける活性化エネルギーを理論的に算出し、之と實驗との比較を行はうとする。

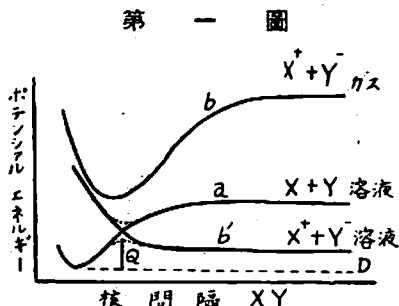
(I) 電 離

有機鹽化物の電離速度は或る場合には測定されるのである。⁴⁾ 而して之はその加水分解と密接な關係を有するとされてゐる。即ち後者は先づ炭素—ハロゲン結合が電離し、次に炭化水素基イオンが水と反應すると考へられて居るのであつて、其の加水分解の反應速度はその電離に由つて支配されると考へられて居る。⁵⁾

吾人はかゝる電離の速度に就いて考へ様とする。此の場合イオン電離の熱が中性原子への電離熱よりも小さい場合を探らう。かゝる場合にはポテンシャルエネルギー曲線は第一圖に示される如くである。

曲線 a は XY 分子の無極狀態のポテンシャルエネルギーを核距離の函數として示したものである。其の形は溶媒の存在に無關係であつて分子が瓦斯狀態なるや又は溶液狀態なるかによつてのみ變するものである。(b), (b') 曲線は夫々氣相及溶液相にある X^+Y^- 即ち有極分子の電子狀態に關する曲線である。

此の中、曲線 b は安定なるイオン分子に對する典型的なポテンシャルエネルギー曲線である。



其の右側の枝は主に電離の間に於けるクーロム引力によつて生ずるもので、左側の急峻なる枝はイオンの接近によつて生ずる急峻なる斥力ポテンシャルを示すものである。此の圖より、イオン状態の平均核間隔距離は無極状態のそれより大なる事が判るのである。此の事は、吾人の場合に於て Y 原子が Y^- になる時の直径の増加が、X 原子が X^+ になる時の直径の減少よりも大であるといふ事實によつて生ずるのである。

(b') 曲線は (b) 曲線と水和効果の重複によりて生ずるのである。即ち、此の水和作用は有極分子の解離熱を兩イオンの水和エネルギーの和だけ減少させるのであるから、水溶液に於ける電離熱は無極分子の解離熱よりも小になつて来るのである。此の事は常識的に考へても解る事であつて、イオンが水和作用を受ければ其等イオン間に作用する力は非常に減少して居る事が考へられるからである。斯る水和せる陰陽イオンが非常に相接近した場合を考へよう。此の兩イオンが接近するには水和胞の一部が破壊されねばならぬ。之に應じてポテンシャルエネルギーが増加し従つて斥力が生ずると考へられる。故にポテンシャルエネルギー 曲線は b' の如くなつて来て溶液中に於ける有極分子の存在は不安定となつて来るのである。

第一圖に示されて居る様に、曲線 (a) と (b') とは相交して居る。而して點線で示されて居る様に、交點の附近で二つの曲線は他の二つの曲線となつて分れて来るのである。之はよく知られて居る共鳴効果であつて、此の交點の附近に於ける新しい兩曲線の距離は二つの電子状態間に於ける作用、即ち共鳴エネルギーの尺度となるものである。今 XY なる無極分子が溶液中に於て解離する場合を考へよう。此の経過は前述の一般原理により新曲線の中の下のものによつて示されるのである。何となれば之が初期状態より終期状態へ系が變化する時に於ける最低エネルギーの道條であるからである。此の交點附近に於ける下の曲線の極大は、轉移點に相當するもので、此の點に於ける此の高さ Q は活性化エネルギーである。今 D を電離熱とすれば $Q-D$ は電離に對する眞の活性化エネルギーなる事が理解されるのである。之は勿論、逆の過程、即ち二つのイオンから無極分子が出来る時の活性化エネルギーとなるのである。

第一圖及上述せるところより、溶液に於ける無極分子の電離に對する眞の活性化エネルギーには次の三つの因子が關與して居る事を指摘する事が出来るのである。

(1) 中性解離原子或は原子團がイオンになる時には直径の増加を伴ふのである。故に此の變化が起きる爲には無極分子の結合が豫備的に延びる事を必要とする。此の際外部より與へたる仕事に相當する分子内のポテンシャルエネルギーの増加が活性化エネルギーである。

(2) 第二の因子は溶媒が關係して居る。分子がイオン化する時に於て各原子内の變化はかなり小なる核間隔距離にて起らねばならぬ。故にイオン電場は互に重複し、爲に水和エネルギーは核が大きく離れた時よりも著しく小となるのである。之は轉移點に於けるポテンシャルエネルギーの増加を意味し従つて活性化エネルギーは増加するのである。

(3) 二つの電子状態(無極及びイオン結合)間の共鳴現象は轉移點のポテンシャルエネルギーを低め従つて活性化エネルギーを減少させる。

以上の事より電離に於ても化學反應に於けるが如く、眞の活性化エネルギーの必要なる事は確からしい。併し此の點を決定すべき實驗的證明は未だ不充分であると言はねばならぬ。

以上の論議は電離のみならず一般イオン反應に應用し、其反應速度及活性化エネルギーを決定するに重要な因子を説明誘導する事が出来るのである。次に負イオン反應に就き此の論議を發展させて見よう。

(II) 負イオン反応

此の負反応は澤山知られて居て多くの動力學的研究が行はれて居る。然し之等の研究の大半はアルキルハロゲン化物を含む反應である。此の場合即ち、負イオンとアルキルハロゲン化物との反應に於て、負イオンは炭素—ハロゲン双極子の陽極の方へ向ふとされて居る。而して此の接近は恐らく炭素とハロゲン核を結ぶ線に沿ふて起るものとされて居る。即ち、 $Z^- + XY \rightarrow ZX + Y^-$ である。今此の場合に於けるポテンシャルエネルギー曲線が、如何なる形を取るかを見よう。

ポテンシャルエネルギー曲線

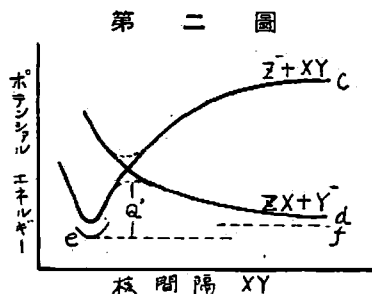
此の反應は電離の場合と多くの類似點を有して居る。故に反應に含まるゝ二つの電子状態のポテンシャルエネルギー函数を、電離の場合と同様な圖示法を用ふる事によつて明にする事が出来るのである。上述の如く反應が起る時には X, Y, Z の核は同一直線にあるが故にポテンシャルエネルギーは二つの座標の函数として與へられる。即ち ZX 及び XY の核距離はポテンシャルエネルギー表面を與へるのである。併し若し ZX の距離を一定にとれば、エネルギーは唯 XY のみの函数となる。故に一定の ZX に対する二元曲線は ZX, XY ポテンシャル表面の ZX 平面による切断面と與へらる。其の代表的な型を第二圖に示した。

第二圖に於ける曲線 (c) は無極分子 XY に関するものであつて、之が X から或る定距離 ZX' にある所のイオン Z^- と共に溶媒中に存在する時のポテンシャル曲線である。此の曲線の形が氣體 XY 單獨分子に對するものと同型になつて居るが之は豫想され得る事である。即ち溶媒とイオン Z^- との作用は、全曲線を上下に變位させるのみであつて、曲線 (e) は $ZX' = \infty$ の時の (c) 曲線の位置を示すものである。(簡單の爲に全曲線は示さなかつた)。故に此の曲線 (e) は反應系の初期状態を示すものである。曲線 (d) は無極分子 ZX と Y^- との溶中液に於ける相互作用を表示するものであつて、此の時 ZX の核距離は ZX' に等しいのである。此の場合に於ても ZX 分子に對するポテンシャル曲線は氣體分子のそれと同型と考へられるから距離 ZX に於ける變化が此の曲線の形を根本的に變化させるとは考へられない。故に距離 ZX の變化により此の曲線は上下に變位するのみである。曲線 f は ZX' が分子 ZX の正規状態に於ける核距離に相當する時の曲線 (d) の位置を示すものである。故に f の漸近値は明かに反應系の終止状態を示すのである。

曲線 (d) と曲線 (c) との交點は電解の場合に於て論じたと同様であつて、合成曲線は點線で示した。此の中下方の曲線は系が一の状態から他の状態へ移る時の過程を示し、 Q' は此經過をなすに必要な最小エネルギー量である。扱て此の場合に注意すべき事は此の圖に於て (c) と (d) との曲線の相互交叉の位置は ZX の値によつて定るのであつて、 ZX の各値に就いてそれに應ずる過程と Q' の値があるべき事である。此の無數の Q' 中の最小値は最低なる過程に相當するものであつて前述の一般定律により之が此の反應の活性化エネルギー Q に等しき事が判る。而して此の反應熱を D とすれば $Q-D$ は眞の活性化エネルギーを示すのである。

活性化エネルギーに関する諸因子

上述により此の負イオン反應と電解との機構の間には密接なる類似關係がある事が判るので



ある。故に各の活性化エネルギーに影響する因子も亦類似して居ると思はれる。實際電離に於て述べたる(1)及(3)の因子は負イオンの場合にもそのまゝ考へられる。即ち原子 Y が負イオン Y^- になる時には其の直径が大になるのであつて、第二圖に於ける (c), (d) 曲線の左側の急傾斜部間の距離は之によるのである。故に XY の豫備的延長は此の變化を起す爲に必要であつて之れに費される仕事が活性化エネルギーである。次に、兩電子状態 (c) 及 (d) 間の相互作用即ち共鳴現象は電離の場合と同様に轉移點に於けるポテンシャルエネルギーの減少を起し、活性化エネルギーを減少させるのである。

負イオン反應に於て活性化エネルギーに及ぼす溶媒の影響は電離に於けるよりは簡單である。即ち、反應が生ずる爲には分子 XY はイオン Z^- の水和胞に浸入する事が必要で、その仕事に相當するだけ轉移點に於けるポテンシャルエネルギーは増加しなければならぬ。それ故に (c) 曲線は其のエネルギー差だけ上方へ變移するのである。又轉移状態に於ては ZX はイオン Y^- の水和胞内に位置しなければならぬ。故に (d) 曲線の形狀は交叉點の附近に於てポテンシャルエネルギーの増大する方向に變移する事が考へられるのである。故にイオンの水和作用が強く大なる程活性化エネルギーは増加するのである。

最後にアルキルハロゲン化物を含む負イオン反應に於ては電離の場合になき新しき一つの因子があるのであつて、之は光學的轉位を伴ふ反應に於て現はれるのである。即ち斯る反應の轉位状態に於ては炭素原子の三つの原子價が四面體の正規位置より變位して作用イオンの接近方向に直角なる平面に列ぶと考へられるのである。故に之に伴ふ炭素の置換體等の變位には勿論エネルギーを必要とする。故に第二圖に於ける (c) 曲線は上方に變移し、又交叉點附近にて (d) はポテンシャルエネルギーを増加する方向に變移するのである。故に活性化エネルギーは炭素置換基をその正規状態の位置より轉移状態に於けるそれへ變位させるに必要なエネルギーだけ増加するのである。

上の四箇の因子は負イオン反應の活性化エネルギーに關し、本質的に完全なる説明を與へるものであつて、之等因子の評価によりある特別な場合には活性化エネルギーの眞の計算をなす事も出来るのである。茲に吾人は或る簡單なる反應につき此の取扱ひ方が如何になされるかを示し、動力學的研究が實驗的に既に爲されて居る種々のイオン反應に就て一般化し度いと思ふ。

活性化エネルギーの理論的計算

此の計算法は先づ第二圖に於て (c) 及 (d) 曲線で表されるエネルギー函數を ZX 及び XY なる核間距離の函數として計算し、次に Q' の數値を計算し、最後に trial によつて Q' の最小値即ち Q を見出すのである。注意すべきは此の計算の目的の爲には全エネルギー曲線の形及位置を知る必要はないのであつて、唯適當な部分、即ち曲線の最初及最後と殊に曲線の交叉點附近を知れば十分である事である。

今第二圖に於て (c) 及 (d) にて示されるエネルギー函數を夫々 $E_1(ZX, XY)$ 及 $E_2(ZX, XY)$ と記す。前に述べたる如く無極分子のポテンシャルエネルギー曲線の形は其周囲の状況に無關係であると假定した。同様に無極分子の結合が延長してもイオンと溶媒とに對する作用エネルギーは變化しないと假定する。今一つの假定は此等二つのエネルギーは二つの電子状態にある所のエネルギーの交換又は共鳴には無關係なる事である。此等の三假定により (1) (2) 式を得る。

$$E_1(ZX, XY) = E_a(ZX) + E_b(XY) \pm \frac{1}{2} W \dots\dots\dots (1)$$

$$E_2(ZX, XY) = E_b(ZX) + E_a(XY) \pm \frac{1}{2} W \dots\dots\dots (2)$$

茲に $E_b(XY)$ 及 $E_b(ZX)$ は無極分子 XY , ZX のエネルギー函数, $E_a(ZX)$ 及 $E_a(XY)$ は之等夫々の分子に対する溶媒と Z^- 又は Y^- の作用函数, W は共鳴エネルギーである。 W の±によつて第二圖に於ける上下の點線にて示したる曲線が現れるのであつて、今の場合は下部にのみ關係する故上式にては常に $\ominus$ の符號をとる。

第二圖に於て $E_b(XY)$ は曲線 (c) の形を決定し $E_a(ZX)$ は (c) の位置を定める。同様に $E_a(XY)$ は曲線 (d) の形を決定し $E_b(ZX)$ は位置を決定する。

函数 $E_a(ZX)$ 及 $E_a(XY)$ は轉移状態の附近に於ての値のみが必要である。今轉移状態に於て無極分子(今は一つのアルキル基が負置換基に結合せるものと考ふ)がイオンの水和胞中の溶媒一分子を分離したとし、而して炭素原子の他の三置換基は前記した様に變位するとする。尙ほ、溶媒一分子が完全にイオンから分離するに要するエネルギーを S とし、炭素の三個の原子價が平面の位置に移るに要するエネルギーを N とし、イオンと無極分子の相引くエネルギーを L とする。而して是等のエネルギー變數は互に無關係なりとすれば次の關係を得る。

$$E_a(ZX) = L(ZX) + S_z + N \dots\dots\dots (3)$$

$$E_a(XY) = L(XY) + S_y + N \dots\dots\dots (4)$$

然るに L は更に三項よりなる。即ち、第一はイオン及び變形されたる炭素結合の双極子との間の引力を表はすところの ν (即イオン Z^- と $C-Y$ 結合、又はイオン Y^- と $C-Z$ 結合間の引力)、第二は Z^- 又は Y^- 等のイオン電場に於ける炭素原子の分極のエネルギー δ 、第三はイオン Z^- 或は Y^- と炭素原子が互に浸入する事による斥力のエネルギー ρ である。即ち、

$$L(ZX) = \nu(ZX) + \delta(ZX) + \rho_z \dots\dots\dots (5)$$

$$L(XY) = \nu(XY) + \delta(XY) + \rho_y \dots\dots\dots (6)$$

上の理論により活性化エネルギーの絶對値を計算し、それによつて此の理論の適用性を吟味する事は今の所不可能であると云つてよい。何となれば此の計算に含まれて居る因子に關して現在の智識は非常に不十分であるからである。併し是等の因子に關して適當なる假定をなすならば活性化エネルギーを計算する事が出来るのであつて、それは負イオン反應に就きて實驗的に得たる値と甚近い事を見出すのである(以下参照)。故に此の實驗値と計算値との間の誤差は此の數値の假定に起因するのであつて之は避け得られざるものである。尙ほ種々のハロゲンイオンを含むイオン反應系の場合に於ける如く活性化エネルギーの連續的變化及び其の連續的差異は此の理論によつて十分なる精確度を以て與へられるのである(以下参照)。次に上述の種々の函数の計算法につき略述しよう。

計算法

[A] $E_b(XY)$ と $E_b(ZX)$ との計算

分子 XY 及 ZX は今考へて居る場合は多原子であるが大體二原子分子として取り扱ふ事が出来る。即ち、 X , Y , Z 基は問題として居る結合手に對して剛體と考へるのである。故に函数 $E_b(XY)$ 及び $E_b(ZX)$ として、二原子分子の結合エネルギーに對する Morse⁶⁾ 函数を用ふる事が出来る。即ち

$$E_b(XY) = D_{xy} - E_{\text{Morse}} \dots\dots\dots (7)$$

$$E_{\text{Morse}} = D_{xy} (2e^{-a(r-r_0)} - e^{-2a(r-r_0)})$$

茲に於て D_{xy} は XY の解離エネルギー、 r は核間距離(即、 $XY=r$) r_0 は r の正規状態に於ける値、 a は $0.1227 \omega_0 \sqrt{\frac{M}{D}}$ であつて ω_0 は基本振動數、 M は還元質量である。

[B] $L(XY)$ と $L(ZX)$ の計算

1) ν は次の如く計算される. 今 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{Y} \\ \diagdown \end{array}$ 結合の双極子能率を μ_{xy} とし電子電荷を e とすれば之は次の(8)式から求められる.

$$\nu_{xx} = -\frac{e\mu_{xy}}{(XY+4)^2} \dots\dots\dots (8)$$

同様な式が ν_{xy} に對し μ^{xx} を用ふる事によつて得られる. 茲に 4 は結合手の一點に双極子を位置させる時の距離であつて, 双極子は結合手を形成する二原子の接觸點に於て位置すると假定する. 故に 4 は炭素の半径 0.7710^{-8}cm である.

2) δ の値. 之は(9)式より求められる. 茲に於て a は炭素原子の分極率である.

$$\delta_{xx} = -\frac{a}{2} \frac{e^2}{(ZX)^4} \dots\dots\dots (9)$$

δ_{xy} に對しても同様な式が與へられる. 炭素の分極率 a は有機化合物中の炭素の ∞ 波長の光に對する原子屈折から計算されてゐる. 即ち,

$$a = \frac{3P_{\infty}}{4\pi N} \dots\dots\dots (10)$$

茲に於て P_{∞} は原子屈折, N は Avogadro の恒數である. P_{∞} は Hückel⁷⁾ が Cauchy の式を用ひて出した値を $\lambda=\infty$ まで外挿する事により得られる. かくして得たる値は 2.37c.c. であつて $a=9.3\times 10^{-25}$ となる.

3) ρ の値. ρ はイオンの電子状態と炭素化合物との相互作用によつて生ずるものであつて, 即ち, 量子力學的交換効果である. 故に之は通常の非靜電氣的斥力である. 故に此の計算法の根底は結晶に於けるイオン間の斥力を求める場合のそれと等しく唯, 内挿法によりイオンと無電荷原子間の對應力を見つけるのである. 若しも van der Waals 力を無視し得れば⁸⁾

$$E = -a\frac{e^2}{r} + be^{-r/\rho} \dots\dots\dots (11)$$

は $+e$ 及 $-e$ に荷電せる A イオンとカチオンが r なる距離に存する正規結晶格子一分子についてのポテンシャルエネルギーを與へるのである. 上式第一項は靜電氣的引力に相當するエネルギーで " a " は Madelung 恒數である. 第二項は斥力を示す. 係數 b は平衡に於て $r=r_0$, $\frac{dE}{dr}=0$ なる事實から計算される. 即ち,

$$b = ap \frac{e^2}{r_0^2} e^{r_0/\rho} \dots\dots\dots (12)$$

若し斥力が A イオン-カチオンの接觸のみによると考へ, 一箇のイオンに對する接觸の數(之は結晶格子の型によつて一定である)を K とすれば A イオン-カチオン一對の斥力エネルギーは次式にて與へられる.

$$\begin{aligned} E &= h_0 e^{-r/\rho} \\ b &= Kb_0 \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

故に或る一對のイオンにつき此の斥力を計算するには其の結晶格子型に對する r_0 及 p の値を知ればよいのである. 今, p の値として Born 及 Mayer⁹⁾ が 17 個のアルキルハロゲン化物に就きて得たる平均値 $p=0.345\times 10^{-8}\text{cm}$ を取る. 又 r_0 としては Pauling の數値を利用するのである. 即ち, Pauling⁹⁾ は NaCl 型の結晶格子に用ひらるべき單イオン半径を導いて居る. 故に此の値により, 與へられたる一對のイオンに對する r_0 を, イオン半径の和として與へられ

るのである。

上の理論により吾人は更にハロゲンイオンと化合炭素原子（例へばハロゲン化メチルに於ける）間の斥力の大きさも計算し得るのである。此の場合も斥力は上の式 $b_0 e^{-\frac{u}{b_0}}$ で與へられると假定する（之は量子力學的に正常である）。故に b_0 のみを與ふれば此の計算は可能となるのである。然るに之には c^+ のイオン半径を知る必要がある。今、種々の理由により之を 1.00×10^{-8} cm とし之と Pauling のハロゲンイオンの半径とを加へて r_0 として使ふのである。NaCl 型格子に對し Madelung は 1.748 で一個のイオンに對するアニオン-カチオン接觸数は 6 である。

〔C〕 S の値の計算。負イオンと一個の溶媒分子の引力は上述の L と類似なる函数 L_s で表はされる。

$$L_s = \nu_s + \delta_s + \rho_s \dots \dots \dots (14)$$

平衡の爲にはイオンと溶媒間の距離 u に對する一次微係数は $-\frac{dL_s}{du} = 0$ なる事が必要であつて、 L_s に對する此の式の解は S の値を與へるのである。

〔D〕 N のエネルギー値の計算。之は炭素原子の 3 個の置換基を正常の位置から同一平面の状況にまで變位せしめるに要するエネルギーであるが、之は直接には算定出来ない。併しその

値の小さい事は R_1
 R_2 C^+
 R_3 が光學的轉位を行ふ場合に其の速度の非常に大なる事²⁾ によつて理解せられる。此の場合の活性化エネルギーより N の最大値として 2~3 Kcal. を與へることが出来るのである。

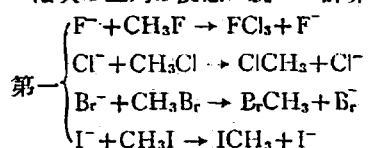
〔E〕 W のエネルギー値の計算。之は例へば負イオンと負置換體に結合せるアルキル基間に於けるが如き 2 個の飽和電子状態間の交換エネルギーを示す項である。しかも之等二つの飽和電子構造を持つものは稀有互斥型と考へられるが故に此の二つの構造間の van der Waals 力は W に相當する譯である。故に W の値は van der Waals 力の大きさで即ち一モルに就き 1000 g.cal 内外であるとする。此の W の値は轉移確率が 1 に近づくに十分であつて、此の系は實際第二圖の下の點線に従つて進む様になるのである。故に同時に計算されたる活性化エネルギーは著しく小くはならない事も理解されるのである。

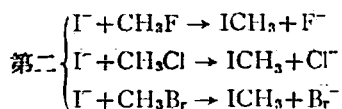
ハロゲンイオンとハロゲン化アルキルの反應に對する理論の應用

例として掲題の反應を採つた。それは之等の反應は比較的廣く系統的によく研究されて居る事と、上述の計算法が斯様な反應の活性化エネルギーの計算に最容易に用ひられるからである。之等の反應の中にはハロゲンイオンとハロゲン化アルキル中のハロゲン原子とが全く同一なる場合もあるのである。此の最顯著な例としてアセトン溶液中に於ける I^- イオンによる光學的活性なる沃化物のラセミ化反應を擧げる事が出来る。²⁾ 又純粹なる置換反應もあるのであるが、其等の中、主なるものはアセトン溶液中に於ける鹽化アルキルと沃素イオンとの反應である。

計算を簡単にする爲にアセトン溶液に於けるハロゲン化メチルとハロゲンイオンとの反應に就いて述べる。之を他のハロゲン化合物と他の溶媒につき擴張する事に就いては後に考察しよう。

活性エネルギーは次の二列の反應に就いて計算した。





第一列の反応は容易に取り扱はれる。此の反応に於て分子 ZX 及び XY は同一であつて反應熱は零である。即ち、轉移状態に於ては $(\text{ZX})_{\text{crit.}} = (\text{XY})_{\text{crit.}}$ である故に(1)及(2)式は同一となり、轉移状態に於けるポテンシヤルは次式で與へられる。

$$\begin{aligned} [E_1(\text{ZX}, \text{XY})]_{\text{min.}} &= [E_1(\text{XY}, \text{XY})]_{\text{min.}} = (E_a(\text{XY}) + E_b(\text{XY}) - \frac{1}{2}W)_{\text{min.}} \\ &= [E_b(\text{XY}) + \nu_{xy} + \delta_{xy} + \rho_{xy}]_{\text{min.}} + S + N - \frac{1}{2}W \dots \dots \dots (17) \end{aligned}$$

初期状態のポテンシヤルエネルギーを零とすると上の式は活性化エネルギー Q を與へるのである。此の場合 $[E_b(\text{XY}) + \nu_{xy} + \delta_{xy} + \rho_{xy}]$ の極小値は trial によりて見出すのである。

第二列の反応は少し複雑である。一般にか様な眞の化學反應は反應熱を持つ。しかし今考へて居るアセトン溶液に於ては反應熱は甚小であるので今それを零であるとする。か様な反應に於て轉移状態が非對稱なる事は明である。しかし(1)と(2)に示されたるエネルギー量は此の状態に於て同一でなければならぬ。即ち、

$$[E_1(\text{ZX}, \text{XY})]_{\text{min.}} = [E_2(\text{ZX}, \text{XY})]_{\text{min.}} = Q \dots \dots \dots (18)$$

此の式を満足する値は距離 XY 及 ZX を坐標として $E_1(\text{ZX}, \text{XY})$ 又は $E_2(\text{ZX}, \text{XY})$ の一定値を示す等高線を描く事によつて與へられるのである。即ち、かゝる等高線圖には二つの曲線系が現れるのであつて各は $E_1(\text{ZX}, \text{XY})$ 及 $E_2(\text{ZX}, \text{XY})$ 函数に對するポテンシヤルエネルギー表面の等高線を示すものである。故に此の二系の等高線が相接する點がある筈であるが、其の點に於けるエネルギー値は上の式の解であつて即ち、活性化エネルギーの値である。尚ほ之に關しては高木【本誌6卷(紹)133(昭)7—8】、李【同上、155】、吉田【同上8卷(紹)23(昭)9】の文獻を参照され度い。

計算用數値表 ハロゲン化メチルにモールス函数を應用し $E_b(\text{XY})$ 及び $E_b(\text{ZX})$ の値を計算するに當り CH_3 基は $m=15$ なる一つの剛體と假定した。又 ω_0 は炭素ハロゲン結合の縦振動に最も近接せるラーマン振動の値をとつた¹⁰⁾ 第一表は之等の數値を示す。

第 一 表

分 子	D-Kcals. per Mol.	$\omega_0 \text{cm.}^{-1}$	M.	a.	r_0
CH_3F	126 ¹¹⁾	1049	8.38	1.97	1.41 ¹²⁾
CH_3Cl	73	712	10.55	1.77	1.85 ¹³⁾
CH_3Br	59	603	12.63	1.83	2.06 ¹⁴⁾
CH_3I	44	534	13.40	1.95	2.28 ¹⁴⁾

ν の計算には CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I に對し其双極子能率 μ として夫々 1.80¹⁵⁾ 1.85¹⁵⁾ 1.45¹⁶⁾ 1.35¹⁶⁾ 等を用ひた。

δ に對しては炭素原子の分極度として上述せる $a = 9.3 \times 10^{-25} \text{cm}^3$ の値を用ひた。又 ρ の計算には第二表に與へたる數値が用ひられた。

第 二 表

系	1 價 イ オン 半 徑		p. (cm.)	b ₀ (K cal per Mol.)
	ハロゲンイオン ⁹⁾ (cm.)	炭素原子 (cm.)		
F ⁻ +C	1.36×10 ⁻⁸	1.00×10 ⁻⁸	0.345×10 ⁻⁸	5.57 ×10 ³
Cl ⁻ +C	1.81	1.00×10 ⁻⁸	0.345×10 ⁻⁸	1.425×10 ⁴
Br ⁻ +C	1.96	1.00×10 ⁻⁸	0.345×10 ⁻⁸	1.903×10 ⁴
I ⁻ +C	2.10	1.00×10 ⁻⁸	0.345×10 ⁻⁸	3.14 ×10 ⁴

S の計算に於てアセトンの双極子能率として 2.75×10^{-18} e. s. u.¹⁷⁾ を用いた。δ 及 ρ は前述の場合と同値に採つたのである。

活性化エネルギーの計算値

第 三 表

活性化エネルギーの計算値

反 應	(XY) _{crit.}	(ZX) _{crit.}	γ _{xy}	γ _{zx}	ε _{ky}	ε _{zx}	p _{xy}	p _{zx}	E _b (XY)	E _b (ZX)	S _y	S _z	Q.
F ⁻ +CH ₃ F	1.56	—	-22.9	—	-25.7	—	+61.2	—	+8.0	—	+18.8	—	+39.4
Cl ⁻ +CH ₃ Cl	2.15	—	15.1	—	7.2	—	28.0	—	12.5	—	13.3	—	31.5
Br ⁻ +CH ₃ Br	2.36	—	10.1	—	5.0	—	20.7	—	10.3	—	12.1	—	28.0
I ⁻ +CH ₃ I	2.58	—	8.3	—	3.5	—	17.6	—	8.6	—	10.6	—	25.0
I ⁻ +CH ₃ F	1.76	2.61	14.6	10.9	16.0	3.4	33.7	16.4	18.8	9.9	18.8	10.6	31.6
I ⁻ +CH ₃ Cl	2.18	2.56	10.7	11.6	7.6	3.6	25.7	18.7	14.4	7.8	13.3	10.6	28.5
I ⁻ +CH ₃ Br	2.31	2.55	9.5	9.1	5.1	3.7	21.4	19.3	9.4	7.6	12.1	10.6	26.5

第三表に上記二列の反應に對する計算の結果を示した。但し Q は

$$Q = \nu_{xy} + \delta_{xy} + \rho_{xy} + E_b(ZN) + S_y \\ = \nu_{zx} + \delta_{zx} + \rho_{zx} + E_b(XY) + S_z$$

なる式によつて計算した。

總べてのエネルギーは一モルに對する Kcal で表し、距離は $\text{cm} \times 10^{-8}$ を單位とした。(ZX)_{crit.} 及 (XY)_{crit.} なる量は轉移状態に於ける各炭素—ハロゲンの距離を示す。

實驗結果と活性化エネルギーの計算値との比較

活性化エネルギーは適當なる N の値を加へ、 $\frac{1}{2}W$ を減ずる事によりて補正される。しかし前に論述した様に是等二つの量は恐く非常に小さく、且符號が反對であるから吾人はそれらの効果を無視出来るものと假定した。

第四表に實驗より得られたる活性化エネルギーを掲げた。然し吾人の計算したる反應は未だ一つも實驗されてゐないのである。故に如何なる範圍に於て實驗値と計算値が一致するかを見る事が出来ないのである。此の比較を可能ならしめるために先づ CH₃ 基を他の基に替へる事によつて如何なる影響があるかを考へて見よう。CH₃I に於ける水素原子一つ或はそれ以上をアルキル又は他の基にて置換する時に、それは次の二つの方法によつて活性化エネルギーに影響を與へるのである。即ち一つは炭素—ハロゲン結合を弱める結果エネルギー減少を起す事である。此の影響は置換基の一つ或はそれ以上が陰性を有する時、又第三ハライドが出来る場合には可成大なる影響を及ぼすのである。他の一つは ρ の値即ち斥力ポテンシャルを増加する

ことにより活性化エネルギーを増加する事である。此の影響は置換基が容積大なる時又は第三化合物が形成される時に大となるのである。(立體障害)。

故に第四表の簡單なる第一及第二ハロゲン化アルキルの反應に對しては、其の活性化エネルギーが、ハロゲン化メチルの反應に對して計算されたる第三表のそれと大差ないと考へてよいのである。

第 四 表
活性化エネルギーの實驗値

反 應	溶 媒	活性化エネルギー (Kcals/Mol.)
$\text{Cl}^- + \text{d-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCl}^{(18)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	20.9*
$\text{Cl}^- + \text{d-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHCl}^{(18)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	23.7*
$\text{Cl}^- + \text{d-COOH-CHCl-CH}_2\text{COOH}^{(19)}$	H_2O	22.8*
$\text{Br}^- + \text{d-COOH-CHBr-CH}_2\text{COOH}^{(20)}$	H_2O	19.2
$\text{I}^- + \text{d-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHI}^{(18,3)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	17.6
$\text{I}^- + \text{d-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHI}^{(18,3)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	16.3
$\text{I}^- + \text{d-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHI}^{(18,3)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 5\% \text{H}_2\text{O}$	17.4*
$\text{I}^- + \text{d-COOH-CHI-CH}_2\text{COOH}^{(20)}$	H_2O	17.3*
$\text{I}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHF}^{(18)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	23.1*
$\text{I}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHCl}^{(18)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	21.8*
$\text{I}^- + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}^{(21)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	23.5
$\text{I}^- + \text{ClCH}_2\text{-COOH}^{(22)}$	H_2O	19.8
$\text{I}^- + \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHBr}^{(18)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	18.3*

故に第三表の或る反應に對する Q の値と第四表に於けるそれに相當する Q の値とは直接比較が出来るのである。吾人は此の比較によつて計算値が何時も 6—10 Kcal/Mol. 程大なる事を見るのである。

何故ならば之等の差異は假定すべき數値の定め方の不正確によるものであるからである。例へば ρ の計算に於て炭素原子の半徑を 1.00×10^{-8} cm の代りに 0.7×10^{-8} cm なる値を選べば此の差は消失するのである。

此の理論を更に吟味するには同じアルキル基を含む種々のハロゲン化物及同一ハロゲン化アルキルに對する種々のハロゲンイオンの反應に就いて活性化エネルギーを比較すれば宜しいのである。即ち第三表に於て CH_3X と I^- との反應の活性化エネルギーは X が F, Cl, Br, I になるに従つて 31.6, 28.5, 26.5, 25.0 の順序に小になつて居るが、之は第四表に於ても現はれて居る。即ち $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHX}$ 及び I^- の反應に於て之は 23.1, 21.8, 18.3, 16.3 の順序に減少して居る。今、之等同一系列の相互間の差を取つて考へて見よう。然らばそれは RX の X が F より I に變る事のみに依る變化であるから、 CH_3X 及 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHX}$ の兩者の場合に於て略々同一と考へられる。實際に於て前者に於ては 3.1, 2.0, 1.5 であつて後者の場合に於て 1.3, 3.5, 2.0 kcal/Mol. になつて居るが故に、此の一致たるは十分であると言はねばならぬ。即ち吾人の計算値を直接實驗値と比較する事は出来ないが、如何に理論と實驗とがよく一致するかが窺知出来るのである。

* 之等の値は $k = 1.25 \times 10^{10} e^{-Q/RT} \text{sec}^{-1} (\text{mol/l})^{-1}$ にて求めた。

又此の理論によれば、若しも負イオンの水和作用がより強くなれば今考へた様な反應速度はもつと遅くなるであろう事が豫想されるのである。之は第四表に於て $d\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2\text{CHI} + \text{I}^-$ のアセトン溶液中に於ける活性化エネルギーは 16.3 であるが、之に 5% の H_2O を添加すると 17.4 Kcal/Mol. になつて居る事から實驗的に證明されるのである。

以上の理論は之を各實驗の個々の場合に適用し溶媒及び置換基が電離及立體障碍に如何なる影響を及ぼすかを明かにする事も出来るのである。併し、之は紙面の都合によりて原報に譲り度いと思ふ。又最近 Ogg²³⁾ は此の理論を他の種々のイオン反應に適用し、此の理論の妥當性を證して居るが、之も原報に譲る。

昭和10年11月

物理化学研究室にて

文 献

- | | |
|--|--|
| 1) Polanyi, M. and Ogg, A. Jr., Trans. Farad. Soc., 31, 604 (1935). | 11) Grimm, H. G., Handbuch der Physik, 24, 536 (1927). |
| 2) Polanyi, M., "Atomic Reactions," Williams and Norgate, London, 1932; Meer, N. and Polanyi, M., Z. physik. Chem. [B], 19, 164 (1932). | 12) Mecke, R., Leipziger Vorträge, 1931. |
| 3) Bergman, E., Polanyi, M. and Szabo, A., Z. physik. Chem. [B], 20, 161 (1933). | 13) Wierel, R., Ann. Physik, 8, 521 (1931). |
| 4) Bergman, E. and Polanyi, M., Naturwiss. 21, 378 (1933). | 14) Dornste, R. W., J. Chem. Phys., 1, 630 (1933). |
| 5) Ward, J. Chem. Soc., 2285 (1927); Meerwein, Lieb. Ann., 455, 227 (1927); Ingold and Petel, J. Chem. Soc., 526 (1933); Ingold and Hughes, Nature, 132, 933 (1933). | 15) Smyth, C. P. and McAlpine, K. B., J. Chem. Phys., 1, 190 (1933). |
| 6) Morse, H., Phys. Rev., 34, 37 (1929). | 16) Morgan, S. U., and Lowry, H. H., J. Chem. Soc., 2385 (1930). |
| 7) Hückel, W., Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, Leipzig 1931 Vol II, p 94. | 17) Wolf, K. L. and Lederle, E., Z. Physik, 29, 948 (1928). |
| 8) Born, M. and Mayer, J. E., Z. Physik. 75, 1 (1932). | 18) Szabo, A., Dissertation, Berlin, 1933. |
| 9) Pauling, L., J. Am. Chem. Soc., 45, 771 (1927). | 19) Olsen, A. R. and Long, F. A., J. Am. Chem. Soc., 56, 1294 (1934). |
| 10) Harkins, W. D. and Bowers H. E., Phys. Rev., 38, 1852 (1931). | 20) Holmberg, B., J. Pr. Chem., (2) 88, 576 (1913). |
| | 21) Const, J. B. and Kirner, W. R., J. Am. Chem. Soc., 46, 232 (1924), 47, 476 (1925). |
| | 22) Wagner, C., Z. physik. Chem., 115, 121 (1925). |
| | 23) Ogg, R. A., Trans. Farad. Soc., 31, 1835 (1935). |

以上