

有機反應の活性化エネルギーに對する置換基の影響

山崎博資(抄譯)

本篇は Hinshelwood 及び彼の共同研究者が最近 The Activation Energy of Organic Reactions と題して發表した下記の四つの論文の抄譯である。

Part I. Electronic Theories of Organic Chemistry from the Standpoint of Chemical Kinetics. (Hinshelwood, Laidler, and Timm, *J. Chem. Soc.*, (1938), 848—58).

Part II. The Formation of Quaternary Ammonium Salts. (Laidler and Hinshelwood, *ibid.*, (1938), 858—62).

Part III. The Kinetics of Acid Hydrolysis of Esters. (Timm and Hinshelwood, *ibid.*, (1938), 862—9).

Part IV. Transmission of Substituent Influences in Ester Hydrolysis. (Tommila and Hinshelwood, *ibid.*, (1938), 1801—10).

緒言

有機化合物の反應性に及ぼす置換原子の影響は1919年から1926年の間に Robinson によつて一般化された形で説明された¹⁾。その説明は inductive 及び electromeric と云ふ二種の型の分子内電子變位の理論よりなつてゐる。更に之が Ingold 等によつて擴張されて來た²⁾。今この反應性に及ぼす置換原子の影響を見るのに、活性化エネルギー、衝突數、立體因子等の立場から見る反應動力學の見方と、上述の電子變位説による見方とは大體に於て相互に無關係なものであるが、一面には共通の部分がないでもない。

本論文は有機化學理論への斯かる非物理學的な方法と、型的には正確であるが複雑した量子力學的理論との間を融合しようとする一つの試みである。即ち此處では分子の有する結合エネルギーや分子間に作用するエネルギーの變化を單に古典的な靜電氣的の項で表はし、嚴正な理論的取扱ひでエネルギーを計算する事は試みてゐない。而も斯かる方法で取扱はれた分子の結合エネルギーと分子間の相互作用のエネルギーとの相互のバランスを考察する事によつて極めて興味ある收獲が齎されるのである。

I 反應動力學に見た有機反應の電子變位説

(a) 最近の電子變位説

置換分 (Substituent) は反應中心の電子の有効性を變化せしめることに依つて母體の反應性 (Reactivity) を變へる。Robinson に依ると、電子的效果は一般的な Polar effect と Electromeric effect とに區別せられる。前者は原子間の電子の不均一な分配に基いて生じ、後者は八隅説 (Octet theory) を満足せしめる様な電子的な構造の共鳴に依るものである。兩者とも或程度永續性のものであるが又時間的に變化する。(殊に Electromeric effect に於てさうである。) 此の時間的變化は相手の反應物質により支配される。

置換分に依り生じた荷電の正負の符號は双極子能率等の物理的考察から推論し得る³⁾。一般に或る反應に於て存在する一群の置換分の影響はそれによつて生じた荷電の付號や大いさの順序に従ふ。但し見掛上例外はあるが、之も上述の Polar effect と Electromeric effect との相對的重要性を詳しく考察する事により説明出来る。故に一般に反應中心に電子が増加するか

減少するかによつて反応し易くなると考へて前者を A クラスの反応後者を B クラスの反応と呼ぶ (Ingold) ⁹⁾。しかしかく分けても加水分解等の様に反応が何れのクラスに属するかと云ふ事を決定し得ない場合もある ⁵⁾。

(b) 活性化エネルギーと反応性

化学反応の速度はアレウスの式で決定される。即ち

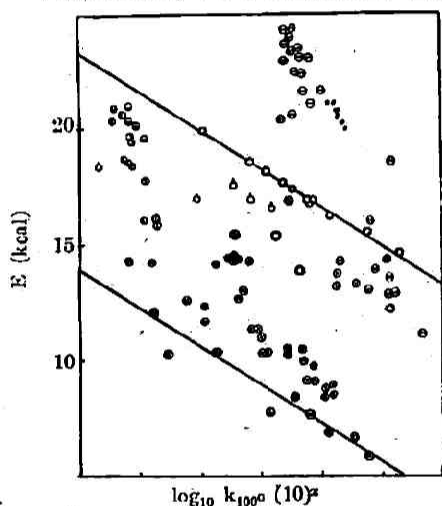
$$k = PZe^{-E/RT}$$

ここに E は活性化エネルギー、Z は衝突数、P は立体因子である。今反応性の變化を考へるに Z は一般に大して變化しないから、k を變化せしむるものは P 若しくは E の變化であらうが、此の中 E の變化が第一義的の重要さを持つものと考えられる。尤も實際に於て母體の反応性を變化せしめる置換物が反應點に非常に接近して附いてゐる様な場合、例へば醋酸

エステルの置換體の加水分解の如き場合は P の變化が或程度まで影響を及ぼす。之に反してオルソ又はメタの位置に置換された芳香族化合物に於ては電子的變位の効果が明らかに看取される。

第一圖は相等確實な E の値とその反應の $\log k_{1000}$ との關係を示すものである。若し或る系列の反應で k の値の變化が唯 E のみの變化によるものであるなれば、各點は $-2.303 RT$ なる傾斜を有する直線上に乗つて来る。然らざる時は P も又 E の變化に伴つて變化することを示すものである。

下に掲げるものは P が一定であると云ひ得る反應である。



- A ⊙ Alcoholysis of Triarylmethylchloride.
 B ○ Alkalinehydrolysis of Ethylbenzoate in $C_2H_5OH-H_2O$ solvent.
 C ○ Alkalinehydrolysis of Ethylbenzoate in $CH_3COCH_3-H_2O$ solvent. $x=4$
 D ⊙ Benzoylation of Amines. $x=4$
 E ○ Reaction betw. substituted Dimethylaniline & Trinitroanisole. $x=5$
 F ⊗ Halogenation of Phenyl and Toly ethers. $x=3$
 G ⊙ Esterification of Benzoic acids. $x=4$
 H ⊙ Acid hydrolysis of ethylbenzoate in $C_2H_5OH-H_2O$ solvent. $x=5$
 I ⊖ Acid hydrolysis of ethylbenzoate in $CH_3COCH_3-H_2O$ solvent. $x=5$
 J ⊙ Acid hydrolysis of Methylbenzoate in CH_3OH-H_2O solvent. $x=5$
 K ⊙ Alcoholysis of Acylchloride. $x=5$
 L ⊖ Hydrolysis of Arylsulphuric acid $x=3$. $E=-3000$ is plotted as ordinate.
 M ● Bromination of Acetophenones K in arbitrary unites.

- (1) フェニル及びトリルエーテルのハロゲン化 ⁹⁾。
 (2) アミンのベンゾイル化 ⁷⁾。
 (3) ベンゾイツクエステルのアルカリ加水分解 ⁹⁾。
 (4) 鹽化トリアルルメチルのアルコール分解 ⁹⁾。
 (5) デイメチルアニリンの置換體とトリニトロアゾールとの反應 ¹⁰⁾。

次は P が E の増加と共に變るものである。

- (1) ベンゾイツクエステルの酸加水分解 (第 III 節参照)
 (2) 鹽化アセチルのアルコール分解 ¹¹⁾。
 (3) Arylsulphuric acid の加水分解 ¹²⁾。
 (4) アセトフェノンの臭素化 ¹³⁾。

P が E と共に變化する反應も面白いのであるが今の場合はその重要さが第二次的であり、又是等の反應では P が變化するが E の變化程大きくはない。要するに置換物の爲の電子的變位によつて生じる反應性の變化は第一義的には活性化エネルギーの變化

に基くと云ふことになる。

(c) 活性化エネルギーの大きさを決定する諸要素

置換分が活性化エネルギーを如何に変化させるかを述べる前に活性化エネルギーは如何にして生ずるかを簡単に述べる。それには今



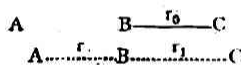
なる簡単な系に就いて考察する。Heitler-London の考へに従へば活性化の機構には極端に云へば次の二つの場合がある。

(1) A が BC の反撥に抗して接近して B-C 間の結合の強さを弱め遂に C を切り離すまで B に近づく。

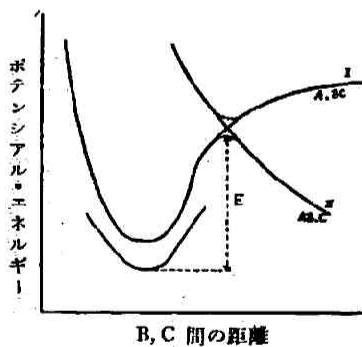
(2) BC が非常なエネルギーを受けて B-C の結合手 (Bond) が切れるその後に抵抗なしに A と B とが結合する。

実際には Eyring-Polanyi¹⁰⁾ が行つた計算が示す通り、上記二種の場合の中間を進むのが一番エネルギーの経済的な反応である。即ち A は反撥に抗して接近し同時に BC の結合手は延ばされると云ふのである。斯く考へると活性化エネルギーは二つの部分より作られると見做し得る。故に極端に云へばこの二つが活性化エネルギーの要素として考へられるのである。勿論此の中の一つが特に重要な場合もあり、例へば一方の反応物質の解離が反応を支配する事があることは屢々経験する處である。併し一般的には第二圖の様に表はし得る。

Eyring-Polanyi に従つて考へて見ると此の場合四種のエネルギーが考へられる。即ち



第二圖



第三圖

- (1) B と C の結合エネルギー
- (2) A と BC 間の反撥エネルギー
- (3) AB と C の反撥エネルギー
- (4) A と B の結合エネルギー

第三圖に於て曲線 I は A と BC との間のポテンシャル曲線を示す。A と BC 間の距離が少くなると曲線は上昇する。曲線 II は AB と C との間の反撥を示す。曲線 I と II との交點に於ては二つの状態が共鳴する結果、交點の角がとれて圓くなる。活性化エネルギーは A が無限大にある時の曲線 I の最小點附近より交點迄の垂直距離で與へられる。故に前記四種のエネルギーの中(1), (2), (3) のエネルギーが増加すると活性化エネルギーが増加する。即(1)では A が無限遠に於ける時の曲線 I の最小點がもつと下方に下り(2)では曲線 I が上昇し(3)では曲線 II が垂直移動をすることになる。(4)が増加すると AB 間の結合の強さが増し、 $AB + C$ の系のポテンシャル・エネルギーが低くなるから曲線 II が下つて従つて活性化エネルギーが低下することになる。

さて置換分によつて生ずる活性化エネルギーの變化を論ずる爲に、近似的に妥當と思はれる次の假定を置くこととする。即ち電子の變位により原子に加へられた荷電は、その隣接原子との間の結合エネルギーに一つの靜電氣的なエネルギー項を加へ、この項は古典的なクーロン・エネルギーとして取扱ひ得るものとする。反撥エネルギーに對しても同様な假定を置く。

結合エネルギー及び反撥エネルギーの本性は實際は斯かる古典的なものではないのであるが、置換分によつて是等のエネルギーに生じた變化そのものは普通の静電氣的なものとして取り扱はうとする譯である。而もこの簡單な考へによつて多くの事實を説明することが出来る。

さて先づ分子 BC の B に於ける置換分の効果を考へて見る。今 B がニトロ基の様に電子を引きつける様な基を有する炭素原子を有してゐるとする。然る時はこの基は炭素原子に δe の正荷電を與へる。この様にして今若し A が負イオンで C が又負であれば B に加へられる正荷電は B と C の結合力を増大せしめる一方 A が接近する時に受ける抗力は静電的な吸引力が増加することによつて減少する事になる。斯く考へると二つの相反的な作用が存在する事になる。一つは活性化エネルギーを増加せしめ、一つは之を減少せしめる事である。又 AB の結合力は増大し AB と C との間の反撥力は減少する。この事は活性化エネルギーを減少せしめる。故に活性化エネルギーを減少せしめる原因に三つあり増加する原因は一つしかない。

然しながら是等四つの項を別々に切り離して考へるよりも A を遷移状態に相當する距離まで持つて來る時に受ける反撥エネルギーと、B-C 間の距離が r_0 より r_1 まで延びるに要するエネルギーの二つに大別して仕舞ふ方が置換分の影響を考へる場合に便利である。然し r 及び r_1 は前記四つの項の函數なる事は勿論である。故に活性化エネルギーは結局 (a) 反撥エネルギー (b) 結合手を延ばすエネルギーの二つに大別する。(第二圖参照)

然らばこの二つのエネルギー項の中何れが活性化エネルギーの變化を決定するかと云ふ事については、更に深き研究を要する事であつて目下の所ではその決定は至極曖昧である。不飽和化合物の添加反應やベンゼン核の置換反應等は明らかに反撥エネルギーが決定項となつてゐる様に思はれるが、又他の場合では結合力の變化が支配力を持つと考へられる場合もある。この曖昧さを幾分でも少なくする爲に次の如く考へる。今荷電 e_A, e_B, e_C を各々 A, B, C が有するものとする。A を無限遠より BC の反撥に抗して r まで持ち來すに要する仕事は

$$E_1 = W_1 - \int_{\infty}^r \frac{e_A e_B}{x^2} dx = W_1 + \frac{e_A e_B}{r} \quad \text{..... (1)}$$

吾々は今静電氣的なエネルギーを表はす第二項に主として關心を持つものとする。次に同様に C が r_0 より r_1 まで移動するに要する仕事は

$$E_2 = W_2 - \int_{r_0}^{r_1} \frac{e_B e_C}{x^2} dx = W_2 - \frac{e_B e_C}{r_1} \left(\frac{r_1}{r_0} - 1 \right) \quad \text{..... (2)}$$

置換分が B に及ぼす影響は荷電の變化 δe_B によつて決定されると考へるのであるから、活性化エネルギーの變化は

$$\Delta E_1 = e_A \delta e_B / r \quad \text{..... (3)}$$

$$\Delta E_2 = - \frac{e_C \delta e_B}{r_1} (r_1 / r_0 - 1) \quad \text{..... (4)}$$

となる。さて BC の結合は大抵相跨原子價結合であるから比較的小さな伸張によつて結合は切れる。活性化エネルギーは一般に結合力に比して小さいから r_1 / r_0 の値は 2 よりも著しく小さいものと思はれる。又 r_1 と r は略同程度の大きさを取るべきであるから、 e_B と $-e_C$ が等しければ結局 ΔE_2 は ΔE_1 より小さくとなると考へられる。

斯くして活性化エネルギーに及ぼす置換分の影響は、主として活性中心に接近して來る反應物の受ける反撥力に起因する事になる。この結論は曩に四つのエネルギー項を考へに入れて得た定性的結論と一致する。然し乍ら一步進めて種々の因子を考慮すると、之以外の種

々の場合が起り得ることになる。結局是等を總括すると、下記の三つの場合が最も重要なものとなる。

（さて此の際はつきりさせて置かなければならぬ事は、吾々が今二つの問題に直面してゐると云ふことである。その一つは或一つの反応型式と他の型式とを比較する時に、その活性化エネルギーの平均値の相対的の大きさを決定する事であり、他の一つは置換分の種類が變化して行く場合に反撥エネルギーと結合エネルギーに於てその相対的な重要性は何れにあるかを決定する事である）。

先づ最初に得た結論を總括して再言すると

(I) 活性化エネルギー = 及ボス置換分ノ影響ハ一般ニ相手方ノ反應物質ヲ反應中心ニ牽キ附ケル仕事ノ變化ノ方向ト一致スル傾向ガアル。

然しながら e_A が小さくなると ΔE_1 の相対的重要性は減少して ΔE_2 が勝つて来る。それ故に次の第二の結論が生れる。

(II) 相手方ノ反應物質ノ反應中心ノ荷電(正又ハ負ノ)ガ弱メヲレカ又ハ全然取り除カレル時ニハ(I)ニ於テ述べタル傾向ハ弱マル。ソノ結果結局結合エネルギーニ現レル置換分ノ影響ガ全體ノ置換分ノ影響ヲ決定スル。

この場合の變形として中心原子そのものの荷電の變化の影響も同様にして考察する事が出来る。

反撥エネルギーと結合エネルギーの大部分は本來置換分により影響を受けないものであるが、反應物質 A 或は BC が全然異なつたものと取換へられる場合には當然本質的な變化を受ける。今 A を他のものと取換へた結果、A と BC 間の反撥エネルギーが著しく増加したものとすれば、活性化エネルギーを可及的小くする爲に活性状態に於ける BC 間の距離 r_1 は元の値よりも大きくなり、 r も亦大となる。従つて此の場合 BC の分子に於ける置換分の影響を考へると、反撥エネルギーの重要性は減じ、反對に結合エネルギーの重要性が増して来る。斯かる考へから次の第三の結論が得られる。

(III) 今同一ノ分子ガ荷電ノ餘リ違ハナイ異ツタ二ツノ反應物質ト反應スルモノトシ夫々ノ場合同一分子ニ對スル置換分ノ影響ヲ比較スルト、活性化エネルギーガ全體トシテ大キクナル程反撥エネルギーニ現レル置換分ノ影響ヨリモ寧ロ結合エネルギーニ現レル置換分ノ影響ノ方ガ重要ナモノトナル。從ツテ活性化エネルギーガ非常ニ大キクナレバ、活性化エネルギーニ現レル置換分ノ影響ハ結合エネルギーニ現レル置換分ノ影響ト本質的ニ比例スルニ至ル。

相手方の反應物質が同一のもので BC 分子が異なつてゐる場合には丁度此の逆となり、反撥エネルギーの方が活性化エネルギーに對して重要なものとなる。

以上三つの結論を得たが此の三つが絶對的なものではないので (I) は定性的に大體の傾向を示し、(II)、(III) は簡単に説明し得ない様な實驗的データを説明するのに役立つ様に思はれる。

以上述べ來つた事は $A + BC$ と云ふ様な三つの中心系の反應の場合である。實際の複雑な反應に於ても近似的に三中心系として取扱ひ得る場合が多いから、是等に對しては上述の結論が近似的に適用出来る。又反應中心が三つ以上の場合でも同様な考へ方がその反應を説明するのに役立つ様に思はれる。例へばエステルの加水分解等はその一例である。

若し水が反應物質で OH 基を正の荷電を持つた炭素原子に與へるものとすれば水分子は OH イオンよりも小さな負電荷を有すると考へて、上述の如き三中心系の問題として取扱ふ

のである。然し、一方に於て第四アンモニウム鹽を生成する鹽基+ハロゲン化アルキルの反應の様な場合は四中心系と見做し得る。(第Ⅱ節参照) 即ち此の場合鹽基を活性化する事により、その窒素原子と鹽基分子の残りの部分との間の電子對結合は弱化され、窒素原子の持つ負の荷電が増加する。従つて此の弱化されねばならぬ電子對が第四中心に相當することになる。

II 第四アンモニウム鹽の生成

アミンと沃化アルキルとの反應による第四アンモニウム鹽の生成の場合に於ける P と E との變化に就ては既に Winkler 及び Hinshelwood¹⁹⁾ が研究してゐる。本節で述べる事はアミンと沃化アルキルの種類を變へて生ずる活性化エネルギーの變化がどの點まで電子變位説に依つて説明されるかと云ふことである。此の目的に對して今回更にアミン及沃化物の種類を變へて實驗を行つた。アミンはトリエチルアミンとピリヂンを用ひ、沃化物には炭素—沃素の結合力の相當異つた沃化メチルと沃化イソプロピルとを用ひた。又それ等の反應に於ける靜電的な力の影響は溶媒によつても異なる事が豫期されたので、是等四つの反應に對して極性の異つた二つの溶媒即ちベンゼンとニトロベンゼンを用ひる事とした。

第一表より明らかなる如く、反應物質の異なつた組合せに對して活性化エネルギーも異つてゐる。第一表に於て第一列の數値はベンゼンを溶媒とせるもので、第二列はニトロベンゼンを溶媒とせるものである。結果を總括して云ふと、

第 一 表				(1) 二種の溶媒に於て、アミンを變へる事により生ずる活性化エネルギーの變化及び沃化物を變へることにより生ずる活性化エネルギーの變化は夫々殆んど同程度である。
	沃化メチル	沃化イソプロピル		
$E_{\text{ピリヂン}} - E_{\text{トリエチルアミン}}$	4600	900		
	3900	700		
	トリエチルアミン	ピリヂン		
$E_{\text{沃化イソプロピル}} - E_{\text{沃化メチル}}$	4740	3700		(2) トリエチルアミンからピリヂンに變へた場合には活性化エネルギーが増加する。
	6300	3100		

(3) 沃化メチルから沃化イソプロピルへ變へた場合には活性化エネルギーが増加する。

(4) 沃化イソプロピルに對する二種のアミンの反應よりも沃化メチルに對する反應の方が活性化エネルギーの増加度は大きい。

(5) ピリヂンに對する二種の沃化物の反應よりもトリエチルアミンに對する反應の方が活性化エネルギーの増加度は大きい。

(6) 溶媒に對してはベンゼンよりニトロベンゼンに變へた時にはトリエチルアミン—沃化メチルの反應以外は活性化エネルギーは減少してゐる(第二表)。

第 二 表				更にニトロベンゼンの溶媒で各反應物質を變へた時よりも、ベンゼンの溶媒で反應物質を變へた時の方が活性化エネルギーの變化が大きい。
	沃化メチル	沃化イソプロピル		
$E_{\text{ベンゼン}} - E_{\text{ニトロベンゼン}}$				
トリエチルアミン	0	1100		
ピリヂン	700	1300		

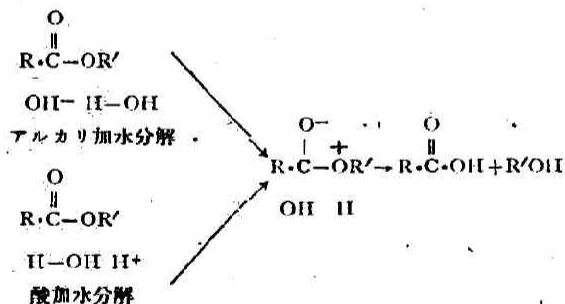
以上の結果を曩の電子變位の理論から考察すると、先づ(3)の現象は接近するアミンを引きつける炭素原子の荷電が沃化メチルよりも沃化イソプロピルの方が少いことに歸因する。(2)の場合ではトリエチルアミンの如き強鹽基はピリヂンの如き弱鹽基より多くの有効電子を有し、従つて大きな負電荷 e_{N} を有する事に歸せらる。(4) 及び (5) に對しては前記結論(Ⅱ)が適用される。即ち沃化メチルは沃化イソプロ

ビルよりも e_B が大きい。それは炭素原子の正電荷が後者に於てはメチル基より流れて来る電子によつて減少するからである。その結果アミンの種類が異なる爲の e_A の変化、従つて又それに起因する反撥エネルギーの変化が活性化エネルギーに影響する程度が沃化メチルの場合の方が大きくなる。又トリエチルアミンは、前述の如く、ピリジンよりも大きな e_A を持つから、沃化物の種類が異なる爲に生ずる e_B の変化の影響、従つて又それに伴ふ反撥エネルギーの変化の影響が、活性化エネルギーの上にピリジンの場合よりもトリエチルアミンの時の方が大きく現れるのである。

溶媒の影響については説明が困難である。溶媒の電媒常数の増加は反撥エネルギーを減少せしめるが、同時に尚結合力を減少せしめると思はれる。更に電媒常数の大なる溶媒は有極性の鹽に溶媒和する傾向があり、その結果此の場合としては生成物を安定化し、前節の理論から云ふと活性化エネルギーを減少せしめる事になる。是等の種々の溶媒の作用は互に相殺する結果、結局大した作用は現れないと考へられるが、最後の溶媒和の影響が最も大きく残る様に思へる。ニトロベンゼンの方がベンゼンよりも活性化エネルギーが小さいと云ふ結果は此の様に説明するのが適當の様である。

III エステルの加水分解

エステル加水分解の場合には Lowry の機構が一般に承認されてゐる。之に依れば、第一の段階として、アルカリ加水分解の場合には OH^- イオンがカルボニル炭素に結合し、酸加水分解の場合には H^+ イオンがエーテル酸素に結合する。第二の段階では兩者の場合とも先に反応したイオンを補ふために水の分子が解離する。そして最後の段階でエステルの結合が切れる。即ち下に示す様な機構である。



此の場合の置換基の影響の實驗例を示すと第四圖の如き結果が得られてゐる。第四圖はパラ置換エステルの酸加水分解に於ける活性化エネルギーを横軸にアルカリ加水分解に於けるものを縦軸に取つたもので、直線關係

$$\Delta E_{\text{酸}} = a \Delta E_{\text{アルカリ}}$$

が存在する事を示してゐる。圖に明ら

かな如く、酸加水分解に於ては活性化エネルギーの値は一般にアルカリの場合より大きいが、置換分の影響は兩者とも同一の方向に現れてゐる。最初に述べた Ingold 等の分類によれば、第四圖の結果は酸加水分解の場合も、アルカリ加水分解の場合も B クラスに屬する反應であるが、斯かる結果を吾々の電子變位の立場から考察すればどうなるか。

先づ舊の Lowry の機構から考へると、アルカリ加水分解の場合 OH^- イオンは置換分の影響の最も大なるカルボニル炭素を襲ひ、水分子が置換分の影響の少ない酸素につく。酸加水分解では荷電されぬ水分子がカルボニル炭素を襲ふ譯である。實驗的に求められた活性化エネルギーが兩者の場合各々異なる處から考へると、反撥エネルギーが主として活性化エネルギーを支配してゐること、イオンの反撥若しくは牽引は水分子の反撥又は牽引よりも遙かに大なること、並に置換分の影響は反應中心と置換の位置との距離が大きい程少なくなること

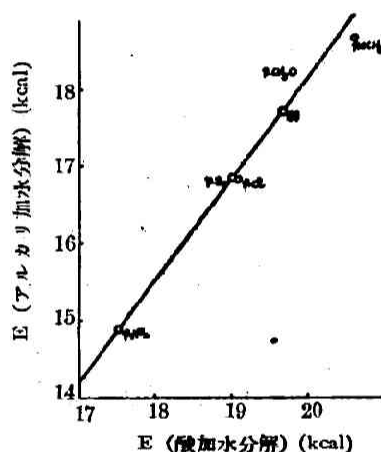
等が考へられる。第三表は上圖に於ける R にニトロ基の様な電子を牽き附ける基が存在する場合に豫想される活性化エネルギーの變化を示す。

第三表

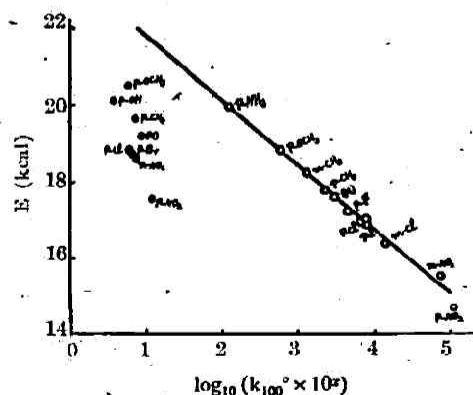
豫想する可き活性化エネルギーの變化

	アルカリ加水分解	酸加水分解
カルボニル炭素に		
(1) OH ⁻ イオンが接近する時	—	なし
(2) 水分子の OH が接近する時	なし	—
エーテル酸素に		
(3) H ⁺ イオンが接近する時	なし	+
(4) 水分子の H が接近する時	+	なし

差引勘定すると斯かる置換に依る活性化エネルギーの低下は結局酸加水分解の場合よりもアルカリ加水分解の時の方が大きくなる。のみならず(2)が(3)を償却する結果酸加水分解に於てもアルカリ加水分解が受ける置換分の影響と同じ方向の影響が現れるのである。



第四圖



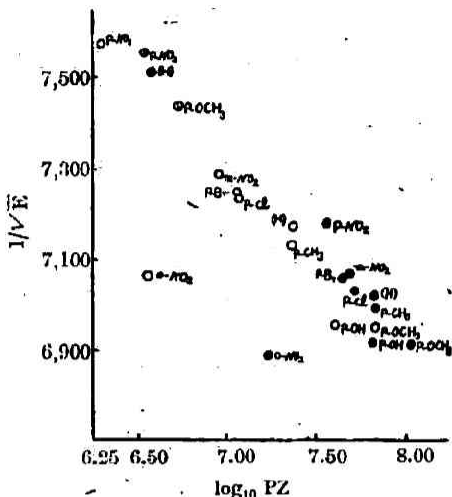
● Acid hydrolysis of Ethylbenzoate in 55% alcohol. $x=5$
○ Alkaline hydrolysis of Ethylbenzoate in 85% alcohol. $x=4$

第五圖

次に溶媒の影響はどうかと云ふと、酸加水分解の場合には溶媒としてアルコール水を用ひる時とアセトン水を用ひる時とは後者の方が活性化エネルギーが増加する。しかしアルカリ加水分解の場合には此の反対となる。又置換分の影響は何れの場合もアルコール水の場合が大きい。是等の事は溶媒分子によるポテンシャルの場が兩反應物質の間の反撥エネルギーと結合エネルギーとに影響を及ぼす結果であらうと考へられる。しかし目下の溶液に関する知識では是等の相違を之以上詳しく説明することはむづかしい。

次に少しく PZ と E との關係を述べることにする。第五圖は $\log k_{100}$ を横軸に E を縦軸にしてアルコールと水との混合溶媒で行つたメタ及びパラベンジイソクエステルの酸及びアルカリ加水分解の結果を示したものである。アルカリ加水分解で k の變化は E のみの變化に依ることは一定の PZ に相當した $-2.303RT$ なる傾斜を有する直線上に點が皆乗ると云ふ事實で示される。酸加水分解の場合は相當急な直線の周圍に各點が集合する。之は PZ が E の増加と共に増加するを示す。又第六圖は $\log_{10} PZ$ と $1/\sqrt{E}$ との關係を示すものである。この型の函数的關係は反應に要する平均時間が衝突の平均繼續時間よりも大きい事を假定する事によつて統計的な見地から説明し得る。(Fairclough, Hinshelwood¹⁰) この時間的條件は反應の機構と共に變化するの

* — は活性化エネルギーの比較的僅かな低下を示し、— — は大なる低下を示す。+ は増加を意味する。



- Ethylbenzoate in Acetone-Water.
○ Ethylbenzoate in Alcohol-Water.
⊙ Methylbenzoate in Methylalcohol-Water.

第 六 圖

であるから、PZ が E と共に増加すると云ふことも時としては起り又時としては起らないのである。一般に PZ が變化し得る廣い範圍を考へるなれば、溶媒が同一なれば酸加水分解でもアルカリ加水分解でも PZ は本質的に變らないと云ふ事が出来る(第四表参照)。そしてこの事は酸アルカリ兩加水

第 四 表

	log ₁₀ PZ の平均値	
	アルカリ加水分解	酸加水分解
ベンジルアセテート	7.890	7.402
エチルベンゾエート	8.205	7.739
メチルベンゾエート	8.640	—
フェニルアセテート	8.051	7.938

分解が相似の反應機構で爲されると云ふ Lowry の機構をよく裏書きしてゐる。

さてエステルの加水分解に於て置換分が如何に影響を及ぼすかに就て、次にもう少し詳しく述べる。

IV エステルの加水分解に於ける置換分の影響の傳達

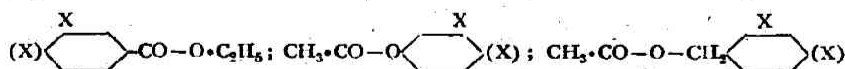
置換分の及ぼす影響の中で最も重要なものとして先づ活性化エネルギーの變化に對する影響が挙げられねばならぬ(第 I 節参照)。Arrhenius の式中の PZ も時には E と共に小範圍で變る場合もあるが、その場合は大抵 E と或る函數的の關係を有するものである(第六圖参照)。

さて同じ置換分でも反應が異なれば又異なつた影響を與へるものであつて、1なる反應に於て置換分によつてなされた變化を ΔE_1 とし、2なる反應に於て同じ置換分により ΔE_2 なる變化を生じたとすれば、次の如き關係が一般に認められる。

$$\Delta E_1 = a \Delta E_2$$

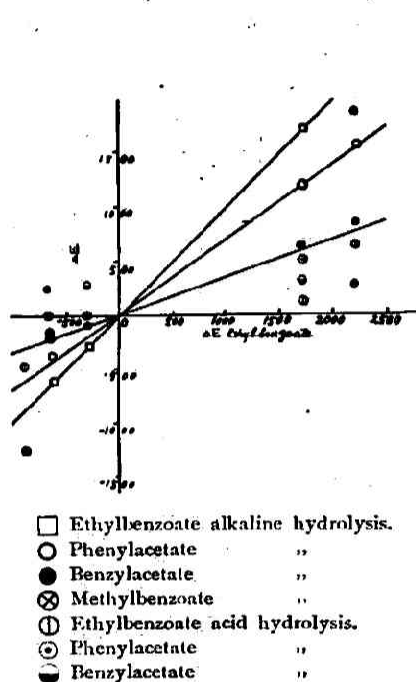
此處に a は 1, 2 の反應に於ては他の置換分に對しても大體同一な恒數を示すものである。故に便宜上之を分子の反應中心に及ぼす置換分の傳達係數 (Transmission Coefficient) と呼ぶ。之は該分子の構造にもよるものであつて有機化合物の反應性に於ける電子變位説の物理的考察に大いに重要なものである。

吾々はアセトンの稀薄水溶液を溶媒とせる次の三種のエステルの酸及アルカリ加水分解に於て、エステルがメタ、パラの位置に種々の電子反撥基並に電子吸引基を有する場合の傳達係數を比較した。

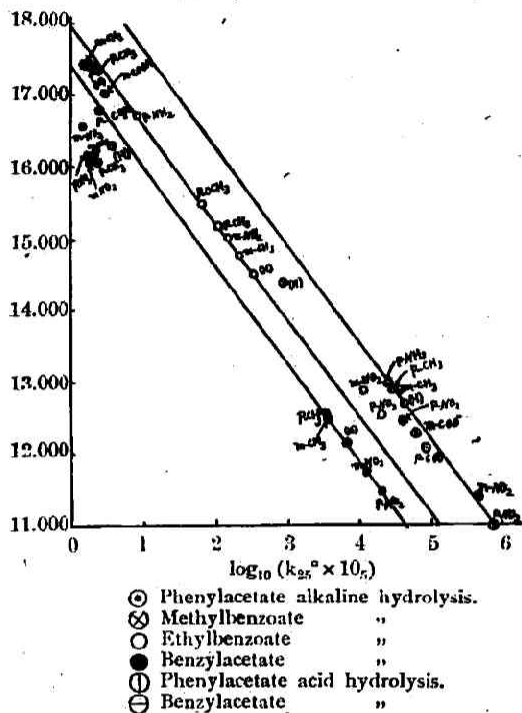


更に又電子變位の立場から見て興味がある問題は二つの與へられた置換分が各種の反應に於て與へる ΔE の變化の比即ち $\Delta E_1^a / \Delta E_1^b$, $\Delta E_1^a / \Delta E_2^b$ …… がどこまで一定であるか、又若し一定であれば各種反應に於けるその値の平均値とか、殊にメタ及びパラの位置に於ける置換分の影響の比がどこまで置換分そのものの性質に依るものであるかと云ふことであつて、是に就いても實驗的の吟味を行つた。

先づエチルベンゾエートに対する $\Delta E = E_H - E_X$ を横軸に取り上記三種のエステルに対する ΔE を縦軸に取つて図示すれば第七圖の如くなる。 E_H は置換されないエステルの活性化



第七圖



第八圖

エネルギー E_X は置換分を有するものゝ活性化エネルギーを表はす。直線の傾斜はエチルベンゾエート系の反応を単位にした各種の系の反応に於ける傳達係数を表はしてゐる。

$\log k$ と E との關係を表はす第八圖に於ては、アルカリ加水分解の場合は上記エステルの三つの反應に對して各點が直線上にあり、傾斜は $-2.303RT$ である。之は前述の如く PZ が殆んど一定で置換分は E のみにその影響を現はしてゐる事を意味する。酸加水分解の場合では、フェニルアセテートやベンジルアセテートは變化が餘り小さいので定まつた結論を得ることが出来ないのに反して、唯ベンゾイツクエステルのみは PZ と E との間にはつくりした關係がある(第六圖参照)。

第七圖に示す如く反應中心に及ぼす置換分の影響に對する傳達の係数はベンゾイツクエステルのアルカリ加水分解が一番大きくその他の場合は次の様な順位になる。

ベンゾイツクエステル(アルカリ) > フェニルアセテート(アルカリ) > ベンジルアセテート(アルカリ) > ベンゾイツクエステル(酸) > フェニルアセテート(酸), ベンジルアセテート(酸)
最後のフェニルアセテート、ベンジルアセテートの酸加水分解の場合ははつきりと定まらないのであるが、唯傳達係数が非常に小さいことは確かである。メチルベンゾエートの場合には二點しか得られぬがその傳達係数はエチルベンゾエートの場合と殆んど同値である。

今以上の結果を電子變位の理論及び Lowry の機構から考へてみよう。先づベンゾイツクエステルのアルカリ加水分解の傳達係数が最も大きいことは容易に説明出来る。即ち此の場合には置換分が反應物質の接近に影響を及ぼし、アルカリ加水分解の場合には OH^- イオンが置換

分に最も近いカルボニル炭素に接近する。次に大きな傳達係数を持つフェニルアセテートの場合は置換分に最も近いものはエーテル酸素であり之は水分子から H^+ イオンを得るのである。この過程は OH^- が炭素に近づく事を助ける様な電子的の影響によつて逆に妨げられる。故にベンゾイツクエステルの加水分解を促進せしめる様な置換基はエーテル酸素に於ては、弱い荷電でエーテル酸素に接近する水分子に對して反對の効果を及ぼし、カルボニル炭素に於ては強い荷電で接近する OH^- イオンを更に牽きつけて反應を有利ならしめる。そこでフェニルアセテートの場合には、エーテル酸素が置換分の影響をカルボニル炭素に迄よく傳達して、全體としては結局カルボニル炭素に於ける影響が勝つのか或は又エーテル酸素が置換分に近いたため此處にカルボニル炭素と反對の作用が大きく現れるか、何れかと云ふ問題が起るが、今ベンゾイツクエステルとフェニルアセテートとを比較して得た α は 0.71 である。之から見ると、酸素がよき導體であつて、置換分の電子的影響がエーテル酸素を通じてカルボニル炭素に非常に強く傳達するか、或は又エーテル酸素に於ける反對の作用が極めて微弱なものであると考へられる。

酸加水分解の場合は説明が少し六つかしい。最大の荷電を有するものは此の場合水素イオンである。 OH^- が炭素に接近することを促がす様な置換分は H^+ イオンがエーテル酸素に近づくことを妨げるに違ひない。而してフェニル又はベンジルアセテートの場合にはエーテル酸素は置換分に最も近いのみならず、最大有効荷電を有する水素イオンの近付くべき反應中心である。故にアルカリ加水分解に於ける置換分の影響と反對の影響が豫想される。處が實際はこの影響は大變少い。之はエーテル酸素、カルボニル炭素と云ふ二つの反應中心に於ける反對の作用が大體相殺してゐるためである。その結果置換の効果の方向は時としてはアルカリ加水分解の場合と同方向であり、又時には反對である。又場合によつては活性化エネルギーや反應速度に僅かながら正又は負の變化が現れる。併しこの効果の不規則性はその程度が小さいので大した重要性がない。それよりも注目すべきことはアルカリ加水分解から酸加水分解に移る時置換分に最も近い反應中心を襲ふ反應物質の荷電の符號が反對になるにも拘らず、得られた結果の上には此の逆効果が著しく現れてゐない事である。此のことはカルボニル炭素に於ける電子變位の影響が、之を襲ふ反應物質が強くとも又弱くとも何れにせよいつもエーテル酸素に於ける同様の影響より大きいことを示してゐる。しかし反對の効果もあるのであつて、それは α が零に近い値もあると云ふことが明らかに物語つてゐる。

次に他の種々の置換分の影響について云ふと、第五表に示す如く三種のエステルに就ては殆んど一定である。但し之はアルカリ加水分解の場合であつて、酸加水分解の場合は小さいので比較が出来ない。第五表に示す値は $\Delta E_X/\Delta E_{F-NO_2}$ の値である。

第 五 表

	NO_2		CH_3		NH_2		OCH_3	COO^-	
	m	p	m	p	m	p		m	p
エチルベンゾエート	0.81	1.00	-0.14	-0.28	-0.19	-0.99	-0.37	—	—
メチルベンゾエート	—	1.00	—	—	—	—	-0.67	—	—
フェニルアセテート	0.80	1.00	-0.20	-0.22	—	-0.25	—	0.31	0.35
ベンジルアセテート	0.79	1.00	-0.12	-0.19	—	—	—	—	—
平 均	0.80	1.00	-0.15	-0.23	-0.19	—	-0.52	0.31	0.35

第五表には種々の置換分の効果について電子變位説によつて豫想し得る様な結果が現れてゐる。但しこの表中 COO^- は解離しないカルボキシル基の様な電子吸引基の性質を現はしてゐる。勿論電子を引きつける能力はイオンになることによつて減少するが、その程度を判断し得る如き比較の根拠はない。併し解離しないカルボキシル基と全々反對の作用はない。解離したカルボキシル基と他の置換基との電子的効果の比較を更に研究すれば面白いと思はれる。

斯く各種の置換分の活性化エネルギーに對する影響を考へる時實驗の結果は大體吾人が電子變位的考察から期待し得る結論と一致するのである。

文 獻

- 1) Hamilton and Robinson, *J. Chem. Soc.*, 109, 1029 (1916); Robinson, *ibid.*, 1038; Robinson and Robinson, *ibid.*, 2204 (1926); Kermack and Robinson, *ibid.*, 121, 433 (1922); Robinson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 44, 456, 563 (1925); Allan, Oxford, Robinson and Smith, *J. Chem. Soc.*, 402 (1926); Robinson, "Outline of an Electrochemical Theory of the Course of Organic Reaction" (1932).
- 2) Ingold and Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1310 (1926); Ingold, *Chem. Rev.*, 15, 225 (1934).
- 3) Sutton, *Proc. Roy. Soc.*, [A], 133, 668 (1931).
- 4) Ingold and Rosenthal, *J. Chem. Soc.*, 1217 (1928).
- 5) Oxford and Robinson, *ibid.*, 384 (1926).
- 6) Bradfield and Jones, *ibid.*, 1006, 3073 (1928); 2903, 2907 (1931).
- 7) Williams and Hinshelwood, *ibid.*, (1934), 1079.
- 8) Ingold and Nathan, *ibid.*, (1936) 222; Evans, Gordon and Watson, *ibid.*, (1937), 1430; Newling and Hinshelwood, *ibid.*, (1936), 1357.
- 9) Nixon and Branch, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 492 (1936).
- 10) Heutel and Daessel, *Z. Physik. Chem.* [B], 29, 178 (1935).
- 11) Branch and Nixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2499 (1936).
- 12) Burkhardt, Horrex and Jenkins, *J. Chem. Soc.*, (1936), 1649.
- 13) Earns, Morgan and Watson, *ibid.*, (1935), 17.
- 14) Eyring und Polanyi, *Z. Physik. Chem.* [B] 12.
- 15) Winkler and Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, (1935), 1147.
- 16) Fairclough and Hinshelwood, *ibid.*, (1937), 538.