

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (207)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

有機化合物の極性に関する一般的考察(其一)

| | |
|-------|-------|
| 志方 益三 | 庄司謙次郎 |
| 館 勇 | 佐藤金次郎 |
| 木田 裕次 | 渡邊 護 |
| 河内山一郎 | 本多 眞一 |

第一部 極性説概論

- 第二部 第一章 極性と透電恒数
 第二章 極性と光學的性質
 第三章 極性と解離恒数
 第四章 極性と還元壓
 第五章 有機化合物の極性

第一部 極性説概論

(1) 舊兩極説の没落

極性 (Polarity) は主として電氣的に考へられた事であつて或化合物に於て其化合物が分子内に於て部分的に電氣的性質を異にする場合吾人は之を極性化合物と名づける。而も化合物の電氣的性質が化學者の注目を惹いた事は決して新しい事では無い。

Davy は1807年に於て既に“異なる物質が相觸れれば帶電しかくして化學元素は化學的結合が可能である”と考へた。そして Berzelius は此説を支持して一般の化學結合は其基調を電氣的性質に置くものである事が一般の化學者に容認せられたのである。例へば亞鉛と酸素と相接すれば亞鉛は \oplus に酸素は \ominus に電荷し其結果化學的結合が出來

(208) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

るとする。かかる概念は其後永く化学の基礎として役立つた。然し此電気起因説正しく云へば電氣的兩極説(Dualistische Theorie)は無機化学に於ても其缺點が認められ電氣的に同一で反撥し得べき筈の窒素原子が二個結合して安定な窒素分子を作る點又有機化合物に於ては電氣的に陽と考へらるるH原子がCl原子と容易に置換し得ると云ふ様な點から云つて極性の著しい場合を除き、一般概則としては成立す可からざるものと考へらるるに至つた。同時に非極性説に屬するKekule (1858) の *Strukturchemie* が驚く可き成功を収めた爲に舊極性説は棄てて顧みられなくなつた。

(2) 新兩極性説搖籃期

其頃(1833年) Faraday は定比倍数比の定律が化学元素と電気量との間に成立つ事を證明した事は電気と化学との關係を密接ならしめたものである。其後 1887年の Arrhenius のイオン説に依り、1881年既に Helmholtz に依り提案された電子の説と結びついて電氣的性質は化学に深い關係がある感を深めて行つたのである。そして一度視界から去つて居た兩極説の復興の機運を醸成した。

一面 Mendelejeff (1869) に依つて組織立てられた週期律は元素の物理化学的性質の組織的研究の基礎となり刺戟となつたが近年の極性研究に重大な轉機を與へたものは實に原子構造論である。之に依り Faraday の述べた

化学的力 (Chemical force) の最も強力なものは其源を電氣に仰いで
 居る

と云ふ信仰が實現せられた。

かくして電氣化学の様な電氣と化合物の關係を研究する科學は舊來の様に狭義に解し得なくなつた。極論すれば舊來の電氣化学は電

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (209)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

極の反應を扱ふ所の電極化學とでも云ふ可きものである。此點に於て獨逸の科學系に於て物理化學と電氣化學が常に併存して居る事は甚だ因縁の深かつた事と云ひ得る。

化學的現象を考へる場合に原子核及び電子の配列並びに移動を調べる事が最も基礎的な核心に觸れた研究方法と認める事が出来る。

膠質化學に於ける Helmholtz の電氣的複層が好結果を収め得た點なども加はり有機化學に於ても電氣的兩極説(Dualistische Theorie)は注目を惹く所となつた。然し古典的兩極説に於て認められた矛盾は決して消滅したもので無く、之を闡明する事は之が再生に重大な點である。そして今日に於ても之に對する一般に受納せられた定説は無い様である。

(3) 兩極説の復興新兩極説

兩極説の復興は其素因を電離説其他に求める事が出来るが1913年 J.J. Thomson は Kanalstrahlen 並びに Dielektrische Konstante の測定に依り多くの化合物には Intermolekulare Ionisation (分子内イオン化)を考へざるを得ぬと云ふ結論を與へた事は極性の存在を明かに示したものと云ひ得る。然し之に依つても“Direction”の説は成立たなかつたと云ふのは之に依れば多くの化合物に Elektromer を認めねばならず而もかかるものは證明し得られなかつたからである。其前後(1911年) Falk 及び Nelson, Fry(1911)は“原子價の電子的解釋”の考を提唱し其發達に努力したが之とても猶幾多の缺點を免れぬ。

同性の原子に電氣的結合の可能性を與へたものは Stark (1915)であつて Valenz-elektron が二つの陽の原子核の結合點(Bindglied)として働く事を暗示した。

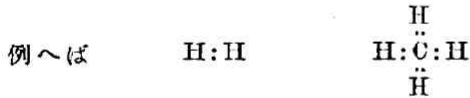
1913年 Bohr に依つて與へられた原子模型は一般の感嘆と贊同を受

(210) (志方益三・庄司謙次郎・筒勇 佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 木田裕次 渡邊謙・河内山一郎・本多眞一

け殊に原子價電子 (Valenzelektron) の考は電氣説と原子價説との不協和を其正道に歸せしめ其一致を確證した。そして之が前記の様な Stark の説となり新兩極説を確立する事が出來た。

そして其説を鞏固ならしめたのは Bohr, Langmuir 等の Octet 説 (八電子單位説) の補足として現れた G. N. Lewis の結合電子説 (Bindeelektronen (Elektronenpaare) Theorie) である。

之に依れば、所謂 Valenzelektron の相互移動は單獨電子でなく一對の電子に關與するものである。小數の例外を除き之は一般的事實である。そして此配偶電子が實に二原子間に介在し兩原子核間に引力を働かし兩者を結合せしめて居るものである。



そして其際

Elektronegative Atome 又は Radikale

は配偶電子を強く自分に接近牽引し得るもの

Elektropositive Atome 又は Radikale

は之を弱く引き得るに過ぎぬか或は之を反撥するもの
 の二型を與へ、二原子の中點に配偶電子が存在するものは非極性化合物 (Nichtpolare) であり、何れか一方に偏在する場合には極性化合物 (Polare) となり更に其極端な場合には其分子は解離し遊離イオンとなるのである。

例へば $H:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:H$ では配偶電子は O 原子に近くなり H は原子價電子の電子を O に渡して陽イオンとなり易くなる。又 $H:\overset{\overset{H}{\cdot\cdot}}{\underset{\cdot\cdot}{C}}:H$ では、H に近く配偶電子が存し、陰に、C は陽に荷電する。又 CH_3COOH と CH_2Cl

COOH とを比較するに後者に於てはすべての配偶電子が左に寄り II' が離れ易くなると考へるのである。

かくすれば電氣的に同一の窒素原子が二個集つて安定な分子を形成し得る事も又或 Radikal が之に隣する Radikal の極性如何に依つて影響せらるる事も説明せられ得るに至つた。

G. N. Lewis は猶此外に Coordinatvalenz に對しては Valenzschale が外側のものに變り得る事により説明した。同氏と同時に極性に關しては後述する様に Flürscheim (1902) Lapworth, Ingold 等の功績を忘れる事が出来ない。

(4) 極性に關與する Radikal, Atom

有機化合物に於て極性に強い影響を與へる原子又は原子團を極性原子 (Polare Atome) 又は極性原子團と名づける。最も普通に極性に關與するものは

O, F を最も強力のものとし S, N, Cl, J, Na, K 等である。又 O の如きものは COH, CO, COOH, C(OH) 等の種の形に於てそれぞれ其極性に變化影響を與へ、又 C=C, C≡C も亦極性に關與するものである。此等は各論に於て論ぜらるる筈である。

(5) 極性に關係深い物理化學的性質

次に極性は電子配置に依つて發現するものでありその電子は其軌道運行に依り磁性に關與する故

1. 磁性に關與する。

X線スペクトルの線が原子内の電子が軌道から軌道への轉移に依り、吸収又は發現するものであるのみならず一般の光化學的現象も量子論で與へらるる通り電子配列に關與するものである以上

2. 光學的性質に關與し、有色の化合物は何等かの意味に於て極性

(212) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田啓次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

を有して居る。

透電恒数は電場に於ける極の配列に依るものであり其極は電子の配置に関するものである故極性は

3. 透電恒数と関係が深い。

又 G. N. Lewis の説に依れば配偶電子の位置が極性を生む主因であり、同時に電離を起す主因である以上

4. 解離恒数は極性に極めて関係が深い。

5. 還元電圧は單原子水素に對する親和力を示すものであり、其親和力は原子價電子に關係するものである以上還元電圧が極性と關係が深いのは當然である。而して此點が比較的閑却せれて居た事は残念な事であつて還元壓研究に此極性の感念を植付けて其將來の方針を立てるのが本討論の主題中の主題である。

6. 表面張力は界面に於ける分子の配列に關與し、其は極性に依り影響される事が著しい故表面張力も極性に關係深く、Langmuir に依つて決定せられた脂肪酸の水面配列の知見は兩者の關係の密な事を明示した。

7. 燃焼熱は酸素と結合の結果發するものであり極性から考へると興味深い (J. F. T. Berliner 1928)。

8. 分子構造

かくの如く極性は種の物理化學的性質と密接の關係がある故極性と化學構造との關係の深い事は言を俟たぬ。

かかる有機化學に於て重大な意義を有する極性化合物は生物學に於ても極めて重要なるものであり。單に蛋白脂肪が極性化合物であるに止らず、其酸化還元は極性の變化を起すものであつて亦重要である。

(志方益三・庄司謙次郎・館男・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (213)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎 本多眞一)

かかる關係を考へれば 1928 年 Faraday Society の討論に於て “有極化合物に於て Polar Property は重要なもので無い” と述べられた事實に抗して、此討論を開く理由も明かである。

文 献

- 1) F. J. T. Berliner: A conception of polarity derived from physical measurements and its relation to the electronic configuration of aromatic compounds J. Phys. Chem. 32, (1928) 30.
- 2) Kauffmann: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution.
- 3) G. N. Lewis: Valence and the structure of atoms and molecules.
- 4) T. Martin Lowy: The electronic theory of valency: Phil. Mag. 6 (1928) No. 34. 50—63.
- 5) A. H. Nietz: Molecular orientation at surface of solid J. Phys. Chem. 32 (1928) 620.

(214) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

第二部 第一章 極性と透電恒數

極性は斯の如く分子内の電子配置如何に依つて起るものである以上は有機化合物の電磁的性質に最も著しく反映す可きである。其電磁的性質は

(イ)透電恒數 (ロ)電磁波吸収 (ハ)磁性 (ニ)解離恒數 (ホ)還元電壓である。其内で透電恒數が最も直接に極性に關係す可き事は容易に考へられる。透電恒數は可視光線の場合の屈折率にも相當す可きものである。今二個の帯電體があつて其電荷が e, e' であり、距離が r である場合二體間に働く可き力は $F = \frac{1}{D} \cdot \frac{ee'}{r^2}$, D は透電恒數である。 D は眞空の場合最小である ($D=1$) 水の場合が先づ最大で $D=81.1$ である。然し空氣の場合 $D=1,0006$ であるから實用上は空氣のそれを 1 として差支ない。然らば何がかかると影響を與へるかと云へば一分子間中其兩端で正負の性質を異にする則ち極性分子が整列するが爲に起される現象である。故に溫度上昇して熱運動大となれば其配列は亂されて D は低下する

(1) 透電恒數の測定法

かく考へて來れば透電恒數 (D, K) を測定する事は分子極性研究の基礎となる事を知了し得る。然るに其研究が餘り行はれなかつた所以は、其完全な測定法を缺如して居るからである。勿論可檢體が完全絶縁體の場合には問題が簡單で、相對立した二枚の絶縁した金屬板の間に可檢液を入れて其電氣容量を測定するのである。則ちホイットストン橋を用ひ、極小音の位置に於て、 R_1, R_2 を既知抵抗とし C_2 を既知容量の蓄電體とすれば、未知容量 C_1 は次式に依り求める事が出来る。

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{R_2}{R_1}$$

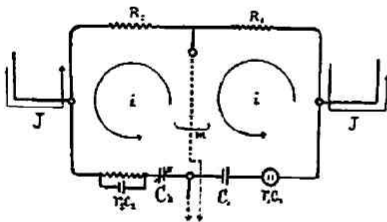
—(紹介)—

(志方益三・岸司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (215)
 木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一

然乍ら導電度を相當に有する溶液の如き場合には、其影響を除かねばならぬ。

之に對する改良方法は Nernst (Z. Phys. Chem. 14, 622 (1894)) が提案した方法で最近 R. Skancke 及び E. Schreiner (1927) が改良した方法がある。其方法は岐路に對應する可變電解溶液を用ひる外、示流器を安靜ならしめ且測橋の自己感應、相互感應を特に考慮した。

第一圖



- r_1, c_1 : 檢體液用容器抵抗及電氣容量
- r_2, c_2 : 可變電解質抵抗及電氣容量
- C_2 : 精密廻轉コンデンサー
- C_1 : 固定コンデンサー
- M_1 : 相互感應係數 R_2 及び外線
- L_1 : 自己感應係數 (R_1 及び外線)
- M_2 : 相互感應係數 (R_1 及び外線)
- L_2 : 自己感應係數 (R_2 及び外線)
- m : 兩橋間の相互感應係數

すると一般に

$$(i - J)R_2 + i \left(j\omega L_2 + \frac{r_2}{p_2} - j \frac{\omega r_2^2 c_2}{p_2} - j \frac{1}{\omega c_2} \right) = j\omega M_2 J + j\omega m i \dots (1)$$

$$(i - J)R_1 + i \left(j\omega L_1 + \frac{r_1}{p_1} - j \frac{\omega r_1^2 c_1}{p_1} - j \frac{1}{\omega c_1} \right) = j\omega M_1 J + j\omega m i \dots (2)$$

但 $j = \sqrt{-1}$, $\omega =$ 周波數 $p_1 = 1 + (\omega r_1 c_1)^2$, $p_2 = 1 + (\omega r_2 c_2)^2$

此二式より更に $R_1 = R_2$ ならしめ $p_2 = 1$, $r_2 = \frac{r_1}{p_1}$, $M_1 = M_2 = M$ の近似

關係を入れて
$$c_1 = p_1 \frac{C_1 - C_2}{\omega^2 r_1^2 C_1 C_2} + p_1 \frac{L_1 - L_2}{r_1^2} + \frac{c_2}{p_1}$$

此方法に依る時は、 $10^{-5}V$ の差を明かに區別せられ恒溫槽 $18^\circ C \pm 0.62^\circ C$ に於て測定電流に依る加温は $0.05^\circ C$ である。測定振動數毎秒 868200 ± 100 のものを用ひた。同氏等は之を $LiCl$, KCl , $BaCl$, $La(NO_3)_3$, $MgSO_4$,

(216) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般の考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

$K_4Fe(CN)_6$ 等の $\frac{1}{1000} - \frac{5}{1000}$ 規定水溶液に用ひて良好の結果を得た。

(2) 原子並びに原子團の透電恒數との關係

D.K. は構造に對して敏感であるが材料が未だ充分に揃つて居らぬ。主として液體に就て行つた實驗結果に依れば別表の如きものである。

第一表 透電恒數表

| | C_nH_{2n+1} (飽和脂肪族) | | | | C_6H_5 (芳香族) |
|---------------------|-----------------------------------|------|-----|------|---|
| +H | n=8 | 1.93 | | | 2.29 |
| +OH | n=1 | 31.2 | n=2 | 25.8 | 9.68 |
| +OCH ₃ | | — | | | 3.55 |
| +COH | n=1 | 21.1 | | | 16.9 |
| +COOH | n=1 | 6.05 | n=2 | 3.12 | — |
| +COOCH ₃ | n=1 | 7.03 | | | 6.04 |
| +CONH ₂ | n=1 | 59.2 | | | — |
| -.CO.- | CH ₃ COCH ₃ | 21.4 | | | 15.6 (C ₆ H ₅ .CO.C ₆ H ₅) |
| +NH ₂ | n=3 | 5.45 | | | 7.32 |
| +CN | n=1 | 38.8 | | | 26.0 |
| +SCN | n=2 | 29.8 | | | — |
| +Cl | n=3 | 7.70 | | | 5.80 |
| +Br | n=2 | 9.5 | | | 5.61 |
| +I | n=1 | 7.1 | | | 4.9 |
| +NO ₂ | n=1 | 39.4 | | | 37.5 |

Thwing (Z. Ph. Ch. 14 (1894) 297) は Atom 並びに原子團に就て與へる事が出來ると云つた。

則ち原子又は原子團に D.K. に關するそれぞれの特有値 (D_1, D_2, D_3, \dots) を與へ各の個數を $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ とすれば

$$DV_M = \alpha_1 D_1 + \alpha_2 D_2 + \dots \dots \dots (3)$$

なる加成式を與へる事が出來る。そして其 Atomkonstant は

(志方益三・庄司謙次郎・館勇 佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (217)
 (木田裕次 渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

(原子量 $\times 2.4$) = $D_{1,2,3,\dots}$ で與へる事が出来る。

$$D_{\text{H}} = 2.6 \quad D_{\text{C}} = 2.6 \times 12 \quad D_{\text{O}} = 2.6 \times 15 \quad D_{\text{S}} = 2.6 \times \frac{32}{2} \quad D_{\text{X}} = 2.6 \times M_{\text{X}}$$

而して原子獨特有値としては

$$\begin{aligned} D_{(\text{OH})} &= 1356 & D_{(\text{CO})} &= 1520 & D_{(\text{COH})} &= 970 & D_{(\text{NO}_2)} &= 3090 \\ D_{(\text{CH}_2)} &= 41,6 & D_{(\text{CH}_3)} &= 46,8 \end{aligned}$$

然し Walden (1910) は Tetranitromethan が計算上 104.3 となる可きに實測上 2.1 に過ぎぬ點より此説に反對した。然し、上記の加成的關係は一般則として大勢を知るには便利な式である。且 Walden の前掲非難は、Polare Gruppe たる NO_2 の如きものが二個以上入り之が對稱の配置をとる場合の必然的結果を考慮せぬものであつて、必ずしも當を得た非難とは考へられぬ。

然し更に基礎的な理論は Debye に依つて 1912 年に提示せられ今日此方面の研究の一中心となつて居る。今此理論の應用に關し J. W. Williams (1923) の記述に従つて説明すれば、D. K. と化合物の化學的關係は Clausius-Mosotti の定則(1876)まで溯る事が出来る。

則ち、

$$\epsilon = \frac{1+2u}{1-u} \quad \text{又は} \quad u = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \quad (4)$$

但、 ϵ は其 D.K. で其は u 則ち全容積に對する實際分子に依り占めらるる分子容の比と一定の關係がある。

今 M を一瓦モルとし其密度を d とすれば總容積は $\frac{M}{d}$ である。其際の分子の容積は

$$P_c = \frac{uM}{d} = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{d} \quad (5)$$

P_c は Molekularpolarisation と名づけらる。Mosotti の定則に依れば P_c は一定で 5 式は ϵ が密度と共に如何に變化するかを與へるも

(218) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

のである。

然し、其後久しからずして此式は類似の分子屈折 (Molekularrefraktion) に對する關係式例へば次式 Lorenz-Lorentz 1880) の式よりも遙かに缺點が多い事が明かになつた。

$$P = \frac{nM}{d} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad (6)$$

(6)式は、Maxwell に従ひ、 ϵ を n^2 を以て置換すれば(5)式より直ちに出す事が出来る。そして Debye (1912) は dielektrische Polarisation の際には單なる分子内の荷電の轉位の外に分子双極子の配置が起り得ると考へた。

故に Molekularpolarisation 従つて測定された D.K. は二種の作用に依るものである。其第一の部分は分子内の荷電の轉位に依りて起り温度に無關係であり第二の部分は分子双極子の配置に依るもので温度に倚賴するものである。そして温度の上昇と共に減少するのである。

吾人は Molekularpolarisation に對して次式を得る。

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} N \gamma = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N \left(\gamma' + \frac{\eta^2}{3kT} \right) \quad (7)$$

上式に於て N: アボガドロ數 γ = 分子偏極性 (Polarisierbarkeit)

γ' : 變移による偏極恒數 η : 分子の永久双極子率
 (das permanente Dipolmoment des Moleküls)

k: ボルツマン恒數

此式は直ちに Molekularpolarisation と温度との關係を與へるものである。

此式は分子相互間の影響を無視し得る氣體の D.K. の場合に就て Jona, Weigt, Sanger, v. Braunmühl, Maske, Zahn 等に依り確められ、其温度との關係と分子の双極子率の計算に役立つ事が證せられた。

此式を液體に對して應用するに就ては、注意せねばならぬ。例へば

(志方益三・庄司謙次郎・前勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (219)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

温度係数より直ちに分子の双極子率を出し得や確かでない。然し Williams (1928) は少くとも二液体の混合溶液に対しては、定性的の結論が導き得る事を明かにした。今彼の述べる所に従へば

先づ第一物質の Polarisierbarkeit を γ_1 とし、第二のそれを γ_2 とすれば

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3}(n_1\gamma_1+n_2\gamma_2) \quad (8)$$

但 n_1, n_2 は各成分の 1 珪中に含まれる分子数である。今濃度をモル分數を以て表はすとすれば (f_1, f_2)

$$P_{1,2} = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{f_1M_1+f_2M_2}{d} \quad (9)$$

M_1, M_2 は各成分の分子量, P_1, P_2 は各成分の Molekularpolarisation とし $P_{1,2}$ は混合液の Molekularpolarisation である。

Williams は此式を一液体は非極性化合物(例へば Benzol)他の一液体が極性化合物(例へば Athyläther, Chlorbenzol)の場合に就て行つた。此場合非極性化合物の P_1 は濃度に無関係と考へる事が出来るから、 $P_{1,2}$ を測定する事に依り P_2 を算出する事が出来る。其結果に依れば上記の如き混合液体では、二つの場合あり。其一は Benzol-Athyläther の混合液体の様には P_2 が濃度に關係なく一定値を示す場合がある。然し大多數の極性化合物では、 P_2 は濃度に依り極大又は極小値を示す。

前者の如く Debye の公式に従ふ化合物の場合には、 P_2 の値から双極子の elektrisches Moment を出す事が出来る。則ち Molekularpolarisation P_2 を知り、又荷電の變移に依る Polarisation P_2'' は、赤外線に吸収の起らぬ場合は Lorenz-Lorentz 式を用ひて屈折率を出し、兩者の差に依り双極子の elektrisches Moment を出す事が出来る。($P_2' = P_2 - P_2''$)。

かくして $T=298^\circ$ の場合の (7) 式の μ' は Lorenz-Lorentz 式より近似値を求め、かくして μ なる Moment を Athyläther の場合に求むれば

(220) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
(木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一)

$$\mu = 1,22 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.u.}$$

第 二 表

| Molekül | P_2 | P_2'' | $P_2' = P_2 - P_2''$ | η |
|---------------------------|------------------------------|---------|----------------------|--------------------------------|
| Wasser | 64 ^{cm³} | 4 | 60 | 1,7 · 10 ⁻¹⁸ e.s.u. |
| Antimon-trijodid | 80 | 76 | 4 | 0,4 " |
| Tetranitromethan | 32,5 | 31 | 1,5 | <0,2 " |
| Pentaerithrit-tetrabromid | 56 | 56 | 0 | 0 |
| Brombenzol | 82 | 33 | 49 | 1,5 " |
| Benzaldehyd | 190 | 35 | 155 | 2,75 " |
| p-Nitrobenzaldehyd | 158 | 38 | 120 | 2,4 " |
| p-Nitrobenzoesäure | 300 | 40 | 260 | 3,5 " |
| o-Kresol | 74 | 32 | 42 | 1,44 " |
| m-Kresol | 81 | 32 | 52 | 1,60 " |
| p-Kresol | 87 | 32 | 55 | 1,64 " |
| o-Chlorophenol | 68 | 34 | 34 | 1,3 " |
| p-Chlorophenol | 148 | 34 | 114 | 2,4 " |
| p-Phenylendiamin | 37,5 | 35 | 2,5 | <0,3 " |
| Hydrochinondiäthyl-äther | 116 | 50 | 65 | 1,7 " |
| Hydrochinondiacetal | 150 | 50 | 100 | 2,2 " |
| Mesitylen | 42 | 41 | 1 | <0,2 " |
| Sym-Trinitrobenzol | 55 | 40 | 15 | 0,8 " |
| Diphenyl | 50 | 50 | 0 | 0 " |
| Nitrobenzol | 348 | 32 | 316 | 3,90 " |

第二の P_2 の極大若くは極小を示すものでは、何れの値を計算に用ふ可きかを先づ定める必要がある。それには、各の双極子が他の双極子の影響を與へない(従つて双極子間の重合等の起らぬ)場合に換言すれば P_2 を無限稀釋の場合に extrapolieren すればよい。かかる場合には、矢張 Debye の式が用ふ可きを多數の實驗に於て證した。其場合の非極性液體としては Benzol, CCl_4 , CS_2 及び Hexan を用ひた。

(志方益三・庄岡謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (221)
 (木田啓次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

今有機化合物を極性より三大別する事が出来る。

I. 非極性化合物: Benzol, CCl_4 , CS_2 , Hexan, SnJ_2 ,
 p-Xylol, p-Dinitrobenzol.

II. 完全極性化合物: I並びにIIIに属せぬ化合物.

III. 不完全極性化合物: 未だ極性の有無確立せぬ化合物.

例へば 1-3-5 Trinitrobenzol, Naphthalin, Jod.

今完全極性化合物中,典型的な極性化合物に就て Williams が Benzol 混合溶液に就て測定した結果は次の如きものである。

| | Elektrisches Moment |
|---------------------------------|------------------------------|
| HOH | $1,70 \cdot 10^{-18}$ e.s.u. |
| CH_3OH | $1,64 \cdot 10^{-18}$ " |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $1,63 \cdot 10^{-18}$ " |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | $1,66 \cdot 10^{-18}$ " |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | $1,96 \cdot 10^{-18}$ " |

更に Williams が第二報に於て多數の化合物に就て與へた數値は第二表に示す如きものである。

之に依り Williams はベンゼン核の置換の場合の電氣的效果に次の如き概算的評價を與へた。

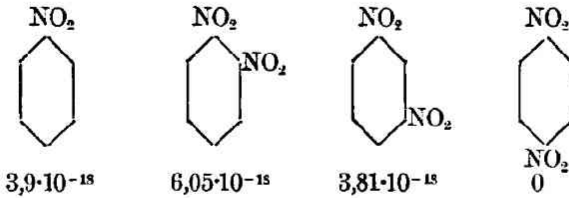
第 三 表

| 原子團 | Moment | 原子團 | Moment |
|---------------|--------|----------------|--------|
| NO_2 | -3,8 | OCH_3 | -1,2 |
| CHO | -2,8 | COOH | -0,9 |
| OH | -1,7 | CH_3 | +0,4 |
| Cl | -1,5 | NH_2 | +0,4 |
| Br | -1,5 | | |

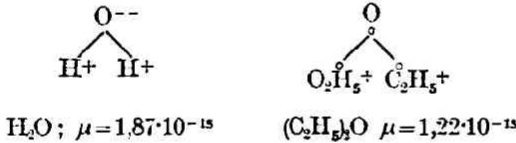
(222) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多貞一)

之に於て Kresol の o, m, p の置換體に見るに m-並びに p-は略等しい Moment を有するに反し, o-は稍小さい Moment を有して居る。

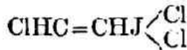
又 Nitro 置換體では



であつて兩端が電氣的に同一の性質になつた場合 Moment が零となる。此事は水, Äther の場合と對稱して興味深い事である。



J. Errera (1928) は Chlor-Jod-Äthylen について、其立體異性體の性質を Dipolmoment から知らうとした。先づ Chlor-Jod-Äthylen に Chlor を冷却しつつ作用せしむると Cl は J に附加する



Jod 原子が Cl 原子より比較的陽でありとすれば, Cis-誘導體は Cl が接近して居る故、小さい Moment を有す可きである。實驗の結果は

| | Cis | Trans |
|----------------|--------------------------|--------------------------|
| P ₂ | 35,20 | 62,8 |
| μ | 0,57 × 10 ⁻¹⁸ | 1,27 × 18 ⁻¹⁸ |

則ち推論と好く一致して居る。斯の如く Dipolmoment の研究は有機化合物の構造に對しても今後益、有益な知見を與へ得ると思はれる。

(3) 極性と電波吸收

(志方益三・庄司謙次郎・筒男・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (223)
 本田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

R. S. Skancke 及び E. Schreiner は $\lambda=345.3$ 米の波長を用ひて實驗したが Drude (Ph. Ch. 23, 267 (1897)) に依れば $\lambda=200$ cm 以下のものが絶縁體半絶縁體の測定に適當であると。一般に云へば振動數の大なる程透電恒數が大きく出る傾向があると。而して透電恒數は電波振動の傳達速度と次の關係がある。
$$\epsilon = \sqrt{\frac{\text{空氣中の傳達速度}}{\text{真空中の傳達速度}}}$$

そして Clausius-Mosotti の法則と、光屈折率に關する Lorenz-Lorentz 式から考へても、一般に $\epsilon=n^2$ の關係が成立つ可きである。

水島三一郎氏(1926)は、 $\epsilon=n^2$ が成立せぬ化合物は化學的にも Abnormal のものである事を指摘し、もし電磁波の屈折率をかかゝる異常關係ある化合物について波長を變化せしめて、其移動を検すれば、何處かに不連続が存し異常の分散又は吸收のあるものであらうと云ふ推論の許に多數の化合物に就て電磁波の吸收率を求めた。

Drude (Z. phys. Chem. 23 (1897) 308) Romanoff (Ann. d. Phys. 69 (1922) 125) は常溫に於て一米以下の短波電磁波の屈折並びに吸收に就て試驗したが、水島氏は、50 米, 9.5 米, 3.08 米等に就き $+60^{\circ}\text{C}$ より -60°C 附近の範圍の溫度に就て實驗を行つた。水, Glycerin, Aceton, Alkohol 等につき D.K. 並びに吸收率 $\frac{I}{I_0}$ (但 I_0 は二次回路の常定電流, I は檢體存在に於ける電流)を求めた。

そして酒精 Glycerin につき溫度に依り異常吸收の現象を認め且低溫度に於ては D.K. は小となり $\epsilon=n^2$ の關係に接近する事を實證した。そして Glycerin の場合には、 24°C に ϵ の極大あり、 15°C に電波吸收の極大がある事を證し、Acetone の如く電波吸收を認めぬものは、 ϵ は溫度低下と共に直線的に増大する事を實證した。そして Glycerin, Amyl-及び Isobutylalkohol の様に低溫度に急激の D.K. の低下を示すものは、其低下現象が短波長に於て早く現はれる。則ち D.K. 降下溫度が、長波長の

(224) (志方益三・庄司謙次郎・館男・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一

場合よりも高い、之は分子の Rotation に抵抗があり、其抵抗は液の粘性の増加、分子の大きさの増大と共に大となり、より大きい Time of Relaxation を要する爲である。

水島氏は更に Debye の次の理論式と實測値を比較した。

$$\epsilon = \left\{ \frac{\left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon + 2} \right)^2 + \frac{\omega^2 \rho^2}{k^2 T^2} \left(\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon + 2} \right)^2}{\left(\frac{1}{\epsilon_s + 2} \right)^2 + \frac{\omega^2 \rho^2}{k^2 T^2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty + 2} \right)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \cos \varphi$$

但
$$\tan \varphi = \frac{\omega \rho}{k T} \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \frac{1 - \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}}{1 + \frac{\omega^2 \rho^2}{k^2 T^2} \left(\frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right)^2 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}}$$

$$\rho = 8\pi\eta a^3$$

ϵ は交番電場に於て認めらるる D.K. 其 frequency $\frac{\omega}{2\pi}$

ϵ_s : static dielectric constant.

ϵ_∞ : dipoleffect の消滅する frequency に於ける D.K.

η : 粘度 a : 分子の半径 T 絶対温度

k : Boltzmann's constant

上記の計算に必要な data は monovalent alcohol に就て

ϵ_s : Abbe and Seitz (Z. physk. Chem. 29 (1899) 242) 測定の結果。

ϵ_∞ : 可視光線の屈折率

a : 分子運動より氣體状態の粘度から計算する

η : 低温度に於る η は片山研究室測定の結果

其測定と實測値を比較すれば

| | | ϵ_{cal} | ϵ_{obs} |
|---------------|------|------------------|------------------|
| Ethylalcohol. | 20°C | 26 | 25 |
| | 0°C | 28 | 26 |

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (225)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

則ちよく一致する。則ち Debye の D.K. に關する理論は一次的近似に於て成立つ。

Kautzsch (1928) は静電場の變化に依る D.K. の受る影響を検し、D.K. は電場の強さが E^2 と共に増加する事を記した。要するに此方面の關係は今後の研究に俟つものが多い。

文 献

- 1) Debye, P. : Phys. Z. 13 (1912) 93
- 2) Debye, P. und Falkenhagen, H. : Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstant bei starken Elektrolyten. Phys. Z. 29 (1928) 121—132.
- 3) Debye, P. Die elektrischen Momente der Molekülen und die zwischenmolekularen Kräfte. Z. Elektroch. 34 (1928) 459.
- 4) Errera, J. : Über die Beziehung zwischen Dipolmoment und Konstitution. Phys. Z. 29 (1928) 689—690.
- 5) Harris, H. : The measurement of the dielectric constant of liquids. J. Chem. Soc. 127 (1925) 1049.
- 6) Hedestrand, G. : Über die Dielektrizitätskonstanten wässriger Lösungen einiger Aminosäuren. Z. phys. Chem. 135 (1928) 36.
- 7) Hellmann, H. und Zahn, H. : Über die Dielektrizitätskonstant von Elektrolytlösungen. Z. phys. Chem. 132 (1928) 399—400.
- 8) Kautzsch, F. : Beeinflussung der D.K. durch elektrostatischer Felder. Phys. Z. 29 (1928) 105—117.
- 9) Manneback, C. : D K. und Starkeffekt polyatomiger Dipolga:e mit symmetrischen Molekülen nach der Wellenmechanik.

(226) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

Phys. Z. 28 (1927) 72—84.

- 10) Maske, F. : Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen I. Benzophenone. Phys. Z. 28 (1927) 533.
- 11) Mizushima, S. : On the anomalous dispersion and absorption of electric waves. Part IV&V- Anomalous dispersion and Debye's dipole theory. Bull. Chem. Soc. Japan I (1926) 143, 163.
- 12) Mizushima, S. : Anomale Dispersion und Absorption elect. Wellen.
 Phys. Z. 28 (1927) 418.
- 13) 水島及麻生 : 電解質溶液の電氣傳導度と交流の振動數との關係に就て
 日化 49 (1928) 1—3.
- 14) Mizushima, S. : On the anomalous dispersion and absorption of electric waves I. Bull. Chem. Soc. Japan. I (1926) 47, 83, 115, 143, 163.
- 15) Sack, H. : Über die D.K. von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentration. Phys. Z. 28 (1927) 199—210.
- 16) Sänger, R. : Dielektrizitätskonstante des dampfförmigen Äthyläthers und Äthylalkohol. Phys. Z. 28 (1927) 455—457.
- 17) Skanke, R. und Schreiner, E. : Über die Dielektrizitätskonstante verdünnter wässriger Elektrolytlösungen. Phys. Z. 28 (1927) 597—604.
- 18) Walden und Mitarbeiter : Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen I, II, III, IV. Z. Phys. Chem. 115 (1925) 117; 116 (1925) 261; 124 (1926) 405; 129 (1924) 389.
- 19) Weissberger, A. : Über Dipolmomente symmetrischer Verbindungen cis-trans-Isomere an "einfachen" Bindungen.
 Phys. Z. 29 (1928) 272—273.
- 20) Williams, J. W. : Die Anwendung der Debyesche Dipoltheorie auf binäre

(志方益三・庄司謙次郎・館男 佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (227)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

Flüssigkeitsgemische. Phys. Z. 29 (1928) 174.

- 21) Williams, J. W. : Die elektrischen Momente und die räumliche Atomanordnung einiger Paraderivate von Benzol.

Phys. Z. 29 (1928) 271—272.

- 22) Williams, J. W. : Das elektrische Moment des Wassermoleküls.

Phys. Z. 29 (1928) 204—205.

第二部 第二章 極性と光學的性質

第一章に論じた様に D.K. と屈折率とは極めて密接な關係を有し、正常關係として $\epsilon = n^2$ を與へる事が出来る。故に分子屈折率と極性は極めて關係が深かる可きを物語つて居る。然乍ら此問題を化學的立脚點より論じた報文は少數である。唯 H. Gordon Rule 並びに其協同研究者は 1924 年より本年迄に “Optical Activity and the Polarity of Substituted Groups” なる八報文を以て論じた。今其記する所を略記して見たい。

1890 年 Crum Brown 及び Guye は光學的活性なる化合物の旋光度の大小は分子の Asymmetry に定量的に關係する事を各、獨立して指摘した。其後此兩氏の假説が、不満足である事が明かになつて以來旋光を支配する因子に就ての吾人の概念の發達は極めて遅々たるものがあつた。然乍ら、不飽和の linking の存在は旋光度を増加する傾向を有し Asymmetric atom に遠ざかるに従ひ、ある定つた原子團の特殊の效果は漸次變化する事は古くより知られて居た。

一方、原子團の比極性度 (relative polarity) に関しては、其評價の方法に依り必らずしも一定せず、且又極性は條件に依りて變化し得るものである故、極性と旋光度の關係は必ずしも平行しない。Holleman は同一

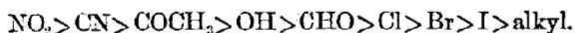
(228) (志方益三・庄司謙次郎・筒勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多貞一

の条件の許に簡単なベンゼンの一置換体の硝化を行ひ、それに依り生じた *o*-, *m*-, *p*- 化合物の割合を測定して次の如き序列を與へた(之は後述する Ingold の得た結果とは一致せぬ)。



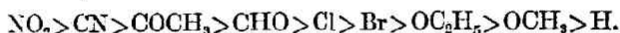
此右方のもの程強く *para* に入り漸次左に至る程 *meta* に入り易くなる。かくして極性の大小陰陽を比較した。

一層基礎的な方法は長波長に對する RX なる化合物の Specific inductive capacity を比較する事である。長波長に對する Sp. inductive capacity は $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ 型の化合物で (Landolt Börnstein 1923 に依り) 比較すると



の順となる。(陰性の順)

又同様に $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ なる化合物に對する場合を挙げれば



Thomson に依れば Cl や H の如き基を化合物に導き入れれば、其強い電場は分子の周囲及び分子内の電力線分布に變化を起すと想像せらる。故に炭素原子の Asymmetry がかかる原子若くは原子團に依り惹起するものとすれば、それ等の極性の大小、性質に依り影響されるだらうと考へられる。

實測に依るに極性の影響は溶液中に在る場合特に著明に現はれる。例へば *d*- β -octyl acetate と *d*-octane- β -ol (Pickerd Kenyon J. Chem. Soc. 1914, 835) の場合に就て見るに Acetate の分子旋光度は 14 種の溶媒を用ひた結果に依れば ethylen dibromide の時 $[\text{M}]_D = +16.84^\circ$; 他の 13 種の溶媒中では反つて負となり CS_2 の $[\text{M}]_D = -15.42^\circ$ が最も低い値を示す。則ち溶媒の影響は注意すべき一項である。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{XCO}_2\text{H}$ の methylester (何れも液體) を溶媒を用ひぬ場合の旋光度

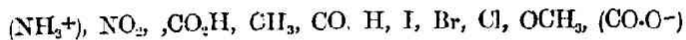
(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (229)
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

を調べると

| X | <i>o</i> - | <i>m</i> - | <i>p</i> - |
|--------------------------|------------|------------|------------|
| OCH ₃ | -148° | -247° | -250° |
| F | -194.5 | -236 | -239 |
| Cl | -195 | -237 | -237 |
| Br | -205 | -239 | -239 |
| CH ₃ | -231 | -240 | -246 |
| I | -237 | -237 | -237 |
| H | -239 | -239 | -239 |
| COOH | -332 | — | -250 |
| NO ₂ (at 65°) | -381 | -251 | -235 |

之に依ると CH₃ と I の位置が逆になる外略、其影響は前掲の relative polarity の series に一致す。故に明かに、兩者の間に略、平行的の關係が存在する事は明かな事である。

そして methylbenzoate 並びに *sec*-β-octylbenzoate に就ての實驗によれば上記の置換傾向列の *m*-支配の傾向の原子團(NO₂の如き)則ち陰の極性の基は旋光度を増加し、*o*、*p*-支配の傾向の基は旋光度を低下する。則ち其効果の順序に示せば



である。注意すべきは COOH とイオン化した(CO-O⁻)とが其位置を甚だしく異にして居る事である。

E. Schreiner (1928) は、CH₃COOH 及び CH₃COONa に就て、其分子屈折率の差を求め $R_{\text{CH}_3\text{COONa}} - R_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.55$ (D-線につき)、又三鹽素醋酸に就て $R_{\text{CCl}_3\text{COONa}} - R_{\text{CCl}_3\text{COOH}} = 1.55$ (D-線につき) かくして、其差を利用し其溶液中の三鹽素醋酸の解離度を計算した。(例へば 0.600 モル中 $\alpha = 0.760$)

(230) (志方益三・井司謙次郎・筒勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

則ち解離非解離分子の屈折率が異つて居る事は其極性の變化に關聯した事である。斯く極性の光學的性質は明かに認められる事であるから今後の研究は興味深いものと思はれる。

文 献

- 1) K. Fajans : Deformation von Ionen und Molekülen auf Grund Refraktometrischer Daten: Z. Elektroch. 34 (1928) 502.
- 2) Harold Gordon Rule : J. Chem. Soc. (1924) 1121.
- 3) H. G. Rule and John Smith : *ibid.* (1925) 2188.
ibid. (1926) 557.
- 4) H. G. Rule and A. H. Numbers : *ibid.* (1926) 2116.
- 5) H. G. Rule and R. K. S. Mitchell : *ibid.* (1926) 3202.
- 6) H. G. Rule : *ibid.* (1927) 54.
- 7) H. G. Rule, W. Hay, A. H. Numbers and T. Ramsay Paterson :
ibid. (1928) 178.
- 8) H. G. Rule, W. Hay and J. Paul : *ibid.* (1928) 1347.
- 9) E. Schreiner : Die Refraktion und Dissociation von Elektrolyte.
Z. Phys. Chem. 133 (1928) 420.

第二部 第三章 極性と解離恒數

(1) 有機化合物の親和力

有機化學に於て最も簡單な場合則ち一個の炭素原子より成る化合物の場合を考へる。 $\begin{matrix} M \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ N \end{matrix} \begin{matrix} X \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ Y \end{matrix}$ の如き構造を成す場合に炭素原子は四面體の中心にあると考へらる。Kekulé(1858)に從へばかかるCは其強さが同一な四個の親和力がある。從つて遊離原子は四個の定つた原子價を有するものと考へた。然し現今に於ては反之遊離のCは自己

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (231)
 (木田裕次・滝邊護・河内山一郎 本多眞一)

の周圍に親和力の平等な力場を作るもので、其分布は新な結合分子如何に依りて變化するものであると考へられる様になつた。かくして Armstrong の Residual affinity (殘親和力)の如き考察型を生じて來たのである。例へば脂肪酸に於て酸基中の炭素原子の親和力の大部分が O に依り満足せられる爲めに α -Carbon は殘親和力を多く有して居る。故に炭素鎖に於ける一個所の置換は必ず遠方の炭素原子へまで多少影響を波及するものである。

Flürscheim¹⁾ は此の親和力の分布を量的因數“ q ”で示した。其他化學親和力に關與する因子は“親和力の化學的性質”即ち酸性鹽基性、金屬性、非金屬性であり。之に對して Michael²⁾ は“Positive, negative constant”, Flürscheim³⁾ は P (polar factor); Lapworth⁴⁾ は General polarity (一般極性)と名づけた。

Flürscheim は化學反應には更に Spacial obstruction (空間障害)の因子が加はる故之を s (Steric factor) (空間因子)と名付け更に外界の影響(温度、溶媒濃度)を加算し、

親和力は $p; q; s$; 及び外界の因子 E により決定せられるものとした。

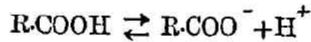
其關係を例言すれば Negative radical は酸の解離恒數を増加し鹽基の解離恒數を低下せしむ解離若くは電離の現象は結合力の弛緩に依

-
- 1) The nature, division and distribution of chemical force By B. Flürscheim
J. Soc. Chem. Ind. 44, 246, (1925)
 - 2) J prakt Chem. (1899) 60, 286, 409.
 - 3) The Relation between the strengths of acid and bases, and the quantitative distribution of affinity in the molecule: B. Flürscheim. J. Chem. Soc. 47, 84 (1910); 45, 718 (1909)
 - 4) Reciprocal induced polarity effects in cresols and their derivatives. Properties of the isomeric methoxybenzyl bromide. A. Lapworth J.B. Shoosmith.
J. Chem. Soc. 121, 1391 (1922)

(232) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一)

るものであり原子の Chemical force の Disposable amount と其 Polar nature との因數である。

(2) 酸の解離



此反應は電子が酸基に吸引される力に比例し反應は→の方向に進み、 H^+ から云へば酸基を linking する力の大きなる程←の方向に進む。

即ち一般に水素と結合せる原子が四隣より供給される親和力の量に關係する。そして其親和力は更に酸素の炭素原子が $\alpha\text{-C}$ に依り供給される親和力に伴ふて變化するものである。Werner (1891) は脂肪酸の置換が $\alpha\text{-Position}$ に容易に起る理由としては、前述の酸基中の炭素の殘親和力が小なる事、 $\alpha\text{-Carbon}$ との間の結合の弱い事を以てした。前二様の關係は互の因果關係を表はしたものである。

依つて次に $\alpha\text{-置換體}$ の解離度を檢するに

| | K×100 |
|--|--------|
| { Acetic acid | 0.0018 |
| { Anilino acetic acid $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ | 0.0038 |
| { Propionic acid | 0.0013 |
| { $\alpha\text{-Anilino propionic acid}$ | 0.0022 |
| { Isobutyric acid | 0.0014 |
| { $\alpha\text{-Anilino butyric acid}$ | 0.0036 |

即ち $\alpha\text{-Carbon}$ が正極的に充足されると C と O の結合を強め H^+ の遊離を來たす。

$\beta\text{-Substitution}$ の場合は之に反する。

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Propionic acid | 0.0013 |
| $\beta\text{-Anilino propionic acid}$ | 0.0004 |

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (233)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

二重結合が α - β , γ - δ , にある化合物は β - γ にあるものよりも解離恒数が小である。

| | K × 100 |
|---|---------|
| Valeric acid | 0.00161 |
| α - β -Pentenoic acid | 0.00148 |
| β - γ -Pentenoic acid | 0.00335 |
| γ - δ -Pentenoic acid | 0.00209 |
| n-Hexoic acid | 0.00146 |
| α - β -Hexenoic acid | 0.00189 |
| β - γ -Hexenoic acid | 0.00264 |
| γ - δ -Hexenoic acid | 0.00174 |
| δ - ε -Hexenoic acid | 0.00191 |

5) 尙有機 Carboxylic acid の α -Carbon の水素を、ハロゲン、シアン、チオシアン、水酸基、ニトロ基等の如き陰性の基で置換する時は何れも其酸の解離恒数が α -Position に於て増加し且陰性基の數に比例して増加す。尙同一 α -C にハロゲンを置換せる場合に解離恒数を増大する順位は $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順である。*

| | K |
|------------------|----------|
| Acetic acid | 0.000015 |
| 1-Cl-Acetic acid | 0.001550 |
| 2-Cl-Acetic acid | 0.050000 |
| 3-Cl-Acetic acid | 0.300000 |
| 1-Br-Acetic acid | 0.001380 |
| 1-I-Acetic acid | 0.000750 |

5) 大幸勇吉：物理化学 P. 333 (大正13年)

* J. Am. Chem. Soc. 33. P. 1181 (1911) 参照。

(234) (志方益三・住司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

| | |
|--|-----------|
| 1-CN-Acetic acid | 0.003700 |
| 1-NCS Acetic acid | 0.002650 |
| Propionic acid | 0.000014 |
| α -Br-Propionic acid | 0.001080 |
| β -Br-Propionic acid | 0.000098 |
| α - α -2-Br-Propionic acid | 0.033000 |
| α - β -2-Br-Propionic acid | 0.006700 |
| Propionic acid | 0.000014 |
| Lactic acid | 0.000138 |
| Ethylen lactic acid | 0.0000311 |
| Glyceric acid | 0.000200 |
| Acetic acid | 0.0000185 |
| Glycollic acid | 0.000150 |

酸素を硫黄で置換すれば解離恒数を増加す。

| | |
|--|-----------|
| Acetic acid | 0.0000185 |
| Thio acetic acid CH_3COSH | 0.000469 |
| Glycollic acid | 0.000150 |
| Thio Glycollic acid CH_2SHCOOH | 0.000291 |

不飽和化合物は相當の飽和化合物よりも電離恒数大とす。

| | |
|------------------|-----------|
| Butyric acid | 0.0000158 |
| Crotonic acid | 0.00020 |
| Isocrotonic acid | 0.000036 |
| テソロカル酸 | 0.002460 |

安息酸に於ける置換の影響は“オルト”の位置に於けるもの最大にして、“メタ”の位置に於けるものは大いに減少し、“パラ”の位置

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (235)
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多眞一)

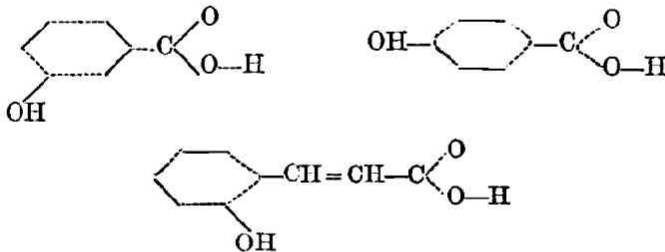
に於て一般に尙減少するも、“バラ”の位置に於ける影響が“メタ”位置に於けるそれよりも稍大なるものなきにあらず。

| | | K |
|----------------------------|-----|----------|
| 安息酸 | | 0.000067 |
| ハイドロオキシ安息酸 | | |
| <i>o</i> | ” ” | 0.001040 |
| <i>m</i> | ” ” | 0.000083 |
| <i>p</i> | ” ” | 0.000029 |
| クロル安息酸 | | |
| <i>o</i> | ” ” | 0.001320 |
| <i>m</i> | ” ” | 0.000155 |
| <i>p</i> | ” ” | 0.000093 |
| ニトロ安息酸 | | |
| <i>o</i> | ” ” | 0.006200 |
| <i>m</i> | ” ” | 0.000345 |
| <i>p</i> | ” ” | 0.000400 |
| 二ヒドロオキシル安息酸 | | |
| 2-6 | ” ” | 0.050000 |
| 2-3 | ” ” | 0.001440 |
| 2-5 | ” ” | 0.00108 |
| 2-4 | ” ” | 0.000515 |
| 3-5 | ” ” | 0.000091 |
| 3-4 | ” ” | 0.000033 |
| | | K |
| ³³ Benzoic acid | | 0.000067 |

(236) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎・木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一) 有機化合物の極性に関する一般的考察

| | |
|---|-----------|
| <i>m</i> -Acetoxybenzoic acid | 0.000099 |
| <i>p</i> -Acetoxybenzoic acid | 0.000042 |
| <i>m</i> -Acetylaminobenzoic acid | 0.000085 |
| <i>p</i> -Acetylaminobenzoic acid | 0.000052 |
| Cinnamic acid | 0.000035 |
| <i>o</i> - and <i>p</i> -Hydroxycinnamic acid | 0.000021 |
| <i>o,p</i> -Dihydroxycinnamic acid | 0.0000188 |

上記種々な結合の強さに對する置換の影響を圖示せば

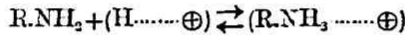


(3) 鹽基の解離

例を Amine の場合に取り説明せんに Hantzsch⁶⁾によれば Equilibrium に於ける反應は次の如し



Middle phase がなき爲め次の如く書きかへ得る。



この平衡に於ては

a) Substituents が Negative なる程、それ等は Electron と N との Polar

6) Über Diazoniumhydrat in wässriger Lösung Ber. 31, 340 (1898) Physikochemische Untersuchungen über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat und normal Diazotate. W. B. Davidson & A. Hantzsch. Ber. 31, 1612 (1898) Diazoniumhydrat und Diazohydrate. A. Engler und A. Hantzsch. Ber. 33, 2147 (1900)

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (237)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

affinity を比例的に減少するが爲め加水分解に於ける方向は←に進む爲め Nitroaniline, halogen substituted aniline は常に Aniline よりも弱く,

b) N の Affinity が Substituents により吸収される程, Hydrogen atom と Electron と結合する Capacity が減少する爲め Hydrazine は Ammonia より弱き Mono acidic base であるといふことが知られる。

上記説明は解離恒数と Polarity との関係を Polarity と或関係にある Affinity の方面を主として Flürscheim の説より論じたもので更に數量的に此の関係を次に論じてみたい。

(4) Polarity を示すに己に記載した如く Michael²⁾ は Positive, negative constant と名付け, C.G. Derick⁷⁾ は Positivity, Negativity と名命した。

Derick は

i) Element 又は Radical が OH^- を作るを Positivity

ii) Element 又は Radical が H^+ を作るを Negativity

と定義した。扱 Radical 又は Element を置換して Polarity を決定するに Ionizing standard が必要である。依つて Ostwald は Acetic acid を Standard に定めたのであるが然し Acetic acid を Standard とす時は Negative group の Negativity が Standard の Negative carbonyl group の爲め非常に増大され Positivity は反對に減少される缺點があるので眞の關係的量的比較が甚だ困難である。C.G. Derick は H_2O を Ionizing standard に取ることを提案した。

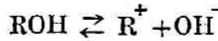
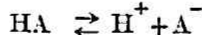
水は Negativity と Positivity とを一様に有する Amphoteric electrolyte で水の H が Radical に依つて置換された場合に他の Group の影響なく眞の Negativity 又は Positivity を測定し得る利點がある。

7) Polarity of elements and radicals measured in terms of a logarithmic function of the ionization constant. C.G. Derick. J. Am Chem Soc 33, 1125 (1911)

(238) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊謙・河内山一郎・本多貞一)

即ち Positive radical は水に對して K_b (Affinity constant) を増加し、
 Negative radical は水に對して K_a (Affinity constant) を増加す。

C. G. Derick⁸⁾ によれば Element 及 Radical の大部分は測定し得る
 Negativity 又は Positivity を有するもので Unit concentration に對し酸又
 は alkali に於ては次の反應を考へ得る。



此反應の Ionization の Free energy は直接解離恒數 K の \log に比例するが
 故にこの Free energy が小なる程 K が小となり stability が大となる。化
 學反應の Free energy の減少は Thermodynamics の Second law に依ると

$$A = RT \ln K \dots \dots \dots (1)$$

A.....Ionization の free energy

R.....Gas constant

T.....Absolute temperature

K.....Ionization constant

(Ostwald's affinity constant)

R は Constant なるが故に Group の Polarity. (Positivity. Negativity) は K
 (K_a, K_b) の \ln で示し得られるのでこれが T に左右されるが爲め

$$d \ln K = q \frac{dT}{RT^2} \dots \dots \dots (2)$$

dTTemperature の變化

qIonization heat

(2) 式を與へられたる溫度 T_1, T_2 の間で Integrate すれば

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots \dots (\text{van't Hoff's' equation})$$

8) Molecular rearrangements of carbon compounds. C.G. Derick.
 J. Am. Chem Soc. 32, 1333 (1910)

(志方益三・床岡謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (239)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

T の變化大にして q が Constant でない時は他の式にかへ
 なければならぬ。

Polarity を測定し得る Affinity constant K (K_a , K_b) の價は餘り濃厚ならざる電解質に於ては水中の弱き ionization を來す Radical に對し眞實なる關係を示すのであつて、かくして得たる Polarity の數量的測定價は van't Hoff の云へる如く Radical の Direct space action と Indirect action の二つの因子から成つて居る。

上記の理論的考察より Ionization の Free energy は $RT \ln K$ に等しく化合物の Ionization が大なる程 $RT \ln K$ が小となり、Ionization が大なる程水に對する Group の Polarity (Negativity 又は Positivity) が大なるが故に化合物に於て最大の Polarity を有するものは水に置換せる場合 Ionization free energy の最小なる價を有すること明となる。尙第一表に示す如く有機化合物の酸又は鹽基は Unit concentration から Ion の Unit concentration に變化しない爲に $\log K$ が何れも負號を有す。依つて此の見地より

Negativity (Θ), Positivity (Φ) は $-\frac{1000}{\log K}$ とすが良策である。

Polaric constant Θ , Φ , は Free energy に Inversely proportional であつて Ionization free energy (單位 calorie) は

$$\alpha RT (-1000) \cdot \frac{1}{\Theta}$$

$$\alpha RT (-1000) \cdot \frac{1}{\Phi}$$

で求められる。

α 2.30258

R 1.986 calorie

T Absolute temperature

—(紹介)—

(240) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
(木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本田眞一)

第 一 表

Polarity of Organic Radicals at 25°C in Water Solution

| Name of Radicals | K_a | $\log K$ | Θ | Φ |
|-------------------------------|-----------------------|----------|----------|--------|
| I Hydrocarbon radicals | | | | |
| Chloral hydrate | 1.0×10^{-11} | -11.000 | 90.9 | |
| Phenyl | 1.3×10^{-10} | -9.886 | 101.5 | |
| o-Chlorophenyl | 7.7×10^{-10} | -9.113 | 109.8 | |
| p-Chlorophenyl | 4.1×10^{-10} | -9.387 | 106.5 | |
| II Acyl radicals | | | | |
| Formyl (aldehydradicals) | 2.14×10^{-4} | -3.670 | 272.4 | |
| Acetyl (keton radicals) | 1.86×10^{-5} | -4.731 | 211.0 | |
| Propionyl | 1.45×10^{-5} | -4.839 | 206.6 | |
| n-Butyryl | 1.56×10^{-5} | -4.807 | 208.0 | |
| XIII Aromatic acid radicals | | | | |
| Benzoyl | 6.9×10^{-5} | -4.161 | 240.0 | |
| XV Basic radicals of nitrogen | | | | |
| Ammonia | 1.87×10^{-5} | -4.728 | | 211.4 |
| Semicarbazine | 2.7×10^{-11} | -10.569 | | 94.6 |
| Pyridine | 2.28×10^{-9} | -8.642 | | 115.6 |

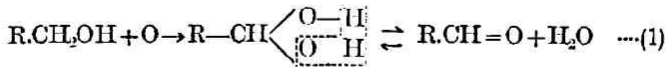
(5) 上記の Polarity の数量的測定を Aldehydes 及 Ketones に應用し Polarity と Dissociation Constant との關係を更に明にしよう。C. G. Derick⁹⁾ によれば使用の Ketone は 25°C に於て $K 10^{-14}$ 位のもの、Aldehyde は略、

9) Application of Polarity Measured in Terms of a logarithmic function of ionization constant. I. The use of polarity in the explanation of the reactions of Aldehydes and ketones. C. G. Derick. J. Am. chem. Soc. 33, 1162 (.911)

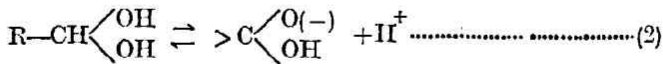
(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (241)
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

Neutral のもの Acid 又は Base のものとしては $9.99 \times 10^{-14} K_a, K_b$ の Aldehyde を使用した。

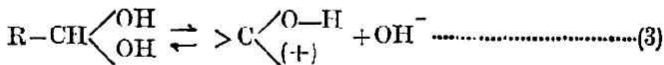
Ketones 又は Aldehydes が Secondary 又は Primary alcohol の酸化により



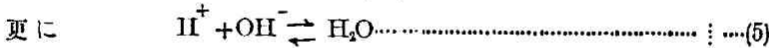
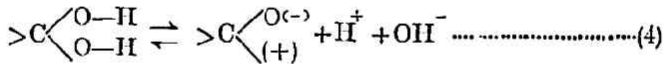
Dihydroxy form のものは Amphoteric であるが爲め



又は

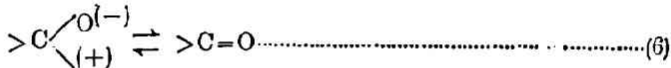


同一 Carbon 中に上記の反応共に起るとすれば

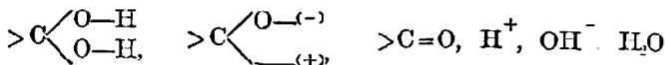


Dehydration と同時に $>C=O$ が得られ、

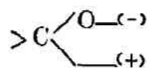
尙反應中には次の平衡が存在す



依つて Aldehyde の水溶液中には次の化合物並 Iones が存在することが明である。



此等の中最も Active form なるは

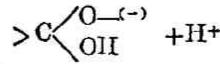


である、

今上記の反應を Polarity の方面より考察するならば

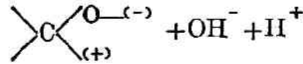
(242) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一

Negativity の大なる group により置換する時は



となり。

Negativity 餘り大ならずして OH^- の Ionize を十分止め得ないものを置換した場合は OH の一部が Ionize するのであつて



かかる場合には、水溶液は $K_a > K_b$, Aldehyde の $K_a >$ 水の K_a でなければならぬ。事實測定して見るに

$$K_a^0 = 0.7 \times 10^{-14} \text{ Formaldehyde}$$

$$K_a = 1.4 \times 10^{-14} \text{ Acetaldehyde}$$

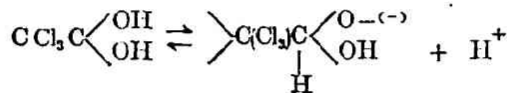
$$K_a = 0.12 \times 10^{-14} \text{ Water}$$

故に Aldehyde は Negativity が大であることが明に知られ同時に Polarity の大小は置換せる物質の Products の Stability にも影響あること明である。

a) Negative polarity を有するものを置換せる場合

例 Chloral hydrate

$\Theta_{18^\circ C} = 184$ であつて OH^- を Ionize することをより多く妨ぐる爲め Aldehyde は Dihydroxyl form に於て安定となり $H^{(+)}$ を多く Ionize するが故に Formadehyde の Acidity より大なり、水中に於ける平衡は



尙 Cl よりも更に Negativity の大なるものを Ketone 又は Aldehyde に置換する場合 Dihydroxy form が更に安定となる。

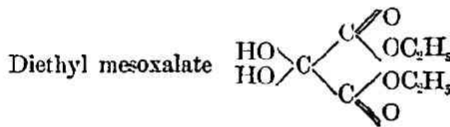
(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察 (243)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

第一表に於て $\Theta = 1/100 \pi$ $\text{HOOC}:\text{Cl} = 1/6.518 : 1/7.422 = 1.138 : 1$

即ち COOH は Cl よりも Θ 大であつて Neutral aldehyde 又は Ketone の C の部分に COOH を置換した Glyoxalic acid ($K_{25} = 5 \times 10^{-3}$) $\left(\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \right) \text{C}-\text{COOH}$ は常温にあつて Dihydroxy form を保ち Dehydration を行はんとせば分解しなければならない。Mesoxalic acid ($K_{25} = 5 \times 10^{-3}$) $\left(\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{O} \end{array} \right) \text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ も亦其の例である。

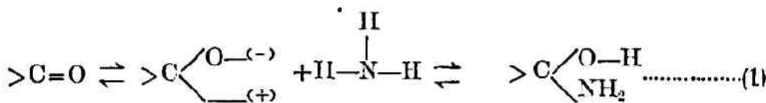
第一表中 Acetyl, 及 Aldehyde radicales は各 211, 272.4 の Θ を有し, Carbonyl radical は此等 (272.4) より大きいことは CH_3 又は H の如き小なる Positivity と CO radical から成る化合物の Θ と比較して知ることが出来る。依つて Carbonyl groups が Neutral aldehyde 又は Ketone に入ると Dihydroxy form が又 Stable となる。

$$\Theta_{15} = \text{HC}=\text{O}:\text{C} = 272.4 : 134.5$$

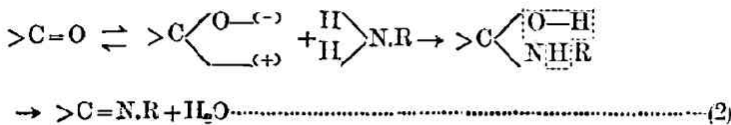


b) Positive polarity を有するものを置換せる場合

Ketones 又は Aldehydes に Ammonia を作用させた時次の反應を記す。



Hydroxylamine, Phenylhydrazine, Semicarbazine, と Aldehydes との反應は



(244) (志方益三・庄司謙次郎・前勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多貞一)

Hydroxylamine, Semicarbazine, Phenylhydrazine, Hydrazine, Ethylamine, Methylamine. は第二表の如く NH_2 group を有する Substituted ammonium であつて NH_4 の Φ を 1 とした他の Relative positivity は同表右方の縦列に示されて居る。

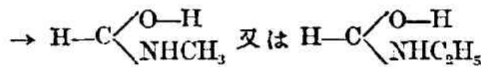
NH_4 より小な Φ をもつ化合物が Aldehydes 又は Ketones と作用さす場合 Additive reaction に伴ふて Dehydration が起るに關はらず NH_4 より大なる Φ の化合物にあつては安定な Hydroxy addition products を生ず。

第 二 表

| | Φ | Relative positivity |
|-------------------------------------|--------|---------------------|
| NH_4 | 211.4 | 1 |
| $\text{NH}_2\text{NHCONH}_2$ | 94.6 | 0.447 |
| $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ | 125.0 | 0.592 |
| NH_2NH_2 | 180.8 | 0.855 |
| $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | 307.2 | 1.452 |
| NH_2CH_3 | 322.8 | 1.433 |

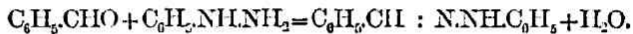
例

Methylamine 又は Ethylamine + Formaldehyde



Benzaldehyde

Benzaldehyde hydrazone



二つの Positive amine group ($\Phi=211.4$) が結合せる時一つが Negative 他は Positive として残ることは興味あることであつて、N が異なる Polarity を有することは Ammonia ($K_a^{25^\circ} = 1.87 \times 10^{-9}$) と Hydrazine ($K_a^{25^\circ} = 3 \times 10^{-9}$) の解離恒数から證明され、Hydrazine の第 2 の NH_2 が Negative group として作用することは Ammonia の Ionization を減少することから明である。

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (245)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

二つの同一なる Atom が結合した際一つは Positive 他は Negative でなければならぬことは W. A. Noyes¹⁰⁾ により Ammonia と Chlorine との反応から最初に考へられたことである。

Negative aldehydes 及 Ketones の場合にあつては加へられる Substituted Ammonia の Positivity 小である程安定な Hydroxy addition product を作り得るのであつて R. S. Curtiss¹¹⁾ は Dimethylmesoxalate と Amine との反応にこの理を應用して彼は aniline ($\Phi=107$) と Urea ($\Phi=72.2$) を以て上記 Ester の Addition products を Hydroxyl form で分離したが ammonia ($\Phi=211.4$) を以て同一な化合物を分離することは不可能であつた。

分子中に餘分な Positivity を有する Aldehydes 又は Ketones の場合は Substituted ammonia が Positive である程 Hydroxyl form の Addition product の分離が容易である。

C. G. Derick¹²⁾ の Polarity $-1000/\log K$ は Flürscheim の 3 個の因子及 Confusion に

第 三 表

The Direct and Indirect Influence of Radicals upon The Molecules.

| Name | K^{25} | $\log K$ | $-1000/\log K$ |
|--|-----------------------|----------|----------------|
| Cis- α '-methylalylsuccinic acid | 2.33×10^{-4} | -3.632 | 275.2 |
| Trans- α '-methylalylsuccinic acid | 2.43×10^{-4} | -3.613 | 277.0 |
| Methylcis- α '-dimethyl succinate | 4.55×10^{-5} | -4.341 | 219.7 |
| Methyltrans- α '-dimethyl succinate | 6.05×10^{-5} | -4.217 | 237.3 |
| Maleic acid | 1.2×10^{-2} | -1.921 | 521.0 |
| Fumaric acid | 9.0×10^{-4} | -3.044 | 328.4 |

10) J Am. Chem. Soc. 23, 460(1901) 11) J Am Chem Soc. 31, 1053(1909)

12) Application of polarity measured in terms of a logarithmic function of the ionization constant. II. Scale of combined influence of substitution in organic compounds C. G. Derick. J. Am chem Soc. 33, 1167 (1911)

(246) (志方益三・庄司謙次郎・崎勇 佐藤金次郎) 有機化合物の極性に關する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

よつて起る Radical の Amphotery をも加味した総合的な結果の表示であつて第三表に見る様に Cis 及 Trans の Isomer は Atom の Direct space の影響がないならば此等二つの K は全く同一でなければならぬのに關らず、かかる場合のなき所以は全體的の結果を證すと同氏は主張してゐる。

扱 Substitution により起る Polarity の大小を Position に關して知る爲めに次の方法を行ふを便とす。

Substituted acid 又は Unsubstituted acid の K の變化を $\alpha, \beta, \gamma, \delta$, Chlorobutyric acid について見るに

$$\alpha\text{-Chlorobutyric acid }^{-1000/\log K} : \text{Butyric acid }^{-1000/\log K} \\ = \log K (\text{Butyric acid}) : \log K (\alpha\text{-Chlorobutyric acid})$$

故に

$$\alpha\text{-Chloro B. a.} : \text{But. a.} = -4.807 / -2.857 = 1.682/1$$

同様に $\beta\text{-Chloro B. a.} : \text{But. a.} = -4.807 / -4.049 = 1.186/1$

$$\gamma\text{-Chloro B. a.} : \text{But. a.} = -4.807 / -4.523 = 1.062/1$$

$$\delta\text{-Chloro B. a.} : \text{Valeria. a.} = -4.796 / -4.690 = 1.022/1$$

Position による變化は Standard として使用した Acid の factor 1 を各價より引けばよいのであつて

$$\alpha\text{-factor } 1.682 - 1 = 0.682$$

$$\beta\text{-factor } 1.186 - 1 = 0.186$$

$$\gamma\text{-factor } 1.062 - 1 = 0.062$$

$$\delta\text{-factor } 1.022 - 1 = 0.022$$

この factor は 1 個の Relative Polarity を示すのであつて Michael の "Scale of Combination Influence" ともなり。これによつて Chemical reaction の 1 個の Type を測定することが出来る。C. G. Derick はこの

(志方益三・庄岡謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (247)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

factor を Place factor と名付け 113 個の化合物に付き実験を行つた次表第四にその一例を記す。

第 四 表

Order of Effect of Negative Substitution in a normal aliphatic Compounds upon a given Negative Radical (Carboxyl Radicals)

| I Double union | Ka | log K | Factors |
|--|-------------------------|--------|---------|
| 2Δ ¹ Pentenic acid C ₅ H ₉ CH=CHCOOH | 1.48 × 10 ⁻⁵ | -4.833 | -0.007 |
| 3Δ ² Pentenic acid CH ₃ CH=CH-CH ₂ COOH | 3.35 × 10 ⁻⁵ | -4.475 | +0.0095 |
| 4Δ ³ Pentenic acid CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ COOH | 2.00 × 10 ⁻⁵ | -4.680 | +0.024 |
| 2Δ ¹ Hexenic acid C ₆ H ₉ CH=CHCOOH | 1.89 × 10 ⁻⁵ | -4.724 | +0.0395 |
| 3Δ ² Hexenic acid C ₆ H ₉ CH=CHCH ₂ COOH | 2.64 × 10 ⁻⁵ | -4.578 | +0.057 |
| 4Δ ³ Hexenic acid CH ₃ CH=CH(CH ₂) ₂ COOH | 1.74 × 10 ⁻⁵ | -4.758 | +0.018 |
| 5Δ ⁴ Hexenic acid CH ₂ =CH(CH ₂) ₃ COOH | 1.91 × 10 ⁻⁵ | -4.718 | +0.026 |

II Chlorine

| | | | |
|---|-------------------------|--------|-------|
| 3-α-Chlorobutyric acid C ₂ H ₅ CHClCO ₂ H | 1.39 × 10 ⁻³ | -2.857 | 0.680 |
| 4-β-Chlorobutyric acid CH ₃ CHClCH ₂ CO ₂ H | 8.94 × 10 ⁻³ | -4.049 | 0.187 |
| 5-γ-Chlorobutyric acid CH ₂ Cl(CH ₂) ₂ CO ₂ H | 3.00 × 10 ⁻³ | -4.523 | 0.063 |
| 6-δ-Chlorovalerianic acid CH ₂ Cl(CH ₂) ₃ CO ₂ H | 2.04 × 10 ⁻³ | -4.690 | 0.023 |

C. G. Derick のこれ等実験より得た結果を例記すれば

i) Normal chain を有する Open chain compound に於て Substituent が Negative であつて (1) の Position にある Negative group に與へる Combined Influence の順位は 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, …… であつて即ち Negative substituent が (2) の Position なる時最大の影響を與へ Carbon atom の數にしたがひ次第に減少す。しかし二重結合を有する不飽和酸に於てはこれと異なり最大影響は (2) でなくして (3) に Substitute した場合である。

(248) (志方益三・庄司謙次郎・前勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

ii) (1)の Position の Negative group に對する影響は γ -position に至り略、一定となり、しかもこの價が Unsaturated acid の價に近似的となる。

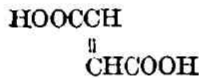
iii) Substituent が Positive で (1)の Position の group も亦 Positive である場合は一定の規則を見出すこと困難なるも Positive group 二つ共 Amine ($-NH_2$) の際は (1)の Position に對し他の Amine の影響は 2, 3, 4, 5, 6, …… の順位である。

iv) Ring compound の場合に於ては一定の方向を見出し難きも Halogen substituted benzoic acid にあつては Ortho position に Replace した時の順位は $Br > I > Cl$ 。Meta position の場合は $Cl > Br > I$ であつて Normal chain halogen acid の場合と全く同一である。(*参照 P. 233)

v) Michael は (2) 又は (3) の Position にある Atom は他の Position よりも大なる影響あることを述べ 3 以外の Position にある Group の Spacial Influence は (3) position にある Group の Direct Influence より常に小なることを考へたのであるが、實際

例 Malonic acid は (3) Position に Carboxyl を有し $K^{20} = 1.63 \times 10^{-3}$

Fumaric acid は (4) に Carboxyl を有し $K = 9 \times 10^{-4}$



Maleic acid は $K = 1.2 \times 10^{-2}$



Michael の説が正しいならば Malonic acid $K >$ maleic acid K なるべきに然らずして却つて反對である。

故に 4(β) の Carboxyl Group の Direct spacial influence は 3(α) のものよりも大であるかもしれない。

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (249)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

Derick¹³⁾ は Chlorobutyric acid の各 Isomer の $\log K$ から求めた Place factor を吟味して一定の関係あることを見出した (P. 246)

$$\alpha : \beta : \gamma : \delta = 0.6825 : 0.1873 : 0.0627 : 0.0229 \dots\dots\dots$$

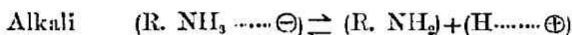
今 α -factor = 1 とせば

$$\alpha : \beta : \gamma : \delta = 1 : 1/3 : 1/9 : 1/27 \dots\dots\dots$$

の如く簡單なる比となる。これを“One-third” rule と名付けた。One-third rule は One carboxyl group を有する化合物の場合で Two carboxyl group の場合には變差多く適用出來ず今若し Two carboxyl groups を有する化合物の二つの Carboxyl が同一量に Ionize すると考へるならば“Two-thirds” rule を適用し得る理である。此の Rule が Glutaric acid, Adipic acid, Succinic acid に對し近似的な價を求めた。即ち β -carboxyl group の factor は 0.1594 にして其の 2/3 は 0.1063 實測價 γ -Carboxyl group (glutaric acid) は 0.1107 であつた。

又 Ionization constant を測定して其の Place factor を計算し大略化合物の Structure の一端を決定し得らること上記の事實より知らる(第四表参照 P. 247, Unsaturated fatty acid の Place factor と Chlorine-saturated fatty acid の factor とを比較せよ)

化合物の Affinity に関する Factor として Flürscheim⁵⁾ は q, s, p, E , (P. 231 参照) を述べたのであるが E は同一條件に於ては此れを除くも差支なし。次の反應に於て



13) Application of polarity measured in terms of a logarithmic function of the ionization constant. III. Correlation of chemical structure with ionization. G. G. Derick. J. Am. chem Soc. 33, 1181 (1911).

(250) (志方益三・庄司謙次郎・筒勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

今 Electron との反応を見るに

→の反応は Unimolecular であり

←の反応は Bimolecular である

が故に Steric factor による妨害は二つの反応の←の方向を弱め→の方向を促し Acid に於ては K が増加し Amine にあつては減少する理由である。然しこれは Steric factor のみを考へる時であつて、實際にあつては Substitution により他の Factor p, q. も同時に來る場合が多く s, p, q. の各 Factor が相互關聯を有することは己に前述したるが如し、化合物の或ものは却つて Steric Factor を示さざるものがあつて例へば Meta, Para substitution acid 及或 Unsaturated aliphatic acid でこれ等には p, q. の Factor は一様に存在する。又 p, q. factor も互に Affinity に對して同一方向に作用してこれを強める場合或は互に方向相反して却つて弱める場合あり Unsaturated acid に於て Double linking が carboxyl group に最も近き α - β position にあるものの K より β - γ の Position にある K が大なるはその例であつて (P. 233 参照) 又 m-Chlor 又は Bromobenzoic acid が Para-Isomer よりも強酸であるのもその例である (P. 235 以下参照)

m-Chlor-benzoic acid に於て Chlorine の q は p を support し。

p-Chlor-benzoic acid に於て Chlorine の q は p と反對に作用すると考へるのであつて Flürscheim は次の Equation により p を計算し得ることを主張した。

$$p = \frac{Km + Kp}{2Ku}$$

p Polarity

Km, Kp Meta 又は para Substitution product
 の Ionization constant.

Ku Unsubstituted compound の Ionization constant.

—(紹介)—

(志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察 (251)
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

$$\text{又} \quad \sigma = \frac{K_o + K_m}{K_m + K_p}$$

K_o —Ortho substitution product の Ionization constant.

この Formula を使用し R. Kuhn 及 A. Wassermann が種々なる化合物に付き實驗を行つた。

上記の如く極性と解離恒數とは密接なる關係にあり。

Reference.

R. S. Curtiss and F. G. C. Spencer.

The action of alcohols, acids and amines on methyl oxomalonate.

J. Am. chem. Soc. 31 1053 (1909)

C. G. Derick.

Polarity of elements and radicals measured in terms of a logarithmic function of the ionization constant. J. Am. chem. Soc. 33 1152 (1911).

Molecular rearrangements of carboncompounds

J. Am. chem. Soc. 32 1333 (1910).

Application of polarity measured in terms of a logarithmic function of ionization constant I. The use of polarity in the explanation of the reaction of aldehydes and ketones. J. Am. chem. Soc. 33 1162 (1911)

Application of polarity measured in terms of a logarithmic function of the ionization constant. II. Scale of combined influence of substitution in organic compounds J. Am. chem. Soc. 33 1167 (1911)

Application of polarity measured in terms of a logarithmic function of the ionization constant. III. Correlation of chemical structure with ionization.

J. Am. chem. Soc. 33 1181 (1911)

14) Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern. Helvetica Chimica Acta. 11, 3 (1928)

(252) (志方益三・庄司謙次郎・館勇・佐藤金次郎) 有機化合物の極性に関する一般的考察
 (木田裕次・渡邊護・河内山一郎・本多眞一)

B. Flürscheim.

The nature, division and distribution of chemical force.

J. Soc. chem. Ind. 44. 246 (1925)

The relation between the strength of acids and quantitative distribution of affinity in the molecule. J. chem. Soc. 45 718 (1909)

The relation between the strengths of acids and bases, and the quantitative distribution affinity in the molecule. J. chem. Soc. 47. 84. (1910).

A. Hantzsch

Über Diazoniumhydrat in wässriger Lösung. Ber. 31 340 (1898)

Physikochemische Untersuchungen über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrat und normale Diazotate. W. B. Davidson and A. Hantzsch. Ber. 32. 1611 (1898)

Diazoniumhydrate und Diazohydrate. A. Engler und A. Hantzsch.

Ber 33 2147 (1900)

R. Kuhn u. A. Wassermann

Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern. Helvetica Chimica Acta 11 3(1928)

A. Lapworth and J. B. Shoemith.

Reciprocal induced polarity effects in cresols and their derivatives. Properties of the isomeric methoxybenzyl bromides. J.chem. Soc. 121 1391. (1922)

Michael

J. prakt. chem. 60 286, 409 (1899)

W. A. Noyes and A. C. Lyon.

The reaction between chlorine and ammonia. J. Am. chem. 23 460 (1901)

Y. Osaka.

物理化学 p. 333 (大正13年)