共軛二重結合を含む化學反應の機構

吉田武子

最近 H. Eyring の一派は種々の化學反應を量子力學的の立場から論じたる論文を次々に發表して居る. 今茲に記さうとするのも其の中の一つであつて共軛二重結合を含む化合物に就き其の化學變化を量子力學的に論じたものである.

共軛二重結合なる言葉は有機化學者が $H_2C=CH-CH=CH_2$, $H_2C=CH-CH=O$ 等の如き二重結合の場合に用ふるものである. 或狀況の下に於て斯る共軛二重結合の系は異常なる性質を示す. 例へばかゝる二重結合を含む分子 $\overset{(1)}{C}=\overset{(2)}{C}-\overset{(3)}{C}=\overset{(4)}{C}$ が水素添加を行つた時には二個の水素原子が添加するのであるが四個の炭素原子の中で(1)及(4)に附加し(2)と(3)との間が二重結合になる

即ち.

$$\underset{\text{Butadien}}{\overset{(1)}{H_2C}=\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH}=\overset{(4)}{CH_2}} \rightarrow CH_3-CH=C-CH_3$$

H. Eyring. A. Scherman 及 J Kimball[12]等は此事實に就きて理論的考察を試みたのである. 從來此事實を說明する爲に二三の說がある.

I. Thiele[1]は部分原子價を考へに入れて之を說明して居る. 即ち彼によれば二重結合が反應に對して活性であるのは之れにて結合されたる原子は部分原子價(殘餘原子價)を持ち居る故なりと云ふ. 而して彼は之を

$$C=C,\ C=O \text{ 及 } C=N$$

の如く示して居る. 故に水素の如き分子が斯る二重結合に附加する時は次の樣に示す.

$$C=C+H_2 \rightarrow \underset{H\ H}{C=C} \rightarrow \underset{H\ H}{C-C}$$

共軛二重結合を含む系に於て(2)及(3)の原子を連結する部分原子價は互に飽和されて次の樣になると考へらる. 茲に於て(2)及(3)

$$\overset{(1)}{C}=\overset{(2)}{C}-\overset{(3)}{C}=\overset{(4)}{C} \rightarrow C=C-C=C$$

は部分原子價を持たぬ故水素の如き分子の添加が(1)と(4)の炭素原子になされ而して(2)と(3)との殘餘原子價は普通の二重結合になるならんと考へて居る.

II. Lapworth,[2] Kermack 及 Robinson[4] は分子分極なる考へを導入して Lewis-Langmuir の原子價理論にて次の如く說明して居る. 即ち, 共軛二重結合を電子式で示すならば

$$C:C:C:C$$

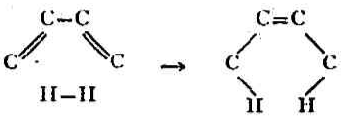
となる, 而して彼等は一個の電子がずれるならば

$$\overset{+}{C}:C:C:\overset{-}{C}$$

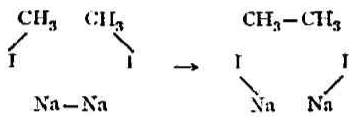
となる事を假定して居る. 此式に於て一端の炭素は電子を得, 他端の炭素原子は電子を失つて居るのである. 而して殘りの電子は "三個電子價" 系を造つて居る. か樣にして兩端の炭素原子は極性(+−)を有する故に添加さるべき分子を引きつける性質があると云ふ.

——(紹　介)——

III. 共軛二重結合の今一つの說は Erlenmeyer[3] によるものである. 卽ち, 彼は



なる反應を單なる原子價の再排列によるものと考へ, 之れは次の反應



と類似であるとした.

扨て之より以上三說に就いて吟味をして見ようと思ふ.

I. Thiele の說[1]

Thiele の說が量子力學的根底を持たぬ事は次の考察によつて明かである. 今共軛二重結合に於ける二個の二重結合に入り得る四個の電子を考へるならば此等は (1)と (2)及(3)と(4)の原子間の原子價を形成する事も出來るし又, (1)と(4), 及(2)と(3)との間の原子價を形成する事も出來るであらう. 故に此の二つの系の夫々に相當する二個の Eigenfunktion を立てる事が出來る. 然るに分子の實際の正常狀態は此の二つの eigenfunktion の直線的配合 (linear combination) に相當するものである. 然し(1)と(4)との如く離れたる二個が相引く力は甚だ小なる故第二の系卽ち C−C=C−C なるエネルギーは第一の系 C=C−C=C のエネルギーより高い事が想像される. 故に正常狀態に於ては第二系の分子は非常に少いことが考へられる. 併しながら共軛二重結合に於ける Thiele の說は全く此の第二系と本質的に同じである. 何となれば(1)と(4)に於ける引力が甚だ弱くて電子が自由になることが考へられるからである. 茲に吾人は此の第二系の原子價は正常狀態に於ては非常に少き事を知る故此の Thiele の說は不適當である事が判る.

II. Lapworth[2] 及 Kermack[4] の說

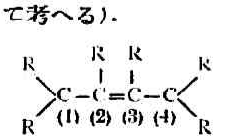
Lapworth 及 Kermack の說を量子力學的に說明する事は難しい. 彼等によりて提出されたる "三個電子價" の存在は量子力學的にも可能である事は旣に證明されて居るが[5]今の此の共軛二重結合の場合に於ては此狀態は高エネルギーを有する爲に普通の溫度の時には多量には存在し得ぬことが判る. 例へ之が存在するとするもブタヂイエンの如き對稱的分子構造を有する分子に於ては極性は一端から他端へ非常に速かに振動するであらうから端に於ける平均の電荷は常に等しくなると考へられる. 故に此の說は不完全である事が解る.

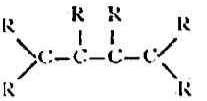
III. Erlenmeyer の說

Erlenmeyer の說は比較的無難な樣に思はれるが之が正しきことを見る前に先づ (1) (4) の添加反應に對する活性化エネルギーを計算する必要がある.

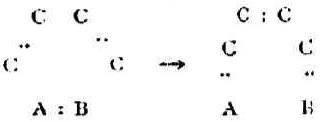
活性化エネルギーの計算

今, ブタヂイエンに一價原子よりなる分子ABの附加反應を考へて見る. (ブタヂイエンの Hを R にて置換したものに就きて考へる).



は  と四個の電子

とよりなる系と考へることが出來る. 故に Lewis-Langmuir の記號で此反應の主要部を示すと次の様になる.



六個の電子が役割を演ずるときの活性化エネルギーの量子力學的計算法は Scherman 及 Eyring [6] [7] によつて發表されて居るから今此の計算法を用ひて AB の A 及 B が Br 原子又は H 原子なる場合に應用して見様とする.

Morse 式 $E=D'(2e^{-a(r-r_0)}-e^{-2a(r-r_0)})$ を應用しポテンシャルエネルギー曲面を定めるのであるが之れに必要なる. 恒數は第一表に示してある茲に.

D ……解離熱 1kg カロリー
D′……解離熱＋振動エネルギーの半量子
ω_0 ……振動數/cm^{-1}
r_0 ……正常狀態に於ける原子間の距離
a ……Marse 氏常數 $0.1227\omega_0(M/D')^{\frac{1}{2}}$
M ……還元質量

第 一 表

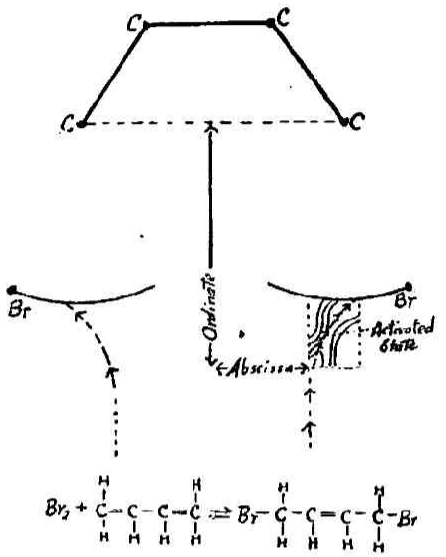
Molecule	D	D′	ω_0	r_0	a
C—C	74.5	75.6	1620	1.46	2.11
C—Br	65.3	66.1	557	2.05	1.45
C—H	92	86.2	2920	1.13	1.88
H—H	102.4	108.6	4875	0.74	1.942
Br—Br	452	45.7	323.9	2.28	1.98

而して此の計算に於て Br_2 の場合も H_2 の場合も Coulombic energy は總エネルギーの14%と假定した.

炭素原子の原子價が正四面體の中心より其の頂點に引かれると考へ又, 二つの炭素原子が二重結合にて結合される場合には此四面體は一ケの稜を共有すると考へるならばブタディエンに於ける四個の炭素原子は一直線に來ないで第一圖の如く破線になる. 而して (2) (3) に於ける角は $\arccos(-1/\sqrt{3})=125°16'$ になる. 分子の正常狀態に於ては (2)(3) を連結する原子價を軸として自由な廻轉があるべきである. 故に (1)(4) 添加に對する快適な狀況は四個の炭素原子が同一平面上に並びてしかも原子 (1) 及 (4) が (2)(3) 間の單重結合の同側面にあることである. 然らば AB 分子の A, B なる原子は最容易に同じ面に到着し接近することが出來るであらふ. 此の事を第一圖に示してある. (AB は Br_2 と考へて居る)

第 一 圖

ブタヂイエンの1−4炭素原子へ臭素の添加



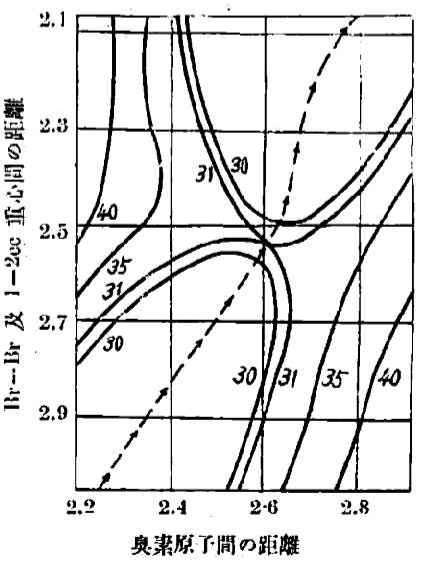
若し AB 分子が炭素原子に對して對稱的にあるならば此れが位置は二つの坐標 x, y で示し得る, x は (1)(4) を結ぶ線から AB の分子の重心までの距離であつて y はA 及 B原子間の距離である. 今, 反應の過程に於ける x, y の變化を考へれば AB 分子は先づブタヂエンの分子に接近しなければならぬ. 即ち y は殆ど不變で x は減少する. 遂には或る距離まで接近すれば AB 分子は二つの原子に分割されて (1)(4) の炭素原子に添加するのである. 即ち, x の減少と共に y の增加が始まるのである.

今. AB 分子が Br_2 と H_2 である時の系のポテンシヤルエネルギーを x, y の種々なる位置にある數から計算してエネルギーの等高線圖を畫いて見る. 此エネルギー曲面には $x=+\infty$ から來るところの一つの谷がある事が想像される. 而して此の谷底は x の大なる値に對しては $y=r_0$ なる線に從ふことが解る. 即ち, ブタヂエン分子から甚だ遠い時には AB分子間の距離は其の正常距離 r_0 である. 然るに炭素原子に接近するに從つて, 此の谷は外方へ向ひ, (即ち, y が增加する) 遂には C と A との正常の距離に於て圓形の底に落ちるのである.

第一圖に於て谷底の道は點線で示した. 此の道が外方へ向ふに從つて谷の底は漸次高くなり行き極大の高さに達して又, 落ちるのである. エネルギー曲面の此の部の擴大せるものが第二圖であつて此のエネルギーの極大の點が即ち, AB 分子の活性化の狀態である.

第 二 圖

ポテンシヤルエネルギー曲面の圖



此の圖から AB 分子がポテンシヤル障壁 (Potential barrier) を超える爲には 31.3kg カロリーの活性化エネルギーが必要な事が判る. 同樣にして H_2 が (1)(4) に添加する際の活性化エネルギーは61.4kg カロリーなる事が解る.

若し, AB 分子が四個の炭素原子と同一平面にて接近せぬ時は活性化エネルギーがもつと大であらうことは容易に考へられる事である. 實際に於て上述の計算法は Br_2 分子が炭素原子の平面に垂直に接近する時は活性化エネルギーは65kgカロリーを要し, 109°の角度にて近く時には 40.3kg カロリーであることを示すのである. (第二表參照)

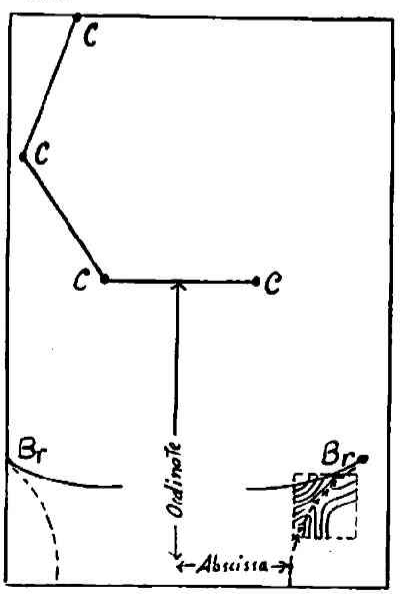
第　二　表

AB	位置	角	x	y	$Q_{act.}$	$I_{act.}$	$E_{act.}$	E_0	$E_0-E_{act.}$
Br_2	1—4	180°	2.5	2.6	64.0	78.2	142.2	173.4	31.3
Br_2	1—4	100°	2.4	2.6	65.5	67.0	132.5	172.8	40.3
Br_2	1—4	90°	2.3	2.6	74.2	34.2	108.4	173.4	65.0
H_2	1—4	180°	2.2	1.1	37.5	84.8	172.3	236.3	64.0
Br_2	1—2	90°	2.2	2.6	76.7	39.7	116.4	172.6	56.2
Br_2	1—2	180°	2.1	2.8	62.4	62.3	131.7	173.4	41.7
H_2	1—2	180°	1.3	0.88	81.9	72.8	154.7	236.3	81.6

第二表は，第一列に與へられたる分子（AB）が，第二列に與へられたる炭素原子に，第三列に與へられたる角度を以つて，接近する時の活性化エネルギー（最終列）を示す．第四列，第五列は活性狀態に於ける x, y 座標にして $Q_{act.}$, $I_{act.}$, $E_{act.}$ は夫々此の狀態に於けるクロームの結合エネルギー，共鳴エネルギー，及び總結合エネルギーである．又，E_0 は AB 分子がブタヂエンから大なる距離にある時の，總結合エネルギーである．故に $E_0-E_{act.}$ は此の反應の活性化エネルギーを與へるものである．此の表には又，(1)，(2)添加の際の計算から得られた結果も入れてある．而して，此の場合のエネルギー曲面は，第三圖及第四圖に示した．

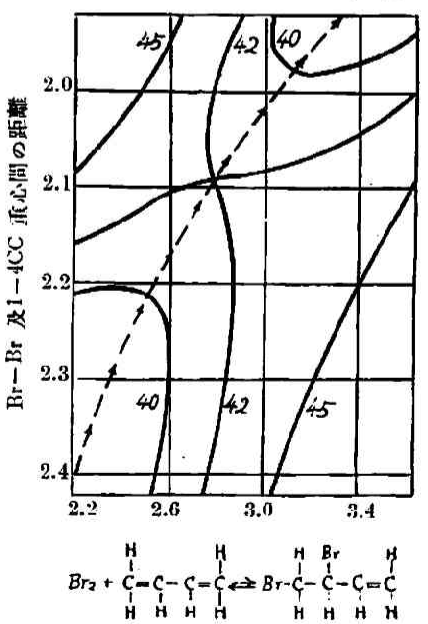
第　三　圖

ブタヂエンの1—2炭素原子へ臭素の添加



第　四　圖

ポテンシヤルエネルギー曲面の圖



第二表から(1)(4)添加は(1)(2)添加より容易なることが判ると同時に炭素原子と同一平面に於ての接近が最反應し易き條件である事が解る．併しながら茲に擧げたる活性化エネルギーの計算には

ブタヂイエンに置換されて居る基の影響は勘定に入れてない. (4)の炭素原子のH一個の代りにメチル基を置換すれば, (1)(4)添加よりも(1)(2)添加を生ずべく十分な斥力を生ずるのであるが斥力の正確なる計算は複雑である. 此の斥力を考へに入れ居ない第二表の活性エネルギーは最小限度のものであることが解る.

扨て第二表より活性化エネルギーは30~60kgカロリーの程度のものであるから, 常温に於ては此反應は甚だ遅かるべく考へられる. 然るに實際には共軛結合系と臭素間の反應は一般に速いと知られて居る. 故に此反應に可能なる機構として表面による接觸作用の如きものを採り入れねばならぬ.

表面の影響

Heisig[9] は瓦斯狀ブタヂエンと臭素との間の反應が, 反應容器の表面に於て大部分起る事を見出して居る. 種々なる表面に於ける可能なる反應機構の詳細なる考察は茲に論ずるには餘りに複雑であるが或る可能なる場合に就いてのみ述べて見よう.

(1) 最も可能なる機構は, Scherman 及 Eyring[10][11] が活性炭による水素のオルソよりパラへの轉移を說明したと同様のものである. 此の機構を今考へて居る反應に適用して見ると, 共軛結合が觸媒の表面に(1)(2)又は(1)(4)の炭素原子の原子價によつて連結して居ると考へる. 而して脫着の起る場合にはブタヂイエンもABも共に脫着して, 瞬間的に, 單一分子を造るであらふと考へるのである. 此の分子が(1)(2)又は(1)(4)添加物であるか否かは, 表面に於ける活性中心の配置とブタヂエンの吸着の仕方等によりて定つて來るのである. 故に此の機構の詳細なる考察は現在得られて居るよりももつと委はしき實驗を必要とするのである.

(2) 他の一つの機構は, 唯一つの(1)炭素原子の原子價によつて表面に附着して居る場合である. 若しもかゝる方法にて吸着するとすれば, (2)のC一原子に自由電子を生じ之は(3)(4)に於ける電子をもルーズにする傾向を有するのである. 然らば(2)(3(4)に於ける電子は丁度一價原子に於ける電子と同一狀態にあるべきである. 此の三箇の電子の內で二つは 2)及(3)又は(3)及(4)間の原子價を造り, 第三の電子が自由に存在するであらう. 併し此の原子價は(2) 3)及(3)(4)間に速に振動するであらうから自由電子は(2)及(4)原子に於いてのみ存し, 其平均生命は相等しい譯である.

今, 共軛系の斯る自由端卽ち炭素原子(4)を臭素又は附加さるべき分子が打つならば, 打たれた炭素原子は恰も自由一價原子の如く行動するであらうから, 少量の活性化エネルギーで臭素原子の一つに附着し, 他の Br 原子は自由にさせられるれであらう. 此の反應に於ける活性化エネルギーの量子力學的計算は 13kg カロリーなる事を示し, 常温に於ても非常に速に起る事を示すのである. 自由にされたる Br 原子は之れ亦 13kg カロリーの活性化エネルギーを以つて, ブタヂエンの他の分子の炭素原子に添加することが考へられる. 而して之は表面に於ける反應と同樣に半自由の電子を二箇持つ樣になるから, 他の臭素分子と容易に反應して二臭素添加生成物と新しい Br 原子を生ずるのである. 而して此 Br 原子は上述の如く容易に反應を引き起すであらうから, 一種の連鎖反應が起る事が考へられる. 卽ち反應機構は次の如くに示される.

$$S- + C=C-C=C \rightarrow S-C-\dot{C}-\dot{C}-\dot{C}$$

$$S-C-\dot{C}-\dot{C}-\dot{C} + Br_2 \rightarrow S-\overset{\bullet}{C}-C=C-C-Br + Br$$

$$Br- + C=C-C=C+ \rightarrow Br-C-\dot{C}-\dot{C}-\dot{C}$$

$$Br-C-\dot{C}-\dot{C}-\dot{C} + Br_2 \rightarrow Br-C-C=C-C-Br + Br$$

茲に, Sは表面原子にして一種の連鎖開始體として働くのである. 今若しも此の機構によつて反

應が進行するとすれば，AB が非對稱分子の場合には反應生成物として，A—A 又は B—B 添加物が，AB 添加物と同時に，出來て呉ることが考へられる．然るに實際には，か様な生成物は見出されては居らない．併し之は問題にはならぬのである．何故ならば一般に次の様な二つの反應の

$$(1)\quad X-C-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C} + AB \rightarrow X-C-C=C-C-A + B$$

$$(2)\quad X-C-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C} + AB \rightarrow X-C-C=C-C-B + A$$

活性エネルギーの内で，一つが容易に起る程に其の差が，十分である事が考へられるからである．今此二つの反應の内，前者が起りやすいと考へよう．然らば連鎖は，B— 原子によりてのみ導かれ，$X-C-\overset{|}{O}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}$ に於ける X は，常に B であるであらう．而して AB 添加生成物のみが，生成せられるであらう．

然しながら，此の反應機構の難點は，S～(C—C=C—C—Br) 間の結合は S～$(C-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C})$ 間の結合よりも強いことである．是れが爲に，前者の脱着は非常に遅くなり．從つて表面は，被毒されることである．然るに，實際に於て，斯る現象は認められない．此の理由の爲に，(1)に於て述べたる機構，即ち活性炭による水素のオルソ，パラの轉換と同一の機構が，最も可能な様に思はれる．

併しながら，(2) の表面の接觸機構は，光化學反應の時に可能であつて，即ち，原子が添加分子の光化學的分解によつて生じ，連鎖を開始する時に可能である．

ブタヂイエンの重合に於て酸素は重要なる役割を演ずるのであるが之は上述の (2)の機構にてよく說明が出來る即ち此の場合には次の如き型の機構である．

$$O_2 + C=C-C=C \rightarrow O_2-C-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}$$

$$O_2-C-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C} + C=C-C=C \rightarrow O_2-C-C=C-C-C-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}$$

か様にして連續的に重合が行はれる．

同様なる連鎖反應は，AB 分子が原子に迄，熱分解を起す時にも起る．此の時に B—原子が連鎖を運ぶものと假定すれば，此の時の反應速度式は，次の如く表はされる．

$$d[Bu\ AB]/dt = kK^{\frac{1}{2}}[AB]^{\frac{1}{2}}[Bu]$$

上式にて [Bu] はブタヂエン分子の濃度，[BuAB] は添加生成物の濃度，[AB] AB はの濃度，k は反應の速度恒數 K は [A] [B]/[AB]の平衡恒數である．

扨て K は $e^{-X/RT}$ なる法則に從つて溫度と共に變る．X は ABの解離熱である．k は $e^{-E/RT}$ の如く變る E は此の反應の活性化エネルギーである．之等の量を速度式に代入すると溫度に關する函數として $e^{-(E+X/2)/RT}$ を得る．換言すれば全機構に對する效果的な活性化エネルギーは E+X/2 である事である．若し此の値が直接添加による活性化エネルギーより低いならば，此の機構はよいとしなければならぬ．然るに Br_2 に對して E は 13kg カロリー，而して X は 46kg カロリーなる事を見た．故に E+ X/2 は 36kg カロリーになる．此の値は直接添加の活性化エネルギーより少し大きい．然しながら其の差が非常に小いから適當な狀況に於ては此の二つの機構は同時に起り得る事が判る．

結　　論

以上に於て共軛二重結合の反應に關する Thiele, Lapworth, Kermack 及 Ersenmeyer の說を量子力學的に考察し，此の中の Erlenmeyer の說が比較的無難である事を見たのである．然しながら此の機構による活性化熱を量子力學的に計算したるにそれは 31.3kg カロリーである事を見た．然る

にブタディエンの臭素反應が室温にても可成早い速度にて進行することを考へれば31.3の高活性化エネルギーを要する機構が適當であるとは考へられぬ. 其處で反應器壁の觸媒作用を考察に入れて次の二つの機構を提出した. 其一つは活性炭による水素のオルソーパラ轉位と同一のもので, 他は器壁により連鎖反應が開始するといふ機構である. 此の兩者とも低活性化熱にて起り得るものであつて其中何れが妥當なりやは早急に定め難いものであるが, 實際には前者によつて起る様に思はれる.

然し乍ら之れが詳細なる考察は反應動力學のより進歩せる研究に待たねばならないのである.

(昭和9年2月8日物理化學雜誌會にて)

文 献

1) Thiele, *Ann. Chem.* 306, 87 (1899).
2) Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 121, 416 (1922).
3) Erlenmeyer, *Ann. Chem.* 316, 43 (1901).
4) Kermack a. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 121, 427 (1922).
5) Pauling, *J. Am. chem. Soc.*, 53, 3225 (1931).
6) Scherman a. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2661 (1932).
7) Taylor, Eyring a. Scherman, *J. Chem. Phys.*, 1, 70 (1933).
8) Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3191 (1932).
9) Heisig, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1297 (1933).
10) Scherman a. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2661 (1932).
11) Bonhoeffer, Farkas u. Rummel, *Z. physik. Chem.* [B], 21, 225 (1933).
12) Eyring, Scherman a. Kimball, *J. Chem. Phys.* 1, 572 (1933).