

有機物の酸化還元電位に對する置換基の影響

李 泰 圭
高 山 秀 雄

[I] 緒 論

一般に有機化合物が酸化又は還元を受ける際には不可逆反應に依る場合が多く、勿論斯かる反應は熱力學的には取扱へない。然し一部の有機化合物は可逆的に酸化又は還元を受ける。此の種類の反應の中で、最も重要にして且つ興味深きものは、電極に於て還元形物質 (reductant) として benzenoid 構造をとれるものが、酸化形物質 (oxidant) として quinoid 構造に酸化される場合である。本報に於ては斯かる反應に就てのみ考究する事にする。例へばハイドロキノン (HQ) が電極表面に於て酸化されてキノン (Q) になる反應は可逆的にして



なる反應平衡式が成立する。故に HQ 及 Q の混合物を適當な溶媒に溶かし、之に Pt の如き貴金屬の極をつけると、上記の平衡が成立するから、Pt 極は一定の單極電位を生ずる。此の單極電位は酸化還元電位 (oxidation-reduction potential 又は redox potential) と呼ばれ、適當な標準電極、例へば水素電極を用ひて之を實際に測定し得るのである。

扱て此の酸化還元電位 E は

$$E = -E \frac{\Delta F}{nF}$$

にて與へられる。茲に、 $-\Delta F$ は反應の際の自由エネルギーの減少を、F は Faraday の恒數を、n は酸化還元に與る電子の數を表はす。水素イオンの濃度 (正しくは活性度) が 1 にして、酸化形物質及還元形物質の濃度 (正しくは活性度) が相等しい時の酸化還元電位は標準電位 (standard 或は normal potential) と呼ばれ、それは次式にて與へられる。

$$E^\circ = -\frac{\Delta F^\circ}{nF}$$

茲に E° は標準電位、 $-\Delta F^\circ$ は反應の際の標準自由エネルギーの減少を表はす。此の E° は温度を一定にし一定の溶媒を用ひると、常に物質固有の一定の値を示す。

斯の如き有機物の標準電位に關する實驗的研究は 1900 年頃より現在に至るまで夥しく行はれて居り、殊に標準電位に對する置換基の影響は多くの研究者等に依りて活潑に研究されてゐる問題である。然るに之に對する説明は從來定性的にも定量的にも殆どなされてゐない状態である。

尙フェノール及アミン類の臨界酸化電位 (critical oxidation potential) に對する置換基の影響

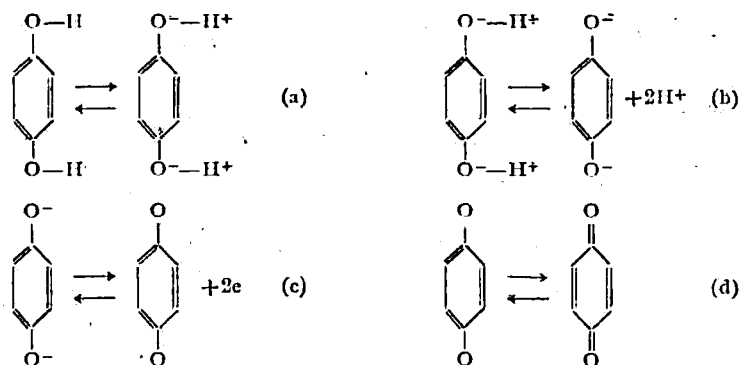
も L. F. Fieser¹⁾ によつて相當精確に研究されてゐるが、之に對する説明も勿論なされて居ない。

著者等の中一人²⁾(李)は曩に有機置換基の反應性に關する理論を提出し、其が酸度、硝化反應及其他の反應に對する置換基の影響をよく説明する事を示した。本報にては之の理論を酸化還元系に應用して、標準電位及び臨界酸化電位の本性並びに其に對する置換基の影響を定量的に考察せんとする。

〔II〕 酸化還元電位に對する置換基の影響

(1) 基礎的假定

今 HQ が酸化されて Q になる反應を次の四段を経て進行するものと考へる。



斯の如く假定すると、かゝる酸化反應が起る時其の系のなす仕事即ち標準自由エネルギーの減少 $-ΔF^\circ$ は (a) (b) (c) (d) の個々の反應に於ける仕事の代數和と考へられる。而して反應 (a) 及 (d) は電子の分子内移動のみに依つて起る反應であるから、置換基の影響は餘り受けないと考へられる。それ故に置換基の有無によつて此の系のなす仕事に差異を生ずるのは反應 (b) 及 (c) の二つのみであると假定する。

ナフト・ヒドロキノン、フェナンスレン・ヒドロキノン及その他の還元形物質に對しても上と同様の假定を設ける。然らば標準自由エネルギーの減少 $-ΔF^\circ$ の置換基に依る變化は酸素原子より水素イオンの解離及電子離脱の難易のみによると考へられる。斯の如き假定は計算結果よりするも又實驗値よりするも最も妥當なる如く思はれる。

(2) 標準電位

一般に電池の電動力を測定する時、我々が實驗的に知り得るのはその絶對値のみにして、その符號は適當に付けねばならぬが、此の付け方に二種類あつて混用されてゐる。本報にてはその混同を避ける爲に G. N. Lewis³⁾ の方法を採用する事にする。斯の如く規定すると、電極に於け

1) Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 5204 (1930).

2) 李, 物理化学の進歩, 17, 1, 16, 32 (昭18); 有機合成化学協會誌, 2月號 (昭20).

3) G. N. Lewis, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, p. 402 (1923) (Mc Garaw-Hill).

還元形物質と酸化形物質間の平衡反應を次の如く書き表はさねばならぬ。



茲に Red 及 Ox は夫々還元形物質及酸化形物質を表はす。而して此の反應の自由エネルギーの減少 $-\Delta F$ は平衡恒数を K とすると

$$-\Delta F = RT \ln K - RT \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^n}{[\text{Red}]} \quad (2)$$

の如く表はされる。一方に於ては $-\Delta F = nFE$ であるから

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^n}{[\text{Red}]} \quad (3)$$

となる。茲に於て $E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K = -\frac{\Delta F^\circ}{nF}$ である。故に置換體及非置換體の標準電位を夫々 E_X°, E_H° とすると

$$E_X^\circ - E_H^\circ = -\frac{\Delta F_X^\circ - \Delta F_H^\circ}{nF} \quad (4)$$

$$\frac{E_X^\circ}{E_H^\circ} = 1 - \frac{\Delta F_X^\circ - \Delta F_H^\circ}{nFE_H^\circ} \quad (5)$$

茲に $-\Delta F_X^\circ$ 及 $-\Delta F_H^\circ$ は夫々置換體及非置換體の標準自由エネルギーの減少を表はす。今 $\Delta F_X^\circ - \Delta F_H^\circ$ を前節にて述べし反應 (b) 及 (c) に於ける水素イオン解離に要する仕事の差及び電子離脱に要する仕事の差の代數和とすると、李²⁾の理論により

$$\Delta F_X^\circ - \Delta F_H^\circ = -\{\epsilon(\text{O}_1) + \epsilon(\text{O}_2)\} \frac{ce(\text{H}^+)}{r_{\text{OH}}D} - \{\epsilon'(\text{O}_1) + \epsilon'(\text{O}_2)\} \frac{ce}{r_{\text{Oe}}D} \quad (6)$$

となる。茲に於て、 $\epsilon(\text{O}_1)$ 及 $\epsilon(\text{O}_2)$ は水素イオン解離前に置換基 X によつて二個の O 原子に誘起された電荷を表はし、 $\epsilon'(\text{O}_1)$ 及 $\epsilon'(\text{O}_2)$ は水素イオン解離後のそれを表はす。 r_{OH} 及 r_{Oe} は夫々 OH 兩原子間の距離及 O 原子と電子との間の距離を表はすものにして、それらの値は夫々 C—O の共有結合距離⁴⁾の1.2倍 (IV 討議の章参照) 及 O 原子の共有結合半径⁵⁾を以て表はす。D は媒質の透電恒数にして之は 1 と考へられる。 $e(\text{H}^+)$ は H^+ の電荷、 e は電子の電荷を表はし、此等の値は夫々 4.80×10^{-10} a.s.u. 及 -4.80×10^{-10} e.s.u. である。c は O 原子以外の他の原子電荷による影響に對する補正因子で之を 1.2 とする。

(A) 置換基による電荷分布

李²⁾によれば置換基の影響はそれの誘導効果と共鳴効果とに依るものであり、化學結合が此の影響を傳達する割合は、單結合は 0.45 倍づつに減少し、二重結合は電氣の良導體の如く作用して減少を示さない。

今 X なる置換基にて置換されたる 1,4-HQ を例にとつて、X によつて二つの O 原子に誘起される電荷を考へよう。HQ の C—O 結合は純粹なる單結合ではなく多少二重結合性を有する故⁵⁾、その傳達能力を 0.55 とする。(IV 討議の章参照) かくすると誘導効果及共鳴効果

4) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. 164 (1940) (Cornell).

5) Pauling, *ibid.*, p. 322.

による電荷分布は夫々第1圖及第2圖の如くなる。

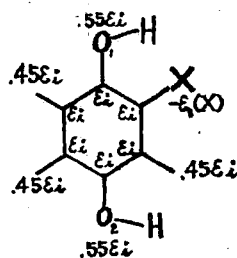


Fig. 1. The charge distribution due to the inductive effect of a substituent in 1,4 hydroquinone.

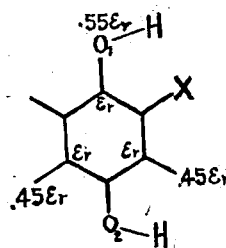


Fig. 2. The charge distribution due to the resonance effect of a substituent in 1,4 hydroquinone.

故に

$$\epsilon_s(X) = \epsilon_i(6 + 2 \times 0.55 + 3 \times 0.45)$$

$$\epsilon_i(O_1) = \epsilon_i(O_2) = 0.55 \epsilon_i$$

$$\therefore \epsilon_i(O_1) = \epsilon_i(O_2) = 0.065 \epsilon_s(X) \quad (7)$$

及び

$$\epsilon_r'(3 + 3 \times 0.45) = \epsilon_r'(3 + 0.55 + 2 \times 0.45)$$

$$\epsilon_r(O_1) = 0.55 \epsilon_r'$$

$$\therefore \epsilon_r(O_1) = 0.538 \epsilon_r \quad (8)$$

となる。茲に $\epsilon_i(O_1)$ 及 $\epsilon_i(O_2)$ は置換基の誘導効果によつて二つの O 原子に誘起される電荷にして、 $\epsilon_r(O_1)$ は共鳴効果によつて O_1 原子に誘起される電荷を表はす。尚 ϵ_r 及 ϵ_r' は夫々置換ベンゼン及置換 HQ の核の C 原子に誘起される共鳴電荷を表はし、 $\epsilon_s(X)$ は置換基 X の構造電荷を表はす。而して ϵ_r 及 $\epsilon_s(X)$ は李²⁾によりて既に算出されたる量である。

(B) 電荷分布に對する水素結合の影響

(a) 1,4-HQ

1,4-HQ に於て置換基が第3圖の點線で示せる如く水素結合 (Hydrogen bond) を作る場

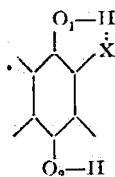


Fig. 3. The hydrogen bond formation between the OH group and the orthosubstituent.

合には X は負電性を増す。それ故かゝる場合 即ち X がハロゲン、OH、OCH₃、NH₂ 等の場合には上記の $\epsilon_i(O_1)$ 、 $\epsilon_i(O_2)$ 、 $\epsilon_r(O_1)$ の代りに夫々 $\epsilon_i(O_1) + f|\epsilon_i(O_1)|$ 、 $\epsilon_i(O_2) + f|\epsilon_i(O_2)|$ 、 $\epsilon_r(O_1) + f|\epsilon_r(O_1)|$ を用ひねばならぬ。茲に f は水素結合による影響を表はす補正因子にして後述の理由により f=0.2 とす。(IV 討議の章参照) 故に水素結合をしてゐる

間は

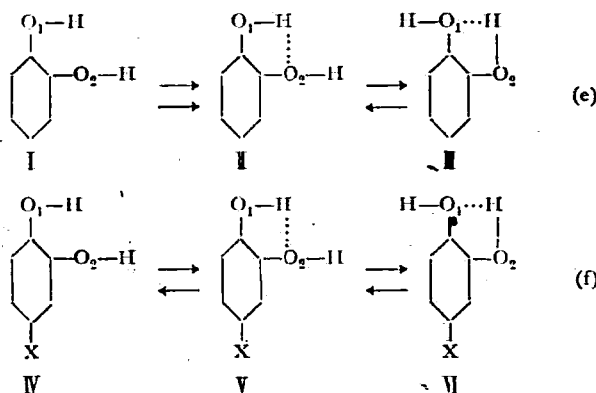
$$\epsilon(O_1) + \epsilon(O_2) = 2\epsilon_i(O_1) + \epsilon_r(O_1) + 0.2(2 \times |\epsilon_i(O_1)| + |\epsilon_r(O_1)|) \quad (9)$$

となる。

(b) 1,2-HQ.

4 の位置に X なる置換基のある 1,2-HQ は非置換體に於ても水素結合が出来るが、此の際には II 型及 III 型が同一の割合に存在すると考へられる。(式 (e) 参照)

それ故に二つの OH 基の共鳴効果が相殺される。然るに X なる置換基があると X の種類によつて V 型又は VI 型の何れか一方が他より安定になる。



即ち X の共鳴電荷 ϵ_r が正なる場合には V 型がより安定、負なる時は VI 型がより安定になる。今 V 型がより安定である場合について考えると O_2 は O_1 に比してより負電性を有するやうになり、 O_1 に $f \times 0.538 |\epsilon_r(\text{OH})|$ なる正電荷を與へる。次に VI 型がより安定である場合は上と全く同様にして O_2 に $f \times 0.538 |\epsilon_r(\text{OH})|$ なる正電荷を與へる。茲に $\epsilon_r(\text{OH})$ は OH 基の共鳴電荷を表はす。何れの場合も $f=0.2$ と假定すると

$$\epsilon(\text{O}_1) + \epsilon(\text{O}_2) = 2\epsilon_1(\text{O}_1) + \epsilon_r(\text{O}_1) + 0.2 \times 0.538 |\epsilon_r(\text{OH})| \quad (10)$$

となる。

(C) 標準電位に対する置換基の影響

以上 1,4-HQ 及 1,2-HQ の何れの場合も水素イオン解離後は水素結合の影響がなくなるから、その電荷分荷は第1圖及第2圖の如くなり

$$\epsilon'(\text{O}_1) + \epsilon'(\text{O}_2) = 2\epsilon_1(\text{O}_1) + \epsilon_r(\text{O}_1) \quad (11)$$

となる。(4), (5), (6), (7), (8), (9), (11) の諸式より 1,4-HQ 系に於ては

$$\begin{aligned} E_X^0 - E_H^0 &= \{0.13 \epsilon_s(X) + 0.538 \epsilon_r + 0.2(0.13 |\epsilon_s(X)| + 0.538 |\epsilon_r|)\} \\ &\times 1.57 \times 10^{10} - \{0.13 \epsilon_s(X) + 0.538 \epsilon_r\} \times 2.74 \times 10^{10} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{E_X^0}{E_H^0} &= 1 + \frac{1}{E_H^0} \left[\{0.13 \epsilon_s(X) + 0.538 \epsilon_r + 0.2(0.13 |\epsilon_s(X)| + 0.538 |\epsilon_r|)\} \right. \\ &\times 1.57 \times 10^{10} - \{0.13 \epsilon_s(X) + 0.538 \epsilon_r\} \times 2.74 \times 10^{10} \left. \right] \end{aligned} \quad (13)$$

となる。 $\epsilon_s(X)$ 及 ϵ_r の値を (12) (13) に代入し、且つ E_H^0 の値としては $E^\circ = -0.715 \text{ volt}^{(6)}$ なる實測値を用ひる事によつて $E_X^0 - E_H^0$ 及 E_X^0/E_H^0 を計算し得る。その結果は次章第1表の如くである。

1,2-HQ に於ては (9) 式の代りに (10) 式を用ひて上と全く同一の方法によつて $E_X^0 - E_H^0$ 及 E_X^0/E_H^0 が計算出来る。

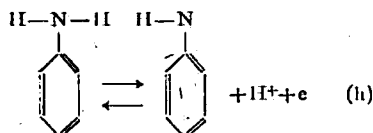
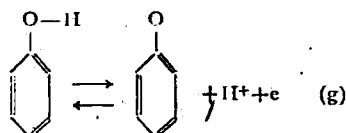
次に 1,4- 及 1,2-Naphtho HQ, 1,4- 及 9,10-Phenanthrene HQ は何れもその C—O 結合の二重結合性が HQ に比して大であると考へられる故、その結合による電荷の傳達割合

6) Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4915 (1930).

を0.6とする。(IV討議の章参照)而して上記の化合物に於て核 C—C 結合は共轭二重結合系であるが故に誘起電荷は凡ての C に就て同一であり、共鳴電荷は一つ置き of the C に就て同一であるとした。かくして X による誘導効果、共鳴効果並びに水素結合の影響等皆 HQ と同様に考へて計算せる結果は次章諸表の如くである。

(3) 臨界酸化電位

フェノール及アミン類は



の如く酸化されて遊離基 (free radical) を生ず。此の時も酸化還元電位を生ずる筈であるが、此の遊離基は極めて不安定なる故之を直接測定する事が出来ず、Fieser¹⁾ によつて間接的にその酸化電位が測定されてゐる。即ちフェノール又はアミンを酸化し得る Ferricyanide-Ferrocyanide 系の最大の酸化還元電位* を以てし、之を特にフェノール又はアミンの臨界酸化電位と稱して居る。之を E^0 にて表はす事にする。此の E^0 は必ずしもフェノール又はアミンの E^0 ではないが、 $E_{\text{X}}^0 - E_{\text{H}}^0 \sim E_{\text{X}}^0 - E_{\text{H}}^0$ と見る事が出来る。故に前述の方法で $E_{\text{X}}^0 - E_{\text{H}}^0$ 及 $E_{\text{X}}^0/E_{\text{H}}^0$ を計算し得る。その結果は次章第8表及第9表の如くである。

[III] 計算結果

前述の方法で計算せる結果は第1表乃至第9表の如くである。

Table 1. Normal potentials of $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (25°C, alc. solution)

X	E^0 in mv.	Ref.	$E_{\text{X}}^0 - E_{\text{H}}^0$ in mv.		$E_{\text{X}}^0/E_{\text{H}}^0$	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-715 -711*	1) 2)				
Cl	-699† -736	2) 3)	-21	-25.5	1.03	1.04
Br	-734* -735	2) 4)	-23	-28.5	1.03	1.04
I	-737* -706† -737*	2) 2) 2)	-26	-14.2	1.04	1.02
CH ₃	-656	3)	59	41.7	0.92	0.94
OH	-598	4)	117	184.0	0.84	0.74
OCH ₃	-594	5)	121	112.2	0.83	0.84

* Optical method.

† Aqueous solution.

1) Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4915 (1930).

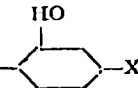
2) Kvalnes, *ibid.*, 56, 667 (1934).

3) Conant and Fieser, *ibid.*, 45, 2194 (1923).

4) Conant and Fieser, *ibid.*, 46, 1858 (1924).

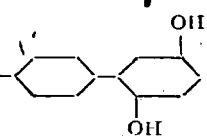
5) Fieser, *ibid.*, 52, 5223 (1930).

* 電池の符號を G. N. Lewis の規約に従つて付けると酸化還元電位の小さな事は酸化力の大きな事を示す。

Table 2. Normal potentials of HO--X.
(25°C, H₂SO₄ solution)

X	E° in mv.	Ref.	E _X ° - E _H ° in mv.		E _X °/E _H °	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-794	6)				
Cl	-811	6)	-17	-34.5	1.02	1.04
CH ₃	-744	6)	50	88.3	0.94	0.89
OCH ₃	-658	6)	136	103.9	0.83	0.87

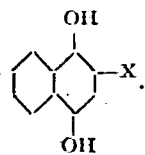
6) Kvalnes, *ibid.*, 56, 2487 (1934).

Table 3. Normal potentials of X--OH.
(25°C, alc. solution)

X	E° in mv.	Ref.	E _X ° - E _H ° in mv.		E _X °/E _H °	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-694	7)				
	-698*	7)				
NO ₂	-721*	7)	-23	-16.8	1.03	1.02
COOH	-715	7)	-21	-8.9	1.03	1.01
CH ₃	-691	7)	3	3.6	1.00	1.00
OCH ₃	-683	7)	11	10.3	0.99	0.99

* Optical method.

7) Kvalnes, *ibid.*, 56, 2478 (1934).

Table 4. Normal potentials of -X.
(25°C)

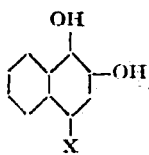
X	E° in mv.	Ref.	E _X ° - E _H ° in mv.		E _X °/E _H °	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-483.9*	8)				
Cl	-508.0	8)	-24	-17.0	1.05	1.04
CH ₃	-408.0‡	8)	76	28.8	0.85	0.94
OH	-356.9	8)	127	128.5	0.74	0.74
OCH ₃	-352.0	8)	131	79.1	0.73	0.84
NH ₂	-274.2†	8)	210	116.8	0.57	0.76

* 50% alc., 0.1 N in HCl and 0.2 N in LiCl.

† 37% alc., 0.047 M in KH₂PO₄ and 0.047 M in Na₂HPO₄.

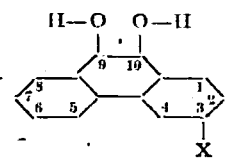
‡ 70% alc., 0.2 N in HCl and 0.2 N in LiCl.

8) Fieser and Fieser, *ibid.*, 57, 491 (1935).

Table 5. Normal potentials of  (25°)

X	E° in mv.	Ref.	E _X ² - E _H ² in mv.		E _X ² /E _H ²	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-576.0‡	8)				
NH ₂	-324.9†	8)	251	123.5	0.56	0.79
OCH ₃	-433.0	8)	143	73.6	0.75	0.87
CH ₃	-531.5‡	8)	44	61.4	0.92	0.89

The meaning of the symbols † and ‡ are the same to Table 4.

Table 6. Normal potentials of  (25°C)

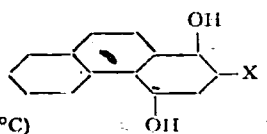
X	E° in mv.	Ref.	E _X ² - E _H ² in mv.		E _X ² /E _H ²	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-458*	9)				
	-460†	9)				
	-471‡	9)				
NH ₂	-362†	9)	98	90.5	0.79	0.80
CH ₃	-394*	9)	64	45.4	0.86	0.90
OH	-405*	9)	53	88.5	0.88	0.81
OCH ₃	-419*	9)	39	54.9	0.91	0.88
Br	-490‡	9)	-28	-14.1	1.06	1.03
COOH	-520‡	9)	-49	-53.0	1.11	1.12
CN	-547‡	9)	-76	-145.0	1.16	1.32
NO ₂	-562‡	9)	-91	-127.0	1.20	1.28

* 50% alc., 0.1 N in HCl and 0.2 N in LiCl.

† 37% alc., 0.047 M in KH₂PO₄ and 0.047 M in Na₂HPO₄.

‡ 95% alc., 0.2 N in HCl and 0.2 N in LiCl.

9) Fieser, *ibid.*, 51, 3101 (1929).

Table 7. Normal potentials of  (25°C)

X	E° in mv.	Ref.	E _X ² - E _H ² in mv.		E _X ² /E _H ²	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-523*	9)				
OH	-410*	9)	113	95.6	0.78	0.82
CH ₃	-418*	9)	105	20.3	0.80	0.96
OCH ₃	-409*	9)	114	58.8	0.78	0.89

The meaning of the symbol * is the same to Table 6.

Table 8. Critical oxidation potentials of X--OH.
(25°C, alc. solution)

X	E° in mv.	Ref.	E _X ° - E _H ° in mv.		E _X °/E _H °	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-1089	10)				
NO ₂	-1433	10)	-344	-310.0	1.32	1.29
COOH	-1357	10)	-268	-165.0	1.25	1.15
Cl	-1094	10)	-5	-20.1	1.01	1.03
CH ₃	-1037	10)	52	67.4	0.96	0.94
OCH ₃	-854	10)	235	187.5	0.79	0.83

10) Fieser, *ibid.*, 52, 5204 (1930).Table 9. Critical oxidation potentials of HO--C(H)₂-X.
(25°C, alc. solution)

X	E° in mv.	Ref.	E _X ° - E _H ° in mv.		E _X °/E _H °	
			Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
H	-1037	10)				
OH	-1052	10)	-15	-33.7	1.02	1.03
C ₆ H ₅	-1052	10)	-15	-17.1	1.02	1.02
COOH	-1051	10)	-14	-96.5	1.01	1.09

以上の諸表を見るに若干の例外を除き計算値と實測値との一致は満足すべきものである。

第6表 9, 10-Phenanthrene HQ の標準電位は何れも置換基 X が3の位置にある場合であるが、1の位置にある場合も標準電位は殆ど變らぬ。之は置換基による電荷分布は兩者に於て全く等しく、且つ9及10の位置の O と夫々の H との間の水素結合は強きに反して10の位置の OH と1の X との間のそれは弱いと考へられる故、X により O₁ 及 O₂ 兩原子に誘起される電荷は兩系に就て等しいと考へられるからである。然し2又は4の位置に置換基 X がある場合は X が NO₂, SO₃H, OH, NH₂ の四者について實驗値が報告されてゐるが⁷⁾、何れの場合も1又は3の位置に X がある場合に比して置換基の影響が小なる傾向を有す。之は説明出来ない問題であつて今後の研究に待つべきである。

〔IV〕 討 議

(1) OH 結合距離

O—H が共有結合をしてゐる時はそれらの共有結合半径⁹⁾の和を以て其の核間距離とする事が出来るが、こゝでは分極してゐるので其の核間距離は稍々延びてゐると考へられる。故に本報にては約20%延びてゐると假定した。かく假定する事は計算結果より見るも、又後述するフェノールの解離恒数の算出結果よりするも妥當なる如く思はれる。

7) Fieser, *ibid.*, 51, 3101 (1929).

(2) 化学結合の二重結合性

Pauling⁹⁾ によれば化学結合の二重結合性 x は次式にて表はされる。

$$R = R_1 - (R_1 - R_2) \times \frac{3x}{2x+1}$$

茲に R は実際の化学結合の核間距離を表はし, R_1 及 R_2 は夫々その化学結合が純粹に單結合及二重結合をなしてゐる時の核間距離を表はす。それ故 R_1 及 R_2 を夫々單結合及二重結合をなしてゐる時の C 及 O の共有結合半径¹⁰⁾ の和を以て表はし, R は 1,4-HQ 及 1,2-HQ の實測値がないので β -Resorcinol の C-O 結合距離¹¹⁾ 1.36 Å に近似的に等しいとすると $x=0.14$ となる。故に此の C-O 結合によつて誘導効果及共鳴効果の傳達される割合は何れも

$$0.45(1-0.14) + 1 \times 0.14 = 0.53$$

となる。之を 0.55 として計算した。

次に Naphtho HQ, Phenanthrene HQ 等の C-O 結合の二重結合性は次の如く概算する。

Branch 及 Calvin¹⁰⁾ は HQ の Kekulé 構造の数を n_h , Q のそれを n_q とする時各系の Q 及 HQ のエネルギー差の變化を夫々の系の n_q/n_h で表はし得るとしてゐる。即ち n_q/n_h が大なる程 Q が HQ に比して安定であるとしてゐる。今 C-O 結合の二重結合性が Q の安定度によると假定すると, それは n_q/n_h に比例すると考へられる。それ故各 HQ について n_q/n_h を計算すると, 1,4-HQ, 1,2-HQ, 1,4-Naphtho HQ, 1,2-Naphtho HQ, 1,4-Phenanthrene HQ, 及 9,10-Phenanthrene HQ は夫々 1/2, 1/2, 2/3, 2/3, 3/5, 4/5 となる。故にそれらの C-O 結合の二重結合性は夫々 0.14, 0.14, 0.14×4/3, 0.14×4/3, 0.14×6/5 及 0.14×8/5 となる。此等の値を用ひて上述と同様の方法により, C-O 結合による電荷の傳達割合を計算せる結果, 最初の二つを除き皆約 0.6 になつた。

(3) 補正因子 f の計算

水素結合による補正をなさんとする時には, かゝる水素結合が何%実在するかを知る必要がある。

今理想的に完全に水素結合をしてゐる時の波動函數を ψ_h , 完全に水素結合を形成してゐない時の波動函數を ψ_0 とすると, 實際の化学結合の固有函數 Ψ は

$$\Psi = a_h \psi_h + a_0 \psi_0$$

にて與へられる。茲に a_h^2 及 a_0^2 は夫々 ψ_h 及 ψ_0 の關與率を示すものにして, 李及室山¹¹⁾ によつて計算されたと全く同様の方法によつて

$$\frac{1}{a_h^2} = 1 + \frac{H_{hh} - E}{H_{00} - E} \quad (14)$$

8) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. 175.

9) Branch and Calvin, *The Theory of Organic Chemistry*, p. 109 (1941) (Prentice Hall).

10) Branch and Calvin, *ibid.*, p. 306.

11) 李及室山, 物理化学の進歩, 18, 24 (昭19).

となる。茲に E は實際の結合エネルギーにして、 H_{hh} 及 H_{oo} は夫々理想的に水素結合をなしてゐる時及完全にしてゐない時の結合エネルギーを表はすと考へる事が出来る。之等の値を理論的に算出する事は不可能である故、 $X=Cl$ なる場合に就て次の如き近似計算を行つた。

$$E = H_{oo} - E_{H \cdots Cl} \quad (15)$$

$$H_{hh} = H_{oo} + E_{OH} - E_{HCl} + \frac{A_{Cl} + I_{Cl}}{2} - \frac{A_O + I_O}{2} \quad (16)$$

茲に $E_{H \cdots Cl}$ は水素結合エネルギー (3.9 kcal/mole)¹²⁾ を表はし、 E_{OH} 及 E_{HCl} は夫々 $O-H$ の結合エネルギー (110.2 kcal/mole)¹³⁾ 及 $H-Cl$ の結合エネルギー (102.7 kcal/mole)¹³⁾ を表はし、 I 及 A は夫々イオン化エネルギー¹⁴⁾ 及電子親和力¹⁴⁾ を表はすものにしてそれらの値は次の如くである。 $I_O = 312.3$ kcal, $I_{Cl} = 298.9$ kcal, $A_O = 50.6$ kcal, $A_{Cl} = 86.5$ kcal.

H_{hh} が (16) 式の如く與へられるのは水素結合を次の如く考へたからである。先づ $O-H$ を中性解離 (仕事: E_{OH}) して H を置換基 Cl に結合せしめる (仕事: E_{HCl})。然る後に Cl より電子 1 個を取つて (仕事: $\frac{A_{Cl} + I_{Cl}}{2}$) O に與へて (仕事: $-\frac{A_O + I_O}{2}$) 水素結合を生ぜしめたと考へるのである。勿論是等の仕事を上述の如く考へるのは近似計算としてののみ許される。前述の諸値を (15) 及 (16) に代入して得たる E 及 H_{hh} を (14) に代入すると $a_H^0 = 0.147$ を得る。

さて水素結合が生ずると、 ϵ_r がハロゲン、 NH_2 、 OH の如き正共鳴効果 (positive resonance effect) の時には $a_H^0|\epsilon_r|$ 丈減少し、逆に NO_2 、 SO_3H 、 $COOH$ の如き負共鳴効果の時にはそれ丈増加すると考へられる。故に一般に $a_H^0|\epsilon_r|$ 丈増加するものとした。誘導効果も之と同様に考へて構造電荷が $a_H^0|\epsilon_s(X)|$ 丈増加するものとした。それは Cl 置換基の場合に就き理想的水素結合を考へると 1 個の電子を H^+ に賦與する事により 0.35^* 電子單位丈負電的になる故、約 1.68×10^{-10} e.s.u. の陰電荷を吸収し得る様になる。然し完全に Cl が電離される譯ではないから、約之の半分丈の陰電荷即ち構造電荷に略々等しき陰電荷を吸収し得るとする事が出来る。従つて一般に理想的水素結合の生成によりて、 NH_2 の如き正誘導効果 (positive inductive effect) の時には構造電荷は略々零になり、ハロゲン、 NO_2 、 SO_3H 、 $COOH$ の如き負誘導効果の時には倍加するものと考へられる。茲に於て實在の水素結合に就ては構造電荷は $a_H^0|\epsilon_s(X)|$ 丈増加するものとしたのである。之も近似計算としてののみ意味を行するものである。

かくして $f = a_H^0 = 0.147$ であるが著者等は此の値の代りに $f = 0.2$ なる値を用ひた。

(4) フェノールの解離恒数

上述の水素結合の影響を考慮に入れると、フェノールの解離恒数に對する置換基の影響が極めてよく説明される。置換フェノール及非置換フェノールの解離恒数を夫々 K_X 、 K_H とすると

$$\ln \frac{K_X}{K_H} = -\frac{\delta \Delta F^0}{RT} \quad (17)$$

12) Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, p. 333.

13) Pauling, *ibid.*, p. 53.

14) Herzberg, *Atomspektren und Atomstruktur*, p. 152, p. 163.

* 電子の遮蔽常数。

を得る。茲に $\delta \Delta F^\circ$ は置換フェノール及非置換フェノールの解離に要する仕事の差である。此は前述と同様にして

$$\delta \Delta F^\circ = -\frac{c\varepsilon(O)e(H^+)}{r_{OH}D} \quad (18)$$

となる。茲に用ひたる諸記號は既述と全く同一である。(17)及(18)兩式より

$$\ln \frac{K_X}{K_H} = \frac{c\varepsilon(O)e(H^+)}{r_{OH}DRT}$$

を得る。然らば $T=298^\circ$, $R=1.98$ cal, $D=1$, $c=1.2$, $e(H^+)=4.80 \times 10^{-10}$ e.s.u. の諸値を用ひ、且つ r_{OH} は O—H 結合の共有結合距離の 1.2 倍を用ひると

$$\log \frac{K_X}{K_H} = 53.3 \varepsilon(O) \times 10^{10} \quad (19)$$

となる。茲に於て置換基 X によつて O 原子に誘起される電荷は前と全く同様にして、X がパラの位置にある時は

$$\varepsilon_p(O) = 0.0658 \varepsilon_s(X) + 0.538 \varepsilon_r$$

にして、X がオルソにある場合は

$$\varepsilon_o(O) = 0.0658 \varepsilon_s(X) + 0.538 \varepsilon_r + 0.2(0.0658 |\varepsilon_s(X)| + 0.538 |\varepsilon_r|)$$

となる。茲に $\varepsilon_p(O)$ 及 $\varepsilon_o(O)$ は夫々置換基 X がパラ及オルソの位置にある時に X により O 原子に誘起される電荷を表はす。之等の諸式を用ひて K_X/K_H (パラ及オルソ)を計算せる結果、第10表及第11表の如くである。

Table 10. The dissociation constants of p-substituted phenols.
(25°C, 30% aq. EtOH solution)

Substituent	$K \times 10^{10}$	Ref.	K_X/K_H (Obs.)	K_X/K_H (Calc.)
H	0.32	11)		
F	0.26	11)	0.81	0.76
Cl	1.32	11)	4.13	2.83
Br	1.55	11)	4.84	4.14
I	2.19	11)	6.85	1.54

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

Table 11. The dissociation constants of o-substituted phenols.
(35°C, 30% aq. EtOH solution)

Substituent	$K \times 10^{10}$	Ref.	K_X/K_H (Obs.)	K_X/K_H (Calc.)
H	0.32	11)		
F	4.27	11)	13.3	30.2
Cl	10.2	11)	31.9	49.0
Br	9.78	11)	30.6	46.8
I	9.12	11)	28.5	12.9

此の2表を見るに何れも計算値と實測値との一致は満足すべきものである。

從來所謂オルソ効果なるものは複雑なる原因によつて生ずるものとして定量的取扱は勿論定性的取扱も不完全であつた。然し前述の如く水素結合の生成によりて、置換基の構造電荷並びに共鳴効果が共に20%丈増減するとすると極めて満足すべき結果を得るのである。之は一般のオルソ効果に対する定量的取扱法として注目すべき事實であるであらう。

次に X がメタの位置にある場合は

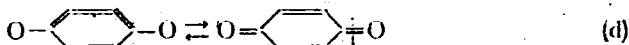
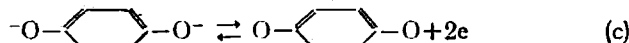
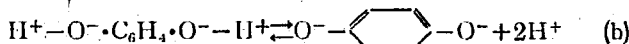
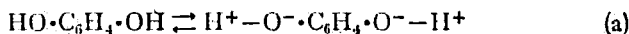
$$\epsilon_m(O) = 0.0658 \epsilon_n(X)$$

である。之を用ひて計算せるに其の計算値は實驗値と「位」を異にする程に違背するのである(李の計算法によるも同様である)。其の原因が X の有する電荷と H^+ との静電作用に基因するものに非ざる事も計算によりて明かにし得た。然らば其の原因は何處にあるか。之が闡明も今後の研究に待たねばならぬ。

[V] 總 括

(1) ハイドロキノン類及フェノール類の酸化還元電位に対する置換基の影響を説明するために次の如き假定を置いた。

(i) 是等の酸化還元反應は次の如き4段の階段を経て進行する。



(ii) 置換基の影響は (b) 及 (c) のみに存する。

(2) 李の置換基の影響に関する理論によつて、置換體及非置換體の標準電位差 $E_x^\circ - E_H^\circ$ 及其の比 E_x°/E_H° を求めるに際して次の如き構造因子を考慮に入れねばならぬ。

(i) 置換基がオルソの位置にある時には水素結合を生ずる事。

(ii) 核炭素と酸素との間の結合は多分に2重結合性を有し、而も其が物質によりて異なる事。

(3) 上述の如き構造因子を顧慮して $E_x^\circ - E_H^\circ$ 及 E_x°/E_H° を計算せるに、理論値は實驗値と満足すべき一致を示した。

(4) 一般にオルソ効果は、置換基と反應基との間に水素結合を生じ、それによりて置換基の構造電荷並びに共鳴電荷が略々20%丈増減するものであらうと結論した。

本研究に御興味を持たれ、終始有益なる御助言と御鞭撻を賜はりし恩師化學研究所長堀場先生に深く感謝する。

尚ほ本研究費は財團法人養英會獎學資金並に日本學術振興會の援助費より支拂はれた。茲に記して兩會に感謝の意を表する。

THE EFFECT OF SUBSTITUENTS ON THE REDOX-POTENTIALS OF ORGANIC SUBSTANCES.

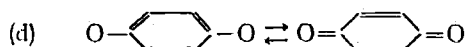
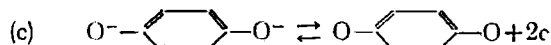
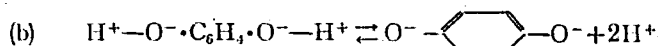
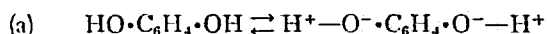
By TAIKEI RI and HIDEO TAKAYAMA.

(Abstract)

The effect of substituents on the redox-potentials of organic compounds is very often pronounced. The present work intends to give some quantitative considerations about the phenomenon from the theory of substituents of one (Ri) of the authors.

Among the organic compounds, hydroquinones and phenols have been studied very thoroughly, so the authors consider the effect of substituents on these compounds. For this purpose they make the following assumptions:

(1) The oxidation and reduction of the compounds occur through the following stages,



and the substituents give influence on the reactions, (b) and (c), only.

(2) When the substituents are in the ortho-position; they make hydrogen bonds.

(3) There is double bond character between the nuclear carbon and the hydroxyl oxygen atom, and the degree of the double bond character is different according to the class of the compounds.

Using Ri's theory under the above assumption, $E_X^0 - E_H^0$ and E_X^0/E_H^0 are calculated, where E_X^0 and E_H^0 are the normal redox-potentials of the substituted and non-substituted compounds, respectively. The agreement between the calculated and experimental values is satisfactory.

*The Chemical Institute,
Kyoto Imperial University.*

(Received April 11, 1945)