

原 報

有機置換基の反応性への影響 (第I報)

置換基の影響に関する理論的考察

李 泰 圭

I. 序 論

醋酸の解離恒数は $1.754 \times 10^{-5} (25^\circ)^{1)}$ であるが、 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 及び $^-\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ のそれは夫々 $137.8 \times 10^{-5} (25^\circ)^{1)}$ 及び $0.216 \times 10^{-5} (18^\circ)^{2)}$ である。即ち CH_3COOH の水素原子を Cl にて置換すれば酸度は約 100 倍も強くなり、 COO^- にて置換すれば約 10 倍弱くなるのである。一般に置換基は斯の如く有機化合物の反応性に甚大なる影響を及ぼす。

置換基の斯かる作用に就き 従来種々の説明が行はれて居るのであるが、最も近代的にて且つ廣く受け容れられて居るものは Lewis³⁾, Langmuir⁴⁾, Robinson⁵⁾ 及 Ingold⁶⁾ 等の電子の分子内移動による説明である。即ち上例に於て Cl は其の結合相手たる C より電子を吸引する。然らば此の C は其電氣的不飽和性のため、次の COOH の C より電子を吸引し、後者は更に OH の O より電子を吸引する。此の結果 OH の O は電氣的に陽電性となり従つて水素イオンの解離に際しては之に斥力を及ぼす。此の結果 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ は CH_3COOH より強き酸となるといふ。 $^-\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ が弱き酸となるのは、 COO^- は前記 Cl とは反對に電子を結合相手たる C に與へる性質を持つためによると云はれてゐる。

有機置換基の影響に関する上述の如き説明は凡ての現象を定性的によく説明し得るが、(1) 置換基は幾何量の電荷を授受するか、(2) 置換基の影響は如何なる割合にて化學結合を傳達するか、(3) 原子價の切斷或は結合する場所即ち反應原子に於ける電荷の量は幾何であるかと云ふ點に就ては全然不明である。今若し是等の點が明かにされるならば、吾人は逆に或有機化合物が X なる置換基にて其水素が置換されてゐる場合、即ち置換化合物の平衡恒數或は反應速度等を算出することが可能となる。著者の知る範圍に於ては、置換基の影響に關し、斯かる方向に於ける研究は未だ發表されて居ない様である。本論文の第I報に於ては、上述の三問

1) Dippy, *Chem. Rev.*, 25, 151 (1939).

2) Adell, *Z. physik. Chem.*, A 185, 161 (1939).

3) G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (Chemical Catalog Co. 1923), p. 83.

4) Langmuir, *Chem. Rev.*, 6, 451 (1929).

5) Robinson, *Outline of an Electrochemical Theory of the Course of Organic Reactions* (Institute of Chemistry, 1932).

6) Ingold, *Chem. Rev.*, 15, 255 (1934).

題に關する基礎的諸問題を論議し、第Ⅱ及びⅢ報に於ては第Ⅰ報に於ける結果を應用して、置換基のオルト、メタ、パラ、方位効果並に置換有機酸の酸度に就き定量的考察をなさんとする。

II. 置換基の負電性 (Electronegativity)

今置換基例へば Cl 原子を考ふれば、之は電氣的に全く中性である。然し之が他の原子或は原子團と化合する時には決して中性的には作用しない。例へば Na と化合する時には之より電子 1 個を吸引して Na^+Cl^- の如く化合する。恰も Cl 原子は夫自身陽電氣を有するが如く作用する。斯の如く凡ての置換基は結合に際して正電的に或は負電的に作用する。⁷⁾ 之を置換基の負電性といふ。溶液に於ける金屬の負電性の大きさが其の電極電位にて表はされてゐるが如く、置換基の負電性が或尺度にて定量的に記述されるならば、置換基の影響及極性の研究上甚だ便利である。之が爲め從來二つの尺度が提供されて居る。一つは Mulliken⁸⁾ によるものであり、他は Pauling⁹⁾ に依るものである。然し兩者共完全とは云ひ難い。例へば後者に依れば C 及 I の負電性は共に 2.5 にて、C—I 結合の双極子能率は零になるべきであるが、事實は之に反し、相當大なる能率を有する。斯かる缺點は他にも多數ありて、從來の尺度は定量的計算に對して、不満足である。茲に於て事實に則したる新しき尺度を必要とする。著者は前二者とは全く異なる方法にて此の目的に副ひ得る負電性の新尺度を求めた。之が記述は第Ⅳ章に譲り、茲に於ては負電性の生ずる理由をより詳しく追求せんとする。

凡て、置換基の負電性は其の電子構造に關係する。例へば Cl は周知の如く、陽核の周圍に 17 個の電子が K 殻に 2 個、L 殻に 8 個、M 殻に 7 個配列されて電氣的中性を保つて居る。然し是等核外電子の陽核に對する遮蔽作用を見るに、陽核に近き電子程大にして、遠き電子程小である。故に Cl の陽核の作用は是等の電子殻を透過して、其の結合相手に及ぶと考へられる。従つて Cl 原子は恰も陽電荷を有するが如く作用する。之即ち負電性の現れる理由である。一般に各原子及基の負電性は相違する。故に 2 個の原子或は基が化合する場合、一方より他方へ電子の授受が行はれる。之、分子に極性の現れる理由である。故に特殊なるものを除き化合物は一般に双極子能率を有する。

多原子分子に於て置換基 X と其の結合相手との間に上述の如き電子の授受が起れば、序論に於て述べし如く、後者の影響は化學結合を傳ひて、分子の他端にまで及ぶ。之を Ingold⁹⁾ に倣ひて、置換基の誘導効果 (Inductive effect) と稱しよう。置換基の影響の中には之と全く

7) 置換基が Cl の如く、夫自身陽電荷を有するが如く作用するものを負電的であると稱し、陰電荷を有するが如く作用するものを正電的であると稱する。

8) Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 8, 782 (1934); 3, 573, 586 (1935).

9) Pauling, *The Nature of the Chemical Bonds* (Cornell Univ. Press, 1939), p. 58-75.

起因を異にする共鳴効果 (Resonance effect) なるものがある。¹⁰⁾ 之が詳述は後章に譲り、次に是等置換基の影響の化学結合に依る傳達に就き考察せんとする。

III 置換基の影響の化学結合による傳達

(1) 誘導効果の化学結合による傳達

(i) 単結合の場合

簡単のため、単結合にて結合されてゐる2個の炭素、A 及 B の中後者に負電性の置換基 X (例へば Cl) が結合されてゐる場合を考へよう。A 及 B の間には2個の電子が對をなして居るが、此の中一つに注目する時、之は或瞬間は A に、又或瞬間は B に所屬するが如き運動を続ける。今之が A に屬するときの其の電子の固有函數即ち原子軌道函數 (Atomic orbital) を ψ_A 、B に屬する時のそれを ψ_B とする。然らば此の電子の分子軌道函數 (Molecular orbital) Ψ は

$$\Psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B \quad (1)$$

にて與へられる。茲に C_A 及 C_B は恒數にて、 $|C_A|^2$ 及 $|C_B|^2$ は夫々此の電子が A 及 B に存在する確率を示す。扨て (1) 式の満足すべき永年方程式は次の如くである。

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & \beta \\ \beta & H_{BB} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

茲に於て E は現在考へてゐる所の電子のエネルギーにて、 H_{AA} 、 H_{BB} 及 β は夫々次の如き量である。

$$\left. \begin{aligned} H_{AA} &= \int \psi_A H \psi_A d\tau \\ H_{BB} &= \int \psi_B H \psi_B d\tau \\ \beta &= \int \psi_A H \psi_B d\tau \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

今

$$\left. \begin{aligned} x &\equiv (H_{AA} - E)/\beta \\ H_{BB} &\equiv H_{AA} + \beta\delta \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

と置けば (2) 式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + \delta \end{vmatrix} = 0$$

10) Ingold⁶⁾ は置換基の影響を Inductive, Inductomeric, Mesomeric 及 Electromeric effect の4種に分類してゐるが、著者は是等の中誘導効果と共鳴効果のみが最も顯著なるものとして、此の兩種のみに就き考察した。

となる。此の式を解けば $x = (-\delta \pm \sqrt{\delta^2 + 4})/2$ となる。今 δ が非常に小にして、電子がエネルギーの最低状態をとるものとすれば、 $x = -(1 + \delta/2)$ の如く考へられる。之より、量子力学に於ける變分法にて C_A 及 C_B を求むれば (1) 式は次の如くなる。

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{1 - \frac{\delta}{2}} \phi_A + \sqrt{1 + \frac{\delta}{2}} \phi_B \right\} \quad (5)$$

但し δ は小なるものとして、 δ^2 項以上は省略した。故に今吾人が考へて居る 1 個の電子が A に存在する確率は $\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\delta}{2}\right)$ であり、B に存在する確率は $\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\delta}{2}\right)$ である。然るに A 及 B の間には 2 個の電子があるに依り、

$$\left. \begin{aligned} \text{A に於ける電子密度} &= 1 - \frac{\delta}{2} \\ \text{B に於ける電子密度} &= 1 + \frac{\delta}{2} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

の如く與へられる。即ち B は $\delta/2$ 電子單位の陰電荷を得、A は同量の電荷を失つてゐる。但し 1 電子單位の電荷は 4.80×10^{-10} e.s.u. である。

故に (6) 式に於て δ が解れば、A 及 B に於ける電荷を計算し得る。然るに δ は (4) にて與へられる如く H_{AA} , H_{BB} , 及 β の函数である。茲に H_{AA} は炭素原子 A に於けるクーロンエネルギーであり、 H_{BB} は B 原子に於けるそれである。而して β は所謂共鳴エネルギーである。

扱て第 1 週期に於て、隣同志の元素間の Mulliken の尺度に依る負電性の差、 $1/2 (I_i + I_i) - 1/2 (I_{i+1} + I_{i+1})$, は略々 32.6 kcal である。茲に於て、E 及 I は夫々考慮中の原子の電子親和力とイオン化電圧である。Slater¹¹⁾ の電子の遮蔽作用に関する規則によれば、此の週期の或原子に於て、陽核の或價電子に對する作用は他の 1 個の價電子に依りて 0.35 電子單位の遮蔽作用を受けるのである。故に C から N に移るに従ひ、陽核の價電子に對する作用は +0.65 單位丈増加することになる。今 C の 1 個の價電子を電離すれば陽核の電氣は +0.35 單位丈増加する。此の場合に於ける C の負電性の増加を Mulliken の尺度にて表はせば $0.35 \times 32.6 / 0.65 = 16.25$ kcal となる。今置換基 X によりて、B から ρ 單位だけの電荷が吸収されたとする。然らば A 及 B 間の負電性の差、即ち $H_{BB} - H_{AA}$ は 16.25ρ kcal となる。故に (4) 式より

$$\delta = (H_{BB} - H_{AA}) / \beta = (16.25 / \beta) \rho = 2n\rho \quad (7)$$

を得る。之は同時に n を定義する。斯かる A 及 B 間の負電性の相違により、B は A より $-n\rho$ 單位の電荷を吸収する。何となれば (6) により B の電荷の變化は $\delta/2 = n\rho$ 個の電子の

11) Slater, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930).

増加に相當するからである。故に B の總電荷は $\rho - n\rho$ 單位となる。蓋し置換基 X は既に B により $-\rho$ の電荷を吸収してゐるからである。同様に A の電荷は $+n\rho$ 單位である。故に

$$\frac{\text{A の電荷}}{\text{B の電荷}} = \frac{n}{1-n} \quad (8)$$

茲に於て n は (7) によりて與へられる。今 β として C—C 結合エネルギー (58.6 kcal) の半分¹²⁾即ち 29 kcal を用ひるならば $n=0.28$ となり、 $n/(1-n)=0.40$ なる値を得る。此の計算は勿論精密なるものではない。

著者は酸度及双極子能率等の計算に於て (以下参照) 分子内に於ける電子移動は相隣れる原子の電荷の比が一定になるまで續くものとし、之を凡ての化學結合に就き 0.45 と取る時多くの實驗事實をよく説明し得ることを見た。此の値は著者の理論的に求めたる數値 0.40 と略々等しきものである。勿論 n の値は β に關係するが故に、 $n/(1-n)$ の値は化學結合によりて相違するであらう。然し一次近似に於て、結合エネルギーの略々等しい結合に對しては、之を等しく取つてもよい。以下の計算に於ては相隣れる原子の電荷の比は凡ての結合に對して等しいとし、理論値 0.40 の代りに實驗値 0.45 を用ひることにする。

(iii) 二重結合の場合

次に誘導効果が二重結合によつて傳達される場合、例へば $\text{CH}_2=\text{CHX}$ を考へよう。今二重結合に於ける 2 個の結合は全く相互に無關係であると假定する。然らば是等を別々に取り離して考察することが可能である。便宜のため、2 個の π 電子 (分極し易い結合の方の電子) が化學結合を作らずに、各炭素原子の上に 1 個づつ固定されて居るとする。然らば σ 電子 (分極し難い結合の方の電子) の置換基による移動は前と同様の方法にて計算することが出来る。即ち炭素原子 A 及 B の電荷は夫々 $n\rho$ 及 $(1-n)\rho$ 單位である。次に π 結合を考へ、此の電子の A 及 B への分布を計算する。¹³⁾ 上述の σ 電子の移動のため B 及 A の電荷の差は $(1-2n)\rho$ 單位となる。此の負電性の相違のため B は A より $-(1-2n)n'\rho$ 單位の電荷を吸収する。但し n' は此の π 結合の共鳴エネルギー β' に對應する n の値である。故に B 及 A の總電荷は夫々 $(1-n)\rho - (1-2n)n'\rho$ 及 $n\rho + (1-2n)n'\rho$ 單位である。

12) 一般に化學結合エネルギーはクーロンエネルギーと交換エネルギー (共鳴エネルギー) から成立つてゐる。此の兩者の割合は理論的にも、又實驗的にも明かにされて居ない。故に或場合には、クーロンエネルギーを全結合エネルギーの 10% と取り又或場合には 20%、時には 50% と取る場合もある。今の場合に於て簡單のため、クーロンエネルギーを全結合エネルギーの半分と假定した。尙ほ Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, 9, 645 (1941) 参照。

13) 此の場合、置換基 X の誘導効果に依りては σ 電子のみの移動が現れ、 π 電子は之に依りて生じたる B 及 A の負電性の相違に従ひ、此の兩者に分配されるとした。

$$\therefore \frac{A \text{ の電荷}}{B \text{ の電荷}} = \frac{n+n'(1-2n)}{1-\{n+n'(1-2n)\}} = \frac{n''}{1-n''} \quad (9)$$

(7) により $n/n' \approx \beta'/\beta$ である。σ 及 π 結合のエネルギーの比は略 60/40 である。

$$\therefore n' = 0.28 \times \frac{60}{40} = 0.42$$

此の値及 $n=0.28$ を (9) に代入すると $n''=0.465$ となり、電荷の比は 0.87 となる。今 $n=0.28$ の代りに 0.31 ($n/(1-n)=0.45$ を満足する n の数値) を用ひる時には (9) の値は 0.95 となる。即ち二重結合は電気良導体の如く作用するのであつて、之にて結合されたる兩原子の電荷は全く相等しい。之は π 電子が分極し易い性質を有することより考ふれば當然のことであらう。

(8) 及 (9) 式はよく實驗事實を説明するが、 $n > 0.5$ なる場合には $n/(1-n) > 1$ となりて、事實と一致しない。蓋し實驗に徴するに置換基 X に近き原子程、置換基の影響が強く現れるからである。以上の如き缺點は、恐らく吾人の用ひたる分子軌道法の根本的缺陷に基く如くである。故に此の不備の點を改良するには、分子軌道法よりも、寧ろ次に述べる古典的考察に依る方がより有効の如く考へられる。

炭素原子 B の電荷を、上述の如く $\rho - n\rho$ と置かすに

$$\rho - n(\rho_B - \rho_A) = \rho_B \quad (10)$$

とする。茲に於て ρ_A 及 ρ_B は電子移動の終了後に於ける A 及 B の正味の電荷である。(10) 式に於て、電子移動の驅動力は初期に於ける A 及 B 間の電荷の差 ρ に比例するにあらず、寧ろ最後に於ける差 $\rho_B - \rho_A$ に比例するとした。尚ほ

$$n(\rho_B - \rho_A) = \rho_A \quad (11)$$

なる關係が存在する。(10) 及 (11) 式より ρ_B 及 ρ_A を求むれば次の如くである。

$$\rho_B = \rho \left(1 - \frac{n}{2n+1} \right)$$

$$\rho_A = \rho \frac{n}{2n+1}$$

之より

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \frac{n}{1+n} \quad (12)$$

を得る。(12) 式には最早 (8) 及 (9) 式に於けるが如き缺點は現はれない。勿論此の場合に於ける n の意味は前述に於けるそれと異なるが故に、異なる値を有するであらう。

二重結合の場合に於ても同様に之を取扱ひ得る。今 ρ 及 ρ' を夫々 σ 及 π 電子の移動後に於ける電荷とし、 n 及 n' を夫々の場合に於ける比例常數とすれば、

$$\rho_B' = \rho - n(\rho_B - \rho_A) - n'(\rho_B' - \rho_A')$$

$$\rho_A' = n(\rho_B - \rho_A) + n'(\rho_B' + \rho_A')$$

なる關係が成立する。上式に (10) 及 (11) 式より求めたる $\rho_B - \rho_A$ を代入すれば

$$\frac{\rho_A'}{\rho_B'} = \frac{n+n'(1+2n)}{1+n+n'(1+2n)} \quad (13)$$

を得る。(13) 式には、(12) 式と同様に、(8) 及 (9) 式に於けるが如き缺點は含まれてゐない。

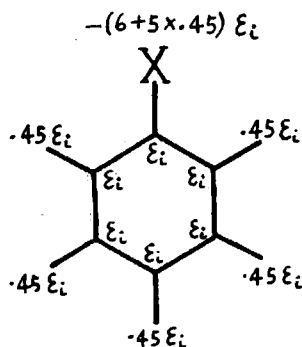


Fig. 1. Charge distribution due to inductive effect.

(iii) ベンゼン核の場合

ベンゼンの一水素を置換基 X にて置換したる場合に就き、X の誘導効果によるベンゼン核の電子分布を考察しようとする。ベンゼン核は共軛二重結合系であるが故に、2個のケクレ構造の間に共鳴が起り、C—C 結合は皆二重結合の性質を有することは周知に属する。¹⁴⁾ 故に著者は第1圖の如く6個の炭素は同一の電荷 ϵ_i を有し、水素は夫々 $0.45\epsilon_i$ の電荷を有するものとした。従つて X の電荷は $-(6+5 \times .45)\epsilon_i$ となる。

(2) 共軛二重結合系に於ける置換基の共鳴効果

置換基 X が共軛二重結合系(例へば、ベンゼン核)に附いて居る場合には、前記の如く X の負電性のために電子の移動を生ずる他に、全く他の原因によりて電子移動を生ずる。例へば第1圖の X がハロゲン元素であれば、共有する孤獨電子對を其の結合相手の C に與へて二重結合を作る。然らば二重結合の開裂によりて、第2圖の如く、オルソ及びパラの所に電子が集る様になる。斯かる機構による電子の分子内移動を共鳴効果 (Resonance effect) と云ふ。ハロゲン元素は上述の如く孤獨電子對を結合相手に供給して二重結合を作るが置換基に依りては(例へば NO_2 , COOH , SO_3H 等) 結合相手より一對の電子を吸収して二重結合を作るもの

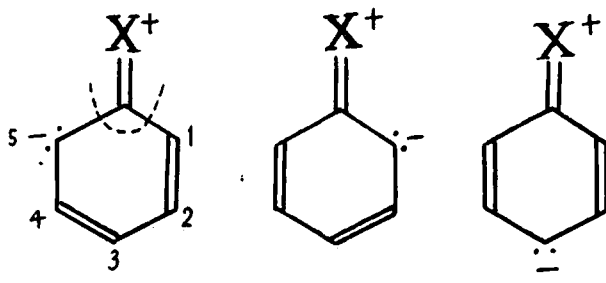


Fig. 2. Resonance effect.

がある。斯かる場合には陽電荷が是等の場所集る様になる。兎角、共鳴現象による電子の分子内移動の時には X と其の結合相手との間に二重結合を生ずるのである。然らば如何なる置換基が電子對を與へて二重結合を作り、又如何なる置換基が電子對を吸収して二重結合を作るかは全く置換基の電子構造に關係するものである。今量子力学によりて是等の場所に幾何量の電荷が集るかを計算して見ようと思ふ。¹⁵⁾

14) 之は C と C 結合の距離の比較によりても明かである。即ち単結合の C—C 距離は $1.54 \text{ \AA}$ 、二重結合の C=C 距離は $1.34 \text{ \AA}$ であるが、ベンゼン核の C—C 結合の距離は $1.39 \text{ \AA}$ である。

15) 次に述べる計算法は原理に於て Coulson (*Proc. Roy. Soc., A* 164, 383 (1933)) が $\text{C}_{2n+1}\text{H}_{2n+3}$ なる直鎖状遊離基に就き使用したる方法に等しい。

第2圖の如く、置換基と其の結合相手との間に二重結合が作られた場合には、6個の電子が5個の炭素原子に分配されることになる。今或1個の電子に着目すれば、之は或時は1なる炭素原子に又或時は2, 3, 4, 5等の炭素原子の上に存在するであらう。而して1, 2, 3, 4, 5等の炭素原子の間を常に往復し廻ると考へられる。今此の電子が是等の炭素原子に所屬すると考へた時の固有函數を夫々 $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 及 ψ_5 とする。然らば此の電子の分子軌道函數 Ψ は次の如く與へられる。

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + C_4\psi_4 + C_5\psi_5 \quad (14)$$

故に(1)式に於けるが如く(14)式の C_1, C_2, C_3, C_4 及 C_5 を求むればよいのである。此の場合に於ける永年方程式は

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

である。茲に於て $x = (q - E)/\beta$, $H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = q$ である。但し(15)式に於て相隣らざる原子間の作用は無視し原子1及5はC-X群によつて何等の影響も受けざるものとした。

(15)式の解は

$$\left. \begin{array}{ll} x=0 & \text{即ち } E=q \\ x=\pm 1 & " \quad E=q \pm \beta \\ x=\pm \sqrt{3} & " \quad E=q \pm \sqrt{3}\beta \end{array} \right\} \quad (16)$$

である。斯かる條件を入れて(14)式の係数を定むれば次の如き分子軌道函數群を得る。

$$\left. \begin{array}{l} \text{(a)} \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\psi_1 + \sqrt{3}\psi_2 + 2\psi_3 + \sqrt{3}\psi_4 + \psi_5) \\ \text{(b)} \quad \Psi_2 = \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_2 - \psi_4 - \psi_5) \\ \text{(c)} \quad \Psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi_1 - \psi_3 + \psi_5) \\ \text{(d)} \quad \Psi_4 = \frac{1}{2} (\psi_1 - \psi_2 + \psi_4 - \psi_5) \\ \text{(e)} \quad \Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (\psi_1 - \sqrt{3}\psi_2 + 2\psi_3 - \sqrt{3}\psi_4 + \psi_5) \end{array} \right\} \quad (17)$$

是等のエネルギー準位は(17)の(a), (b), (c), (d)及(e)の順序である。何となれば是等は

夫々 (16) の解の $E=q+\sqrt{3}\beta$, $E=q+\beta$, $E=q$, $E=q-\beta$, $E=q-\sqrt{3}\beta$ に相應するものであるからである。茲に於て q 及 β は共に負號の量である。

(17) は1個の電子に就て誘導せる式である。即ち今考へてゐる電子は是等の分子軌道函數を取り得る。今6個の分配を考へて居るのであるから、他の5個の電子に就ても (17) の如き式が成立すべきである。然し吾人の考へて居る系 (6個の電子の5個の炭素原子への分配) が最低エネルギー状態をとる爲には Pauli 原理に従ひ、(a), (b) 及 (c) に夫々2個の電子が對をなして入つてゐるものとしなければならない。(d) 及 (e) なる状態には唯光の吸収等の勵起によりてのみ入り得るものである。故に各炭素原子上の電荷(電子單位)は次の如く考へらる。

$$\begin{aligned} \text{炭素原子 1 の陰電荷} &= 2(|C_{1a}|^2 + |C_{1b}|^2 + |C_{1c}|^2) = -\frac{4}{3} \\ \text{" 2 " } &= 2(|C_{2a}|^2 + |C_{2b}|^2 + |C_{2c}|^2) = 1 \\ \text{" 3 " } &= 2(|C_{3a}|^2 + |C_{3b}|^2 + |C_{3c}|^2) = -\frac{4}{3} \\ \text{" 4 " } &= 2(|C_{4a}|^2 + |C_{4b}|^2 + |C_{4c}|^2) = 1 \\ \text{" 5 " } &= 2(|C_{5a}|^2 + |C_{5b}|^2 + |C_{5c}|^2) = -\frac{4}{3} \end{aligned} \quad (18)$$

茲に於て C_{1a} , C_{1b} , C_{1c} 等は夫々 (a), (b), (c) 式に於ける C_i の係数を意味する。(18) によりオルソとパラに電子が集り、メタには電子が集らない事が分る。上述に於ては、置換基 X が2個の電子を其の結合相手たる核炭素に與へて二重結合を作りたる場合を考へたのであるが、 $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ の如く核炭素より2個の電子をとりて二重結合を作る場合も同様に取扱はれる。斯かる場合は4個の電子が5個の C 原子に分配される場合に於て、上述に於けると全く同様の方法にて、陽電荷がオルソとパラに集ることとを證明することが出来る。

(18) 式は C—X 間に完全なる二重結合が形成されたる場合に於ける電子分配を示すものであるが實際に於てはケクレ構造と第2圖の如き構造との間に共鳴が起るがため、C—X 間に完全なる二重結合を假定する事は出来ない。故にオルソ及パラ原子に夫々 ϵ_r 量の電荷(1/3 電子單位の電荷より小なる量)が集るとすれば、共鳴効果による電荷の分布は第3圖の如く與へられる。但し前述の如く、オルソ位置に於ける共鳴電荷は C—X 群の存在に依りて、影響されないと假定されてゐる。

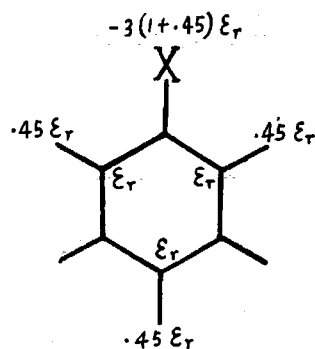


Fig. 3. Charge distribution due to inductive effect.

IV 負電性の新尺度

第II章に於て凡ての原子は其核外電子の遮蔽作用の不完全性のため、恰も陽電荷を有する

が如く作用すること並に之がため、化合物は一般に双極子能率を有することを述べた。今原子及基が持つて居ると考へられる此の電荷を構造電荷 (Structural charge) と呼ぶならば、之こ

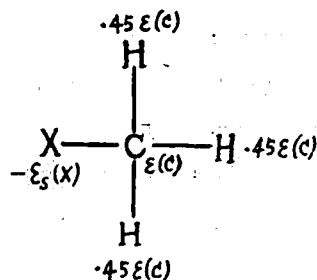


Fig. 4. Charge distribution in CH_3X .

そは負電性の立派な尺度となり得るのである。而して或原子及基はそれに結合せる相手如何に拘らず其の構造電荷に等しき電荷量(但し反対符號の電荷)を吸収し得るものとすれば、之は双極子能率より次の如く簡単に求め得られる。例へば $\text{X}\cdot\text{CH}_3$ の双極子能率を μ とし、置換基 X の構造電荷を $\epsilon_s(\text{X})$ とすれば第4圖の如き電荷分布より次の式を得る。

$$\mu = \epsilon_s(\text{X}) \left(d_{\text{CX}} + \frac{.45}{1 + 3 \times .45} d_{\text{CH}} \right) \quad (19)$$

茲に於て d_{CX} 等は C—X 等の結合距離を示す。¹⁶⁾ 但し簡單のため、 $\text{X}\cdot\text{CH}_3$ は平面構造を有するものとした。第1表に (19) 式によりて、 XCH_3 の双極子能率より求めたる構造電荷を示す。第1表に於て置換基が単一原子でない場合 (CH_3 , NH_2 , NO_2 , CN , COOH) には $-\epsilon_s(\text{X})$ なる電荷が CH_3 基の炭素と直接結合せる原子に聚結して存在するものとして、之を算出した。故に是等の原子群よりなる置換基の構造電荷は、眞の値より少しく大となるべきである。併し此の假定は一次近似に於て許容されるであらう。次に OH , OCH_3 , OC_2H_5 , OC_6H_5 等は是等の構造電荷を上記の方法にて計算することが困難なる故第Ⅲ報に述べられるべき原理に依り、置換醋酸の酸度より求めた。但し後述の理由に依り、醋酸より50倍以上強き酸に就ては此の方法を應用しなかつた。尚ほ第Ⅱ報の硝化速度の研究より求めたる構造電荷も第1表に併せて示した。第1表より、構造電荷は置換基の負電性の順序になつて居る事が分る。

(19) 式の誘導に於て CH_3 基は X より電荷を吸収しないと假定した。此の假定は C—H

Table 1.
Structural charge for substituent, $\epsilon_s(\text{X})$.

Substituent	$\epsilon(\text{X}) \cdot 10^{10}$ e.s.u.	Method	Reference
F	1.12	Dipole moment: $\mu_{\text{CH}_3\text{F}} = 1.808$ D	1)
	0.770	Rate of nitration	2)
Cl	0.947	Dipole moment: $\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1.86$ D	1)
	0.949	Rate of nitration	2)
Br	0.842	Dipole moment: $\mu_{\text{CH}_3\text{Br}} = 1.78$ D	1)
	0.957	Rate of nitration	2)
I	0.687	Dipole moment: $\mu_{\text{CH}_3\text{I}} = 1.59$ D	1)
	0.750	Rate of nitration	2)

16) 是等の結合距離は各原子の無結合半径の和にて與へられる。文献 9) p. 154 参照。

CH ₃	-0.106	Rate of nitration	2)
	-0.045	Dissociation constant: $K_{CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH} = 1.335 \cdot 10^{-5}$	4)
NH ₂	-0.820	Dipole moment: $\mu_{CH_3NH_2} = 1.28$ (gas)	10)
NO ₂	1.92	Dipole moment: $\mu_{CH_3NO_2} = 3.02$	10)
CN	1.91	Dipole moment: $\mu_{CH_3CN} = 3.16$	10)
COOH	0.945	Dipole moment: $\mu_{CH_3 \cdot COOH} = 1.55$ (gas)	10)
OH	0.330	Dissociation constant: $K_{HO \cdot CH_2 \cdot COOH} = 13.03 \cdot 10^{-5}$	3)
OCH ₃	0.483	Di-sociation constant: $K_{CH_3O \cdot CH_2COOH} = 33.0 \cdot 10^{-5}$	7)
OC ₂ H ₅	0.423	Dissociation constant: $K_{C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COOH} = 23.0 \cdot 10^{-5}$	7)
OC ₆ H ₅	0.618	Dissociation constant: $K_{C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOH} = 75.0 \cdot 10^{-5}$	8)
C ₆ H ₅	0.168	Dissociation constant: $K_{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH} = 4.88 \cdot 10^{-5}$	4)

- 1) Smyth and McAlpine, *J. Chem. Phys.*, **2**, 499 (1934).
- 2) Ri, The second report of the present work; Ri and Eyring, *J. Chem. Phys.*, **8**, 433 (1940).
- 3) Minnick and Kilpatrick, *J. Phys. Chem.*, **43**, 259 (1939).
- 4) Dippy, *Chem. Rev.*, **25**, 151 (1939).
- 5) Adell, *Z. physik. Chem.*, **A 185**, 161 (1939).
- 6) Neuberger, *Proc. Roy. Soc.*, **A 158**, 68 (1937).
- 7) Landolt-Börnstein, *Physikalische chemische Tabellen*, Hauptwerke (1923).
- 8) Ibid., *Zweiter Ergänzungsband* (1931).
- 9) Ibid., *Dritter Ergänzungsband* (1936).
- 10) *Trans. Farad. Soc.*, **30**, Appendix (1934).

の双極子能率を零とする事と同意義にて、概算的に真である。故に第1表の数値はHの負電性を零として算出せるものに近似的である。

V 総 括

- (1) 置換基の負電性の本性に就き考察した。
- (2) 置換基の誘導効果が数多の単結合により傳達される場合、或任意の結合の兩原子に誘導されたる電荷の比は略 1:0.45 (但し置換基に近き原子の電荷を1とす) である事を量子力學的計算によりて指摘した。
- (3) 二重結合は置換基の誘導効果の傳達に於て一つの電氣良導體として作用することを指摘した。即ち二重結合によりて連結されたる2個の原子上に誘導されたる電荷は相等しい。
- (4) 1置換ベンゼンに於て誘導効果及共鳴効果によりて生ずる電荷分布を理論的要求に従ひて示した。
- (5) 置換基の負電性に對する新しき尺度を求めた。

本研究は著者が在外中、Princeton 大學に於て Eyring 教授の御懇篤なる御指導と Magee 博士の有益なる御助言に依りてなされたものである。茲に兩博士に厚く感謝すると共に、著者の在外研究に對し種々御盡力下されし恩師堀場教授に深謝する

京 都 帝 國 大 學
化 學 研 究 所

(昭和17年11月21日受領)

THE EFFECT OF ORGANIC SUBSTITUENTS ON REACTIVITY.

I. Theoretical Considerations on Substituent Effect.

By TAIKEI RI.

(Abstract)

(1) The author assumes that the effect of the substituents of organic compounds is transmitted by chemical bonds instead of through media as in the theories of Bjerrum, Kirkwood and Westheimer.

(2) He assumes also that the substituent effect is composed of the two effects, the inductive and resonance effects.

(3) By a quantum mechanical consideration, it is shown that the ratio, $\varepsilon_2/\varepsilon_1$, is 0.45, where ε_2 and ε_1 are the induced charges due to the inductive effect of a substituent on the two atoms connected by a single bond, the latter being the charge on the atom nearer to the substituent.

(4) It is also shown that the ratio, $\varepsilon_2/\varepsilon_1$, is 1, when the bond which connects the two atoms is a double bond; that is a double bond acts as an electric conductor.

(5) By a reasonable assumption, a new electronegativity scale for organic substituents is obtained which is applicable for practical purposes (See Table 1).

Institute for Chemical Research,

Kyoto Imperial University.

(Nov. 21, 1942)