

紹 介

有機反応と遊離基 (其の一)

仲 田 幸 男*

遊離基の検出定量法

有機分解反応の研究法

有機素子反応の研究

- ①. Rice-Herzfeld 連鎖反応説の不確性
- ②. Least Motion の Principle から見たる
遊離基の反応性に就いて。
 - (イ) 遊離基と露出正原子の反応
 - (ロ) 遊離基と露出負原子群との反応
 - (ハ) 遊離基と遮蔽負原子群の反応
 - (ニ) 遊離基と不飽和化合物の反応
 - (ホ) 小有機分子の分解

(一) 鉄状化合物 (Chelate) の分解

③. 遊離基の反応

- (イ) CH_3 と Deuterium, Ethane, Neopentane, Butane 及 Isobutane との反応
- (ロ) CH_3 と Benzene, Toluene, Diphenylmethane, Propylene の反応
- (ハ) CH_3 と Methyl ether 及 Propylamine との反応
- (ニ) アルキール基によるエチレンとプロピレンの重合

有機反応の研究は古くから行はれてゐたが、主として有機化学及び應用工業化学上の興味からであつて、化学動力學的に研究せられる様になつたのは、近々十年程以前からである。此の間非常な進歩を遂げ一两年前よりは一般物理化学、殊に量子力學的考察や計算が行はれるに到つた。

有機物が分解又は燃焼をする時、微量ではあるが、遊離基が此の反応の途中に生成する事が多くの實驗に依つて認められたが、¹⁾ 此の遊離基は甚だ反応性に富んでおり(二分子間の反応に較べて分子と遊離基間の反応速度は $10^6 \sim 10^8$ 倍速い)、反応に何等か重要な役割を演ずるであらう事が想像せられるが、現今此の役割に就いては未だ定説がない。遊離基の役割を決定する事が有機反応の機構決定に最も重要であるから、多くの研究が行はれつゝあるが、今此れを紹介する。

遊離基の検出定量法

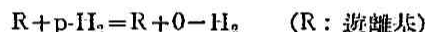
有機反応の途中に微量 (10^{-11} mols/l) に生成する遊離基の定性法として最も良い方法は、遊離基が特殊金属と容易に反応して、揮發性の化合物を作る事を利用した Paneth-Hofelitz²⁾ の金属鏡膜反応による遊離基の化学的捕獲法である。反応管に近接した瓦斯の出口に I, Bi, Cd, Zn, Pb, Hg, Te, 等の薄い鏡膜を作つておき、反応管を通じて、被檢ガスを低壓高速度 ($\frac{1}{10}$ mmHg, $\frac{100\text{cm}}{\text{sec}}$) で此の上を流すと、生成した遊離基は鏡膜によつて捕獲せられるから、反応後此の鏡膜の化合物を微量分析に附する事によつて、遊離基の種類を確定する事が出来る。F. O. Rice³⁾ は此の方法によつて飽和炭化水素、アルデハイド、ケトン、エーテル、アミン等多くの有機氣體蒸氣の熱分解から、遊離基の存在を確定して、有名な遊離基連鎖反応

* 九州帝國大學理學部化学教室

説⁹⁾を提出したのである。Belchetz-Rideal⁵⁾はRiceの方法を改良して、更に短生命の遊離基の検出の装置を作つた。其の他 Leighton & Mortensen⁶⁾は捕獲用金属としてPbを用ふるかほりに、Ra-D (Radio Lead)を用ひ、放射能を測定して、遊離基の検出をなす極めて鋭敏なる方法を考案した。又他に一二工夫改造した方法がある。⁷⁾此等の方法の缺點は遊離基を反應相外へ除去する爲め反應を中斷する。且つ定量が出来ない。又普通の熱分解より200°C~300°C高温で實驗を行はねばならない缺點がある。然し最も確かに遊離基の種類を決定する事が出来る。CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂等⁸⁾は此の方法によつて発見せられたのである。

第二の方法は分光方法⁹⁾であつて、此れであると、反應を中斷せずに帶スペクトルを検する事によつて定性をなし得るが、遊離基の帶スペクトルが理論的に計算し得なければならぬから、一般には二原子からなる遊離基に限られる。CH, C₂等の遊離基が此の方法で発見せられた。

次のは磁氣的方法であつて、遊離基は皆て磁氣能率をもつ事¹⁰⁾から直接磁氣測定を行ふ事が考へられる。此れは最近有機化學に於ける新研究法として重要視せられるに至つたが、¹¹⁾化學反應の中途に生成する遊離基は短生命微量¹²⁾の爲め此の方法による事は望まれない。然し此の代り磁氣物質の作用によつて反應が起るパラ水素の轉移反應を利用する事が出来る。此れはW. West¹³⁾が光分解の途中

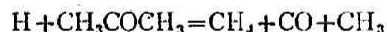


に生成する遊離基の検出に用ゐてゐる。此の方法では水素原子によるp-H₂の轉移反應が、遊離基によるより10⁶倍早く進行する爲め、H₂の生成を伴はない反應でなければならない。且つCH₄が生成すると、p-H₂濃度分析の際、液體水素を使用しなければならないから、實用性を減ずる。W. Westは此の方法によつてCH₃I, CH₃COCH₃の光分解から遊離基の生成を認めたと、*Propionylaldehyde*の分解には認めなかつた。

次の方法は間接法ではあるが、唯一のよい定量法¹⁴⁾である。遊離基は水素分子と容易に反應して、水素原子を出すが、例へばアセトンの分解によつてCH₃を生ずる場合、次の式によつて、生成した



Hは再び元のアセトンと反應して、CH₃を出すから、

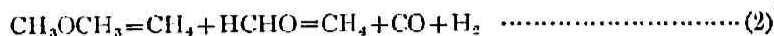
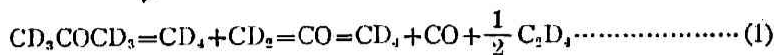


CH₃とHの間に一定の平衡關係が成立する。此の時のH濃度を決定すれば間接に遊離基の濃度を知る事が出来る。H濃度の決定にはp-H₂の轉移反應を利用する。



此れはパラ水素を化學反應機構決定に利用した進歩した貴重な方法であるが、遊離基連鎖反應説に重要な役割を演じてゐる。被檢反應の進行中、反應を中絶せずして、極微量の中間生成物である遊離基の定量をなし得る優秀な方法である。

最後にもう一つ、重水素の交換反應を利用した方法がある。Steacie & Alexander¹⁵⁾がCH₃OCH₃の分解に於いて遊離基が生成するかを調べた方法である。被檢のCH₃OCH₃にCD₃COCD₃を混合して、同時に分解を行はしめる。次の式に従つて各々は分解する。



若し CH_3OCH_3 が分解する時、即ち $HCHO$ が CO と H_2 になる途中、 $HCHO = H + CHO$ となり、遊離基が生成するものとすれば、此の H は容易に CD_3COCD_3 と反応す



る筈であり、此の反応によつて HD が生成する。若し遊離基が全く出来なければ (1), (2) 式に従つて分解して生成物中の H_2 は全く軽い筈である。遊離基が生成すれば、(3) 式によつて、 HD が生成され、生成物中の水素は重くなる筈である。反応生成物中水素以外の物を液體水素で凝縮除去し、残つた水素を重水素分析法によつて、 D 含量を測つて見れば、遊離基の存否を知る事が出来る。Stacie 等の此の實驗結果は水素は全く軽く、 CH_3OCH_3 の分解に遊離基の生成を伴はない事になつた。

以上遊離基の検出定量法を要約、表にすれば次の如くである。

遊離基の検出定量法	
金屬鏡膜反応による化学的捕獲	
a) Paneth-Hofeditz 法	$CH_3I, Bi(C_2H_5)_2$
b) Belchetz-Rideal 法	$\{Tl(CH_2)\}_n$
分光方法	
磁氣方法	
a) 直接磁氣測定法	
b) 常磁性體による $p-H_2$ 轉移反應法	
$P-H_2 + H$ 反應による間接定量法	
重水素化合物使用法	

有機分解反應の研究法

有機反應は問題の複雑性の爲め、あらゆる方面あらゆる角度から研究せられてゐる。

先づ第一に、最も普通の方法として熱分解法である。觸媒を使用せざる均一系分解、並びに均一及び不均一系の觸媒を使用した分解の研究が極めて多數に行はれた。然し此種分解の研究のみにては有機反應の機構決定に最も重要な反應の初期に起る種々の素子反應の研究が困難である。これには次に述べる光分解、水素原子との反應、遊離基を含む反應の研究が重要である。

光分解法に於いては、アルコール、ケトン、アルデハイド、エーテル¹⁰⁾等は普通の短波長光の吸収によつて分解をするが、飽和炭化水素はシューマン領域の光でないと分解しないから、實驗上多くの研究者を困らしてゐる。これには水銀光増感反應¹¹⁾を利用する事が便利である。 Hg の 3P_1 の状態は 112 kcal のエネルギーを持つから、殆んど總ての有機物は分解する(有機物は 40~80 kcal で分解する)。 Hg^* のかわり Cd^* を使用する事も最近行はれた。¹²⁾ Cd^* は 88 kcal である。更に此の方法に可能性のあるのは Zn^* (92 kcal) と Na^* であるが、 Na の D 線は 47 kcal のエネルギーしか持たず、多くの有機物は分解しない。水銀光増感反應は應用性の廣い方法であるが、結果の理論的説明は困難な事がある。

次に H を含む反應である。¹³⁾ 量子力學的計算も比較的容易に行ひ得る極めて重要な研究である。¹⁴⁾ 水素原子は三つの方法によつて作り得る。其の一つは Wood の水素放電管法で、壓力 10^{-1} mmHg 位の水素原子を作る事が出来る。第二は水銀共鳴線の照射による水素原子

の製法で、此れであると原子濃度は低く、壓力で 10^{-5} mmHg 位である。然し應用性の廣いのは水銀共鳴線法である。最後には Ni 觸媒による H_2 の解離吸着による H の製法である。此れは勿論不均一系反應となる。

最後に遊離基を含む反應に就いて述べる。²¹⁾ 此れも素子反應の研究に極めて重要であつて、遊離基は $(CH_3)_2Hg$,²²⁾ $(CH_3)_2N_2$ ²³⁾ 等の光又は熱分解に依つて製し得る。 $RCl_2 + Na \rightarrow NaCl + R\cdot$ ²⁴⁾ (R は遊離基) の反應を利用して、Hartel-Polanyi の diffusion flame 法によつても製し得る。

實驗條件に可なりの制限を受けるけれども、水素原子を含む反應や遊離基を含む反應の研究は、有機反應の機構を知る上に於いて、極めて重要なのである。

尙上述以外に電氣火花、電氣放電の作用や、陰極線²⁵⁾、 α -粒子による分解²⁶⁾、超音波による高分子化合物の分裂²⁷⁾の研究も行はれてゐるが、未だ物理化學論議の域に迄到達しない。

有機分解反應の研究法	
熱分解(接觸及び非接觸)	
光分解	
a) 例	$C_2H_5OH + h\nu \rightarrow C_2H_5O + H$
b) 例	$CH_4 + Hg^*(Cd^*, Zn^*) \rightarrow CH_3 + H$
水素原子を含む反應	
a) Wood の水素放電管	例 $H + C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$
b)	$H_2 + Hg^* \rightarrow HgH + H$
c)	Ni による H_2 の解離吸着
遊離基を含む反應	
a)	$(CH_3)_2Hg, (CH_3)_2N_2$ の光及熱分解
b)	$RCl_2 + Na \rightarrow NaCl + R\cdot$ (diffusion flame 法)
	例 $RH + CH_3 = CH_4 + R$
電氣放電、電氣火花、陰極線の作用	
α -粒子の作用	
超音波の作用	

有機素子反應の研究

§1. Rice-Herzfeld 連鎖反應説の不確性

有機反應の機構を研究する上に於いて、現今最も重要な疑問は、其の分子が分解する際に、唯簡単に直接個々の分子に分解するか、又途中に遊離基の生成を経て或る種の遊離基連鎖反應説に依つて、分解するか、或は、又以上兩者が適當の比を以つて同時に進行するものかと云ふ疑問である。今日迄に研究せられたる所を綜合するに、上記第三の場合が最も妥當の如く、反應の種類により、或る場合は遊離基連鎖反應が優勢であり、又或る場合は直接分子分解が優勢であり、一つの反應に兩者が混合する物と見られるが、現今の處確言は困難である。此の方面に於いて研究の初期に於いて最も大きい役割を演じたのは Rice-Herzfeld の遊離基連鎖反應説²⁸⁾である。最初の形に於ける此の説は既に古く、此所で詳細紹介する必要はないが、

今簡単に式に示すと, 次の如くである.



M は分子, R は遊離基, E は活性化熱を示す. 先づ M₁ の C-C が切れ, 2つの遊離基 R₁ となり, R₁ は未分解の M₁ と反応して, 其れから H を取り, R₁H 分子となり, 第2の遊離基 R₂ を出す. R₂ は次に分解をして, M₂ と R₁ となり, (2)(3)兩反應で連鎖反應となり, (4)により連鎖は切れる. 此の際 R₁ は一般に R₂ より炭素数少なく, 構造が簡單である (R₁ は大概 CH₃ 基也). (4)の反應によつて連鎖が終るのが最も普通なれども, (5)の



場合も考へられる. 此れは R₂ は R₁ より大きく, 大きい遊離基は一般に不安定であるから, (5)は稀れである. 然し複雑な構造の遊離基も量子力學共鳴効果のある時や, 化學構造の特殊性から安定化される場合があるから, 此の場合は (5)によつて連鎖が終ると考へてよい. (後述する CH₃ 基によるプロピレンの重合に於ける Allyl 基-CH₂-CH=CH₂ が此れである)



更に考へられる(6)の場合も R₂ が安定化され得る場合は起る事がある.

此の連鎖反應説の最大の成功は反應生成物の種類, 及び其の生成分量比の豫言であつて(上例では R₁H, M₂ 及び少量の R₁R₁, R₁R₂, R₂R₂). 此れが多く有機化合物の分解反應の實例に於いて實驗結果と良き一致を示したのである. F. O. Rice は更に(1)-(4)の個々の反應に適宜推定の活性化熱を用ひ(當時かかる素子反應の研究はなく, 實驗値はあまり知られてゐなかつた), 個々の反應の速度式を立て, 定常状態の普通の取扱ひから, 全反應の速度式を作り, 活性化熱を求め此れが實驗事實とよく合ふ事を示した. 一この實例を示すと次の如くである.

アセトアルデハイドの熱分解は Rice-Herzfeld²⁹⁾ によれば,

	R	E'	
CH ₃ CHO ⇌ CH ₃ + HCO	70	8(1)
HCO ⇌ CO + H		(2)
H + CH ₃ CHO ⇌ H ₂ + CH ₃ CO		(3)
CH ₃ CO ⇌ CH ₃ + CO	10	(4)
{ CH ₃ + CH ₃ CHO ⇌ CH ₄ + CH ₃ CO	15	(5)
2CH ₃ ⇌ C ₂ H ₆	8	(6)
CH ₃ + CH ₃ CO ⇌ CH ₃ COCH ₃	8	(7)
2CH ₃ CO ⇌ CH ₃ COCOCH ₃	8	45(8)

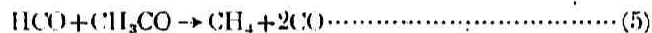
$$\frac{-d(\text{CH}_3\text{CHO})}{dt} = 2k_1(\text{CH}_3\text{CHO}) + k_5 \sqrt{\frac{k_1 k_8}{k_2 k_6}} (\text{CH}_3\text{CHO})^{3/2}$$

然して, 全反應の活性化熱として 46 kcal を得て, 實

$$1/2 (E_1 - E_6 + E_5) = 46$$

驗値の 45.5 kcal と良く一致を示した。

此の反応は多くの人々²⁹⁾によつて研究せられたが、實驗結果は連鎖反應に對し肯定と否定の場合があるが、最近 H. A. Taylor & Burton²⁹⁾ は光化學證據から此の熱分解が簡單なる安定分子への分解でなく遊離基連鎖反應にて進む新しい證據を提出した(後に詳述す)。連鎖反應が假りに事實とするも、Rice の上記の一連の反應式に疑問が起つた。更に Patat & Sachsse³⁰⁾ は p-H₂ 法に依つて CH₃ の濃度を測定したる所 Rice の連鎖が要求する値より甚だ少さい値を得た。此等の事實を挿入すれば、Rice の上記の機構は最早實驗事實とは合はなくなる。Rice の前述の連鎖に於いては CH₃ と CH₃CO を連鎖運搬者としてとり、連鎖終止反應として CH₃ の二分子再結合反應をとつたが、其の後 Allen & Sickman, Leighton & Blacet, Spence & Wild 及び Burton, Taylor & Davis²⁹⁾ 等の研究によれば、此等の點に多分の疑問が起り、アセチル基 CH₃CO より更に幾分より安定なる HCO が導入せられ、連鎖終止反應として次の場合が考へられた。



CH₃CO 基は 60°C で既に不安定であるが、HCO は 100°C で尙安定である(然し更に少し高温にては分解するものと思はれるが)。其の結果、溫度が比較的高い時は(2)は(1)に較べて重要ではなくなり、又(3)、(4)、(5)は無視する事が出来る。此の見地から、連鎖終止機構は反應の起る溫度によつて異なる事が考へられる。著者の一人の連鎖の長さの計算によれば、光化學反應とアゾメタンによる誘發連鎖反應の場合を比較すると、後者の方が連鎖の長さが遙かに長い事が解つた(誘發反應 1.84 × 10¹²; 光化學反應 8.44 · 10¹²)。又兩者に於いて終止反應の機構は異なり、光化學及熱分解に於いては、上述(1)が終止反應であり、誘發反應の場合は(3)を終止反應と考へるのが適當であると、Burton, Taylor & Davis は結論してゐる。何れの場合に於いても、此等の人々の間では Rice の CH₃ の再結合による連鎖終止反應を否定してゐる。又 Barton²⁹⁾ は解離前状態スペクトルの朦朧領域の始まりから、アセトアルデハイド分子に於ける C-C 結合の強さとして、93.1 kcal を得て、前述の Rice の連鎖式に於ける(1)式の活性化熱 70 kcal の値を修正せんとし、又此れが爲め連鎖運搬者として CH₂CHO なる遊離基を立てたが、後に著者自ら、解離前状態スペクトルの假定による結合エネルギーの計算が何時も正しくはなく、朦朧領域の始まりが、C-C 結合の強さに相當せざる事がある事を知り、93.1 kcal を取消し、Grahame³⁰⁾ の計算値 75 kcal を承認し、Rice の當初の推定値 70 kcal は依然ほぼ正しい事を認めた。他方、連鎖運搬者として CH₂CHO を假定する機構は Elbe³⁰⁾によつて不合理なる事が指摘せられ、Burton も又此れを認めた。

以上の如く、アセトアルデハイドの分解に於ける連鎖反應説は未だ不確定である。

次にエタン分子の熱分解³⁰⁾の Rice の機構は次の如くであつて、個々の反應の活性化熱は(1)を除いて他は全部 Rice の推定値に過ぎない。

	E	E'
$C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3$	80	8.....(1)
$CH_3 + C_2H_6 \rightleftharpoons CH_4 + CH_3CH_2$	20	20.....(2)
$CH_3CH_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	49	10.....(3)
$H + C_2H_6 \rightleftharpoons H_2 + CH_3CH_2$	17	25.....(4)
$H + H \rightleftharpoons H_2$	三重衝突	100.....(5)
$H + CH_3CH_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	小	60..... (6a)
$H + CH_3CH_2 \rightleftharpoons C_2H_6$	小	90..... (6β)
$H + CH_3 \rightleftharpoons CH_4$	小	90.....(7)
$CH_3 + CH_3CH_2 \rightleftharpoons C_2H_6$	8	80.....(8)
$2CH_3CH_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$	8	80.....(9)

E' は逆反応の活性化熱を示す.

$$\frac{d(C_2H_6)}{dt} = -k(C_2H_6) : \log k = \frac{1}{2} \log \frac{k_1 k_3 k_4}{2k_6} = 13.7 - \frac{73,000}{2.3RT}$$

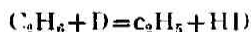
Marck & McClure's 実験値

$$\log k = 15.12 - \frac{73,200}{2.3RT}$$

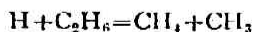
$$\text{連鎖の長さ } 2e^{(80-17-100)/2RT} \sim 100$$

上記の連鎖反応は當時甚だ良く実験事実と合つたのであるが、其の後物理化学的研究法の進歩につれ、新測定値の出現によつて、Rice の機構は意外な難問に出つた。

先づ Steacie & Phillips³⁷⁾ は次の反応の活性化熱として 6.3 kcal の実験値を得たが、Rice の機構に於ける(4)



式も大體此れと同一の活性化熱を必要とする事は明かであるが、(4) に対し Rice は 17 kcal を與へたのは誤りである。Patal & Sachsse は CH_3 基の濃度を測定し(前述の p-H₂ 法による)、 10^{-11} mols/l の値を得、Rice の連鎖が要求する 10^{-8} mols/l と約 1000 倍の相異ある事から、連鎖機構の不合理を指摘した。然れども Steacie も指摘せる如く、(4) に対し 6.3 kcal の活性化熱を用ゐ、Sachsse が発見したる、エタン分解中に存する CH_3 基の濃度 10^{-11} を用ゐると、Rice の機構は實測の反應速度とよく合ふ様になる。然れども(4)を 6.3 kcal とすると、(8)、(9)式も無視し得ない事になり、更に Trenner, Morikawa & Taylor³⁸⁾ が発見したる次の反應も活性化熱が 7.3 kcal であるから、此の反應も此の機構中に加へる必要を生ずる。



かくなれば、全體の反應速度は一次式とならず、又全機構の變更を餘儀なくされる譯けである。E. W. R. Steacie 等は此れを以つて一時連鎖反應機構を全く否定し去らうとしたが、Hobbs & Hinshelwood³⁹⁾ のエタン分解に關する抑制の實驗から、少くとも反應の大部分が連鎖反應である事實と、Küchler & Theile⁴⁰⁾ の連鎖反應機構の一部修正機構とから、Rice & Herzfeld⁴¹⁾ は依然自己の説は一部變更する事に依つて、事實と良く合ふ事を示さんとしてゐ

る。上述の二例に就いても解る如く、連鎖反応説は未だ定説には達せず、従つて又遊離基が如何なる役割を演じおれるかも不確かである。

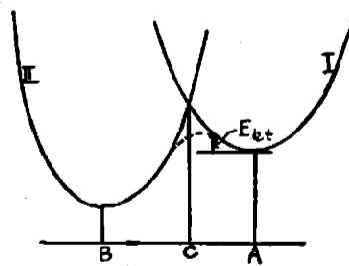
§2. Least Motion の Principle から見たる遊離基の反応性に就いて

そこで、F. O. Rice と E. Teller²²⁾ は "Least motion" の原理と呼ぶ或る状態から遊離基の各種有機物に対する反応性を論じ、以つて連鎖機構中に含まれる個々の素子反応を考察してゐる。以下詳細に此れを説明する。

舊の位置から新しい位置に原子をもたらすに必要な活性化熱は、出来るだけ小さい事が望ましい。一般に此れは舊の配置 (configuration) から新配置に移行する際、出来るだけ少なる運動がある時に満たされる。最小運動の原理 (Principle of Least motion) とは低い活性化熱に好都合な或る状態を云ふもので、此れを2つに分け、反応系の原子の最小運動と、電子の配置の最小運動の見地から、以下に論述する。兩方の此の見地から、一般に素子反応の活性化熱は反応の際、切れる結合手 (bonds) の数が小なる程少となるであらうと假定する事が尤もらしい。先づ第一の原子の運動の見地から、共鳴 (resonance) エナジーを最大に受ける爲めには、其の系の原子が、其れ等が新しい結合手を作つた時に持つ配置に向つて距離の相当量 (約半分) 動く必要がある。此の移動の爲めに必要なエナジーは元の分子の既知の振動からファンデルワールのエナジーを合せて計算する事が出来る。此れに關聯して記憶すべき事は、結合を引張りつつ、結合の方向に沿ふ移動は單に valence angle を變へて、結合の方向に垂直に同じだけ移動する場合より、4—5 倍多くのエナジーを取る事である。そして核が更に其の平衡の位置から動く時は、要するエナジーは移動と共に二次の法則に従つて増大する。従つて舊の配置から新しい配置に移る際は原子の位置の小なる變化殊に valence distance に於ける小なる變化が最も望ましいのである。

次に第二の見地から、若し原子が新結合手を取つた時の配置、即ち最初と最後の配置の間の約半分道の點に類似の配置を取るならば電子の配置が重要となつて来る。若し電子軌道が舊から新 valence picture を得る爲めに大した變化を必要としない時は強い共鳴を受けて、活性化熱が低下する事が考へられる。

最小運動の原理は簡単に第一圖に明かである。横軸は原子の配置を示し、點 A は反應前、點 B は反應後の配置を示す、縦軸は各々の原子の配置に相當する potential energy を示してゐる。曲線 I は出發系 A の potential curve であり、曲線 II は生成系 B の potential curve である。交叉點 C に於いて同一のエナジーが2つの異なる電子配置に相當する。此處で共鳴を起すならば、第一圖に點線で示したる如く、活性化熱が低下する。共鳴によつて活性化熱を低下する爲めには第一に距離 AC が小でなければならぬ (原子の最小運動の原理)、第二には2つの共鳴する valence system に對して、電子の空間的配置が餘り相違してゐない事である (電子配置の最小運動の原理)。



第一圖

次に以上説明せる最小運動の原理から有機反應の途中に考へられる素子反應に就いて考察して見たい。

(イ) 遊離基と露出正原子の反応.

一價遊離基 R が例へば, エタンの様な炭化水素と反応する此の型の反応は (1) に示す通りである.

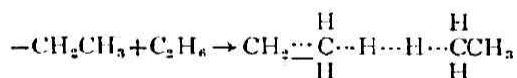


経験によれば, 最も普通に問題になる遊離基は CH_3 , C_2H_5 , H. である. より大なる遊離基は一般に甚だ不安定であつて, 直ぐ小なる遊離基に分解するものである.

原子の最小運動の見地から何事も反応(1)に好都合である. 有機分子の正原子が外周にある限り, 一つの對をなさざる電子を持つ遊離基は容易に此の正原子に近づいて生成系の RH の配置に向つて約半分の距離を取る事が可能である. 若し R が CH_3 であるならば, 後述する如く此れに於いては3つの H は C と同一平面にあり, 生成系の CH_4 は四面體構造を取ると考へられるから, 生成系の新結合手を生ずる爲めには, 3つの H 原子は四面體の位置に近づかなければならない. 此れに就いては次節で論議する.

反応(1)は電子配置の最小運動の見地からも好都合である. CH_3 基の對を爲さざる電子は3の H 原子の平面の外にあつて, 此れに垂直に動くと思へられる. CH_3 群が有機分子に近づく時は, 此れは分極され, 遊離電子はプロトンの一つに引かれ, そうして, CH_3 の C-H 結合は分配にあづからざる電子の軌道によつて, 弾かれ屈曲して, CH_3 の配置となる事が考へられる. 反応(1)の2つの形の中間である $R \dots H \dots CH_3CH_3$ の形が比較的低い活性化熱によつて形造られる事が考へられる.

正原子と遊離基の反応の今一つの考へられる機構は, 次式の如きである.



此の場合は反応の際, 唯に2つの結合が分裂されなければならないばかりでなく, 化合物の飽和部分が互に接觸して結合を生ずる必要があるから此の原理から最初述べた機構の方が遙かに低い活性化熱を持つ事が考へられる.

上述せる如く遊離基は露出せる正原子を最も容易に(有機物ならば H) 犯かし得る事が解る.

(ロ) 遊離基と露出負原子群との反応.

此の型の反応例をエーテル, アミン, ハロゲン化合物を以つて示すと,



かやうな反応に於いては遮蔽効果が甚だ少ないのであるから, 原子の最小運動の見地から露出負原子群は常に遊離基によつて攻撃され得る.

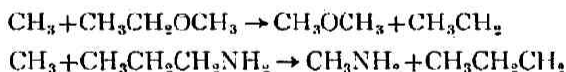
反応(4), (5), (6)に於いて共鳴因子は反応(1)より不都合である. 其の故は, 負原子 O, N, Cl 等は遊離基の對を爲さざる電子を排斥する作用がある一方, 生成しなければならぬ結合 $R-O$, $R-N$, $R-Cl$ 等は半有極性であるから, 遊離基の電子は負原子群に向つて反応生成物の結合を生ずる爲めに移動しなければならない. 従つて遊離基電子は反応の始めと終りに於いて位置が甚だ異なつて来る譯で, valence distance に沿ふて多大の距離を電子が移動する

事は電子の配置の最小運動の見地から, かかる反応は甚だ起りにくい事になる. 然し唯此れだけの理由で全く此の反応が起らないと断定する事は尙早である. 即ち例へば *n-propylamine* に対する遊離基の反応に於いて, 先づ次の中間複合物の生成が考へられる.



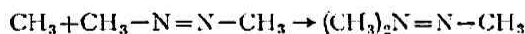
此の複合物の中の $\left[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3 \right]_{\text{H}_2}^+$ イオンは NH_4^+Cl^- に於ける Cl^- のかほりに, 外軌道を動く一つの電子と結合してゐる譯である. 最小運動の見地から, かかる複合物の生成は容易であつて, 負原子が遊離基の電子を排斥する傾向は, 此の場合には却つて生成系の電子配置を生ずる事になる. (7)に於ける反応生成物はイオンの性質を持つてゐるが, 多分實際の解離はしてゐない事であらうから, 遊離電子を検出して實驗的に其の存在を證明する事は困難であるが, (7)の複合物は出發系とは異なる一つの遊離基と分子に分解する事があり得る (CH_3NH_2 と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$) から, CH_3 基と高級アミンの反応を行はしめ, 低級アミンが生ずるかを確かめて見ればよい. 今一つの實驗的證明は反応の間に可視又は紫外に近い吸収を検する事である. 何んとなれば(7)の複合物に於ける弛く結合せる電子は, 比較的長波長の吸収を起すであらうからである. 然しかやうな實驗は負原子群に対する可能な種々の反応の間に區別する事を許さない. (7)の型の反応は *oxonium* 化合物の生成を伴ふ有機酸素化合物にも起る事が考へられるが, 多分 N の時より遙かに可能性が少ない.

F. O. Rice, W. D. Walters & P. M. Ruoff⁴³⁾ は *azomethane* の分解によつて生ずる CH_3 基を, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 及 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ に反應せしめ, 生成物中に CH_3OCH_3 , CH_3NH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ が存するやを検したる所(生成物を Podbielniak 分溜塔に於いて蒸溜し, 蒸溜曲線に CH_3OCH_3 及 CH_3NH_2 及 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ の沸點夫々 -24°C , -7°C , 17°C に於いて, 屈曲を生じなかつた), 相當量認め得なかつた事は (4), (5) に相當する次の反応は生じない事を示す物である.



よしんば, (7)の複合物を生ずるとしても, 直ちに元の成分に分解する事を示すものである.

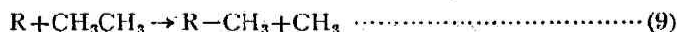
然かれ共, CH_3 基はアゾ化合物に於ける N を次式に従つて作用し得る證據⁴⁴⁾がある事は注意すべき事である.



更に遊離基と反應して高分子化合物となる.

(ハ) 遊離基と遮蔽負原子群の反應.

此の型の反應例は次式の如くである



原子の最小運動の原理からすると, R が H である時でさへ, 反應(9)には排しがたい困難がある.

攻撃を受く可き炭素原子を取り囲む水素原子, 又は他の原子群の遮蔽効果があまり強力で

あるから、遊離基はパラフィン炭化水素の炭素原子と結合する事は殆んどあり得ない。

此の遮蔽効果がどの位の物かを示す爲めに、H と CH₃ の間の交換反応を考へて見よう。

最近 20 年來の實驗によれば、炭素原子には 2 つの安定な配置がある事が證明された。即ちダイヤモンドや四價炭素原子に於いては、四面體配置が安定であり、グラファイトや三價の carbonium (Kat) ion に於いては triangular の配置が安定である。X 線分析によつてダイヤモンドや炭化水素のチグザグ鎖に於ける炭素原子は tetrahedral の配置をとる事、及びグラファイトに於ける環の hexagonal の構造が確かめられた。又一方 calcite や aragonite の carbonate ion に於ける 3 つの酸素原子は炭素の中心原子の廻りに均整に平面的或は三角的配置をとつて分布せる事が確かめられた。

此等の事實から考へると、CH₃ は四面體配置を取るが、CH₃ 基は平面的配置を取るものと思はれる。今 CH₃ の C に外から H が結合して、既に結合せる H が切れて取れ、交換をする爲めには、C を H の遮蔽の外に露出せしめ、外からの H に結合の餘地を與へる必要がある。此れが爲めに CH₃ の 3 つの C-H を、先づ、同一平面に押し広げなければならない。此れに要するエネルギーの概算をする爲めに、交換反応を二階段に分けて見よう。即ち其の第一はメタンの 3 つの C-H 結合を C と同一平面に押し広げる事であり、第二はかく歪曲したメタン分子に、第四の H 原子と反對側から交換す可き H 原子が接近して、C-H 結合を生じ、第四 H が離れて四面體の新 CH₃ を生ずる過程である。

メタンは 4 つの基準振動を持つてをり、其の内の 1304 波数の物が 3 つの H を C と同一平面にもたらず様に強く振動する。此の振動に於いて、C-H の距離は殆んど變化をしないが、valence angle が相當變化する。概算の爲めに 2 つの近似を行ふ。即ち C の質量を無限大とし、3 つの H は第四の H と C を結ぶ線に平行の方向に動くとする。此れは約 10% の誤差を生ずる。此の可なり大なる變位の間力の調和性と云ふ物も無視する。即ち一旦平面配置になつた物が元のメタン配置の四面體に複する力は、平面になる力と調和的であると假定する。水素原子の振動数と質量の間に次の關係が成立する。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

其の位置のエネルギーは、

$$E = \frac{1}{2} kx^2$$

上二式を組合せ、三つの H を考へる時、

$$3E = 6\pi^2 m \nu^2 x^2 = 40 \text{ cal/mol} \left(x = 1.09 \times \frac{1}{3} = 0.36 \text{ \AA} \right)$$

此れが三つの H を平面に押すに要するエネルギーである。

メタン分子が平面に歪曲したる後、一つの H が元の分子の第四原子の反對側に來り、結合して、第四 H が其の時離脱する。此の過程は良く知られたる H + H₂ → H₂ + H の反應に類似と考へると、歪曲 CH₃ 分子と H との間には強い引力がある事は考へられず、實際僅かの斥力があると考へられる。故に全反應は 40 kcal よりあまり低くはあるまいと思はれる。然るに(1)に相當する次の反應は、H のかはり

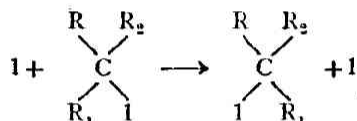


に D の場合であるが, 諸家によつて實測せられたが, 値を夫々異にするが, Trenner, Morikawa & Taylor⁴³⁾ が Wood の放電管を用ゐて得た活性化熱は 15.6 kcal であり, Steacie⁴⁴⁾ は 12.9±2 kcal の値を得た. 兎に角, 15 kcal より小と考へられる. H の遮蔽効果のある場合の 40 kcal に較ぶれば, (イ)と(ハ)の兩機構に於いて相當差のある事が解る. Gorin, Kauzmann, Walter & Eyring⁴⁵⁾ は van Vleck & Voge によつて使はれた directed Valence の方法を組合せ, Semi-empirical method によつて此の兩反應の活性化熱を計算した所によると;



①は 37 kcal, ②は 9.5 kcal であつて, Teller の以上の推定と一致する.

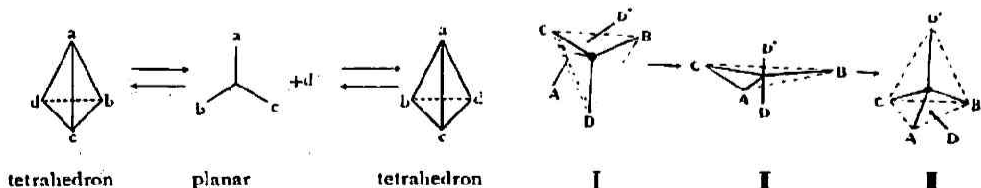
此の反應に類似の場合として, Walden の遷移反應がある. 即ち沃度原子は溶液或は瓦斯相に於いて, 光學的活性化合物 R₁R₂RCI を racemize する能力がある反應である. 此の活性化熱は 14~18 kcal⁴⁶⁾ の程度と觀測せられた. 次式に示す如く, ①と全く同様の機構を持つものと考へると*, 此の場合の活性化熱が低い事を説明しなければならない. 反應①に於ける



37 kcal は殆んど全く三つの H を一つの平面に押すに要する仕事から生ずる. 他方遊離 CH₃ 基に於いては, 平面構造が安定なのである. 其れ故にアルキル基と遷移原子の間の結合 (C-I) が弱い程, 三つの群を押して平面にする事が容易になる事が期待される. C-I と C-H の結合の強さの比を 40:100 とすれば, $37 \times \frac{40}{100} = 15 \text{ kcal}$ となり, 低い遷移反應の活性化熱を説明し得る. C-I と C-H の結合の強さの差によるものである.⁴⁷⁾

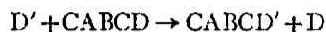
然し反應②も氣相に於いては, racemization を起こし得る. 何となれば, CRR₂ 基は平面か或は其れに近いのであるから, 此れが沃化物に變る時に一方の光學異性體が生ずると同様に, 他の異性體も生ずる事が考へられる. 遊離基は沃度蒸氣と甚速かに反應するから, CR₃ + I₂ → CR₃I + I の活性化熱は 5 kcal より小であるとす. それから C-I 結合の強さは I-I 結合の強さより約 10 kcal 大きいから, 此の反應熱は 10 kcal とする. 此れから CR₃I + I → CR₃ + I₂ の活性化熱は 15 kcal となり, 觀測値と一致する.⁵⁰⁾

以上論述せし所を模型に解り易く示すと, 次の如きである.



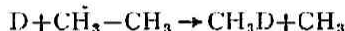
* Walden の遷移反應には種々の機構があるが, directed valence の新しい原子價定理から, かく考へるのが現今尤も妥當である.

上の模型において●印は中心核の C であり, CABCD なる化合物が, 次の反応を起す場合を示したのである。



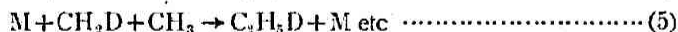
I に於て, 四面體の物が先づ ABC が同一平面となれば, C 原子は露出すると同時に, かかる状態では第四原子 D と反対側に位置した D' とは同一の力で中心核に結合する事になる (II). 此處で ABC 面が D' の方に反轉して, 再び四面體となれば, 上述の反応が起つた事になる. D が沃度原子の時は上の模型は Walden の反応を示す事になる. C-D 結合 (上例では C-I 結合と C-H 結合) が弱い程 ABC 面が平面になり易い事も良く理解できる. (I に於いて D' は残留原子價で弱く C に結合せる事を示す) 最初の模型は tetrahedron と triangular planar の構造の間の移行を明瞭に示してゐる。

然れ共, 此處に一つの疑問が生じて來た. Trenner, Morikawa & Taylor は D 原子とエタンの反応に於いて, 多量の重水素置換メタンの生成を發見した事である. 此の反應は次式に示す如く考へられる



が, 上述の遮蔽効果からすれば甚だ起りにくい反應である筈で, 活性化熱も約 30 kcal 位は要する筈である. 上記の反應は 7.2 kcal の活性化熱を以つて極めて容易に進む事が觀測された.

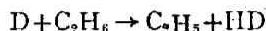
此れは一時 Rice & Teller は最小運動の原理から例外に取り扱つたが, Taylor,⁵¹⁾ Eyring 等は其の後此の反應は上述の Walden の遷移反應やメタン水素原子反應と異なつた機構を取るもので, D 原子が直接遮蔽原子に反應するものでなく, 次の數段の反應によつてメタンを生ずる物と考へた.



(1) と (2) を合はせて, Eyring 一派は Atomic cracking reaction と呼んでゐるが, (2) に於いて D が C_2H_5 に近づく時は先づ $C_2H_5D^*$ の C-D の結合エネルギーに相當する勵起エネルギーをもつたエタン分子を生ずる. 勵起エネルギーは分子内振動の自由度に再分配され, C-C 結合に十分のエネルギーが位置して來た時には, C-C 結合が分裂をして (2) の反應を起すと考へられる. 此の際勵起エタン分子が分裂をせざる以前に一回の衝突をするとしても, 此れによつて失ふエネルギーは 10 幾カロリー位のものであるから, 尙 C-C 結合を切るに十分なエネルギーもつから (C-C 73.5 cal, C-H 92 Cal), 高壓の時でない限り $C_2H_5D^*$ の安定化は起こらないと考へられる. 然し atomic cracking reaction はプロパン, ブタンになるとエタンの時より幾分遅く進む事が觀測せられた. 此れは勵起分子に於ける エネルギーの再分配が分子の複雑性と共に困難となる爲めで, 此の時は C_3H_7D , C_4H_9D の若干の安定化が期待される. 然し反應系中のプロパンが甚だ D 含量が少なかつた事は此の安定化は甚だ屢々は起らない事を示すものである.

以上の説明によれば Trenner, Morikawa & Taylor によつて發見された反應は遮蔽効果にも矛

盾せず、又活性化熱も観測された 7.2 kcal を、 $D+C_2H_6 \rightarrow CH_3D+CH_3$ にせず次反応に相当するとすれば、



此の反応は Steacie & Phillips⁵²⁾ に依つて 6.4 kcal の活性化熱が観測されたのと比較すれば、上述の説明が妥當な事が解る。

次には電子の最小運動の見地からであるが、此れは露出負原子群の場合に似てゐるが、C が唯僅かに負性に過ぎないから、此の見地からは遊離基の反応が可能であるが、原子の最小運動の原理が決定的に此の反応を否定するから、此れに就いて詳細論する必要はない。

(二) 遊離基と不飽和化合物の反応

此の型の反応は多くの重合反応に見られる所のものである。例へば CH_3 がエチレンと反応する時の過程は、



原子の最小運動の見地から、H 原子の遮蔽効果はパラフィン炭化水素に於けると同程度には存しない事は明かである。(ロ)にて述べた露出負原子群との反応に多少似てゐる。然しエチレンの H を遊離基で置換すると、此の反応は起りにくくなる。即ち *Propylene* $CH_3CH=CH_2$ の CH_3 による重合速度*はエチレンの場合の約 1/10 である事が実験によつて認められた。HCOH に於ける H の一つ或は二つを CH_3 で置換した CH_3COH , CH_3COCH_3 に於いては、 CH_3 基によつて殆んど重合しなくなる事は、H より CH_3 の方の遮蔽効果の大なる事を示すものである。HCOH は CH_3 によつて良く重合する。

次に等極結合の生成の見地から、此の反応はやゝ不都合である。何んとなれば、 CH_3 或は其の他の遊離基が二重結合を取り囲む密な電子雲に近づく時は遊離基の中に雙極子を誘起し、其の遊離電子が排斥されるからである。然し此の影響は露出負原子群の場合程大きくはない。誘起された雙極子はより小さいし、生成物は此の際等極結合であるから、反応の始めと終りに於いて、電子の位置の差は負原子群の時より可なり小さいと思はれる。二重結合と負原子群の舉動の間の差は尙述べると、次の如くである。

$N-R$, $O-R$ 或は $Cl-R$ の結合は一つの電子を興へる。即ち、負原子を還元し得る遊離基によつてのみ生成し得る譯けだが、遊離基は電子親和力強く、容易に電子を他へ興へない。然し二重結合に對する際は反對の可能性が成立するもので、二重結合から遊離基は電子を引き出す事が出来る。 CH_3 は Cl より酸化性が弱いから、 Cl から電子を引き出し得ないが、二重或は三重結合が容易に酸化される事實は、此の際遊離基は二重結合から電子を受け取る酸化剤に類似と見做す事が出来る。二重結合の廣く擴がる電子構造と、其の高い分極性⁵³⁾ は此の可能性を助ける事になる。尤も此の際生成結合が等極結合であるから、二重結合と遊離基の

* エチレンよりプロピレンの甚だしい重合速度の下降は、交替的説明として、 CH_3 基がプロピレンから H をとり CH_2 となる一方、allyl 基 $CH_2CH=CH_2$ を出すが、此の allyl 基が共鳴構造を持つ爲め、甚だ安定化されてゐるので、かゝる安定なる遊離基の生成は連鎖を切る働きをするので、プロピレンの方が重合速度が速くなるものと、allyl 基の共鳴効果で H. S. Taylor 等は説明してゐる。此れに就いては後述する。

両方から、電子を等距離持ちよつて結合を生ずるのであるから、何れが酸化剤であるかは、厳密に云ふ事は出来ない。兩者の今一つの差は添加反応は發熱反應であるが、負原子群の反應は熱の出入は殆んどない。第一圖にて、B 點が A 點より低い、即ち發熱反應の際は活性化熱が低下する事が考へられる。

結局此等の因子は添加反應の方が負原子群との反應より、活性化熱を低くする事が解る。遊離基は二重結合に對し、相當の反應性を持つものである。

(本) 小有機分子の分解

最初 C 数が4つ5つを超えない小分子に就いて考察する事が便宜である。次に例を示し、活性化熱を合せ示すと、



(13), (14), (15) に於いて、C-H の何れかを切れ、此の H が相當長距離、分子の他の部分に移動し、此處で遊離炭素原子と反應して、生成物となる直接分子分解機構は上述の原理によつて甚だ困難であつて、示した活性化熱より遙か大なる活性化熱を代入とする。(少くとも C-H 結合エネルギーより大なるエネルギーを要す)此れに反し、(13)に於ける C-O, (14) (15) に於ける C-C 結合が切れて遊離基となり、此れが廻轉して再結合して生成物に至るとすれば、活性化熱は指示した程度のもとなる。一旦遊離基が生成したる以上は、連鎖反應説が適當と思はれる。

(12)のエタンの分解のみは直接分子分解機構にても、別に不都合はない。二つの C-H 結合が切れねばならないが、H-H 結合のエネルギーと二重結合と一重結合の間のエネルギー差は大なる距離原子を動かさずして得られるからである。然れ共此の場合に於いても、依然遊離基連鎖反應説の方がより適當な交代的説明であると、Rice & Teller は語つてゐる。

(ハ) 錠狀化合物 (Chelate) の分解

露出負原子群、二重或は三重結合を持つ大きい有機分子の此等の場合に於いては、原子の最小運動の原理は生成物への直接分子内分解を暗示してゐる。エステルやアセタールの熱分解が實驗的⁴⁰⁾に研究せられたが、エステルの分解に就いて分子内環狀化合物の生成を通じて分解する事が考へられた。n-propyl acetate に就いて此れを示すと、

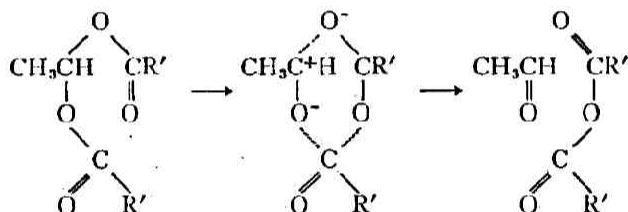


此の型の分解が起る爲めには、エステル RCOOR' に於いて、R' は少くとも二つの炭素原子を持つてをり、又置換されたエチレン或は他の分子が分解してとれる化學構造を持つてゐなければならぬ。(16)式は電子の最小運動の見地からすると、H が CO 群の酸素原子に接近する時に、H の電子が排斥されるから、反應に都合が悪い事になるが、其のかはり此の反應

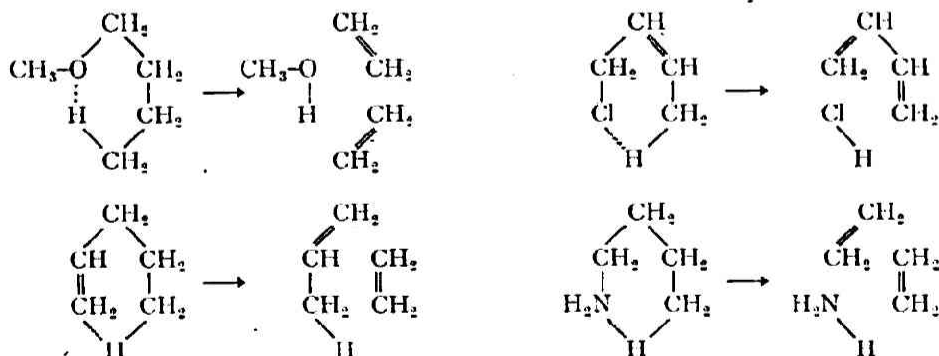
は始源状態が生成物の電子配置に中間階段となる次の (17) に示す電子構造と共鳴状態にある事によつて助けられる。



切れる valence bond は純粹に電気靜的結合と考へられる。同種の理由は (18) — (22) に示す同様の反應に適用される。其れ故にエステル生成物への直接分解は遊離基連鎖過程を完全に排除しても、大なり小なり起る事は期待される。實際此れは一般式 (R'COO)₂CHR のエステルの熱分解 (均一氣相でアルデハイドと酸無水物になる) の場合に起る様に思はれる。此等エステルは 200~300°C の範圍で、速度測定可能に分解して、33,000 cal 位の活性化熱を呈する、分解は次の様に現はされる。



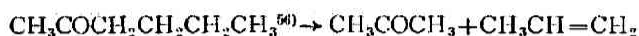
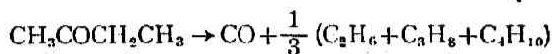
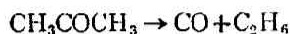
實際、此の反應は此の群の中の他の何の反應よりも容易に進む。此の場合正の C 原子が近くの負の酸素原子の電子を引きよせるのであるから、電子構造の見地から好都合であり、又中間構造に於いても、皆この負のイオンが酸素であつて、(17) に於ける負の C 原子よりは容易に出来る事が想像せられる。此の型の多くの分解がある。以下に數例を示すと



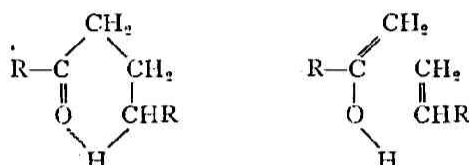
かやうな熱分解は多く研究せられておないから、此等に就いて多くは解らない。けれども高級ケトンやアルデハイドの光分解に於いては、より多くの證明がある。光は一次的に電子に作用するから、原子の最小運動の原理は一次光化学過程にあてはまる筈である。實際此の場合 Frank-Condon の原理と一致する。分子が光吸収によつて勵起状態に轉移する際、其の間に原子間の距離に最小の變化がある時が、轉移の確率が最大であると云ふ所のものであるが、此の法則は熱分解に於ける原子の最小運動の原理よりも、一次光化学過程に於いて、遙か嚴密

にあてはまるものである。他方光吸収は本質的に電子構造を變化して、電子の最小運動の原理はあてはまらなくなる。

次の三つのケトンの光分解⁵⁵⁾の研究結果は、低級ケトン是一次分解に於いて遊離基となり、



これが結合して炭化水素となる一方、高級ケトンは、一次階段に於いて、次の如く分解し、それから壁或は凝縮物中で異性化して、ケトンのエノール型から普通の型 CH_3COR になる。



より複雑な高級ケトンやアルデハイドでは兩過程が起るが、然し此れは此の場合負酸素原子の若干の遮蔽効果があるだらうから期待される所である。

最後にアルデハイドが $\text{RCHO} \rightarrow \text{RH} + \text{CO}$ 式に従つて、主として一時に、分解すると云ふ Norrish & Bamford⁵⁷⁾ の結論は、本節(ホ)に於ける結論とは一致しない事を指摘しておく。

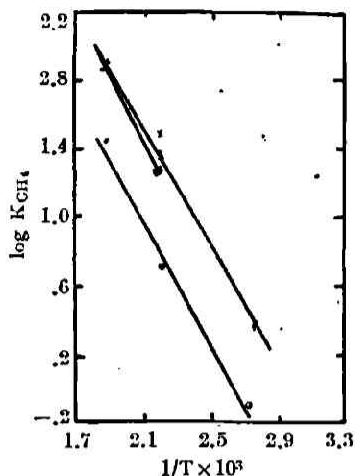
最小運動の以上論述の原理は溶液反應に直ちに應用する事は困難である。何んとなれば、かかる反應に於いては、溶媒の影響や酸鹽基觸媒の影響を考査せなければならぬから、問題は甚だ複雑である。

以上は遊離基の反應性に關する理論的考察であるが、最近有機素子反應の研究の重要性から、遊離基の反應の實驗的研究も盛んとなつた。以下に此の實驗的部分を述べたい。

§3. 遊離基の反應.

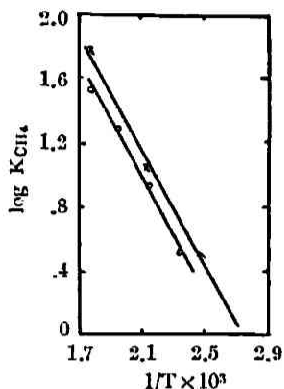
(4) CH_3 と Deuterium, Ethane, Neopentane, Butane 及 Isobutane との反應. (J. O. Smith & H. S. Taylor)⁵⁸⁾

Mercury-dimethyl の光分解によつて生ずる CH_3 を、遊離基源として用ゐた。*Mercury dimethyl* の室溫に於ける蒸氣壓 40 mm を 200 mm の相手方氣體と混じ、石英管中で 100—300°C に於いて水銀燈にて照射して行つたものである。此の實驗では CH_4 の生成速度が一番問題になるものであるが、 CH_4 の量は被檢氣體を液體空氣のトラップを通じ、凝固排氣、融解を繰り返し、凝縮せざる物を水素とメタンであると假定し、水素は 280°C の CuO 上で燃焼せしめ、残りの氣體をメタンと假定した。何れの場合も CH_4 の生成速度の \log と溫度の逆數との關係が直線となるから、これから活性化熱を求める事が出來た(第二圖、第三圖及第四圖)。先づ *Mercury dimethyl* + D_2 の反應の結果から述べると、同じ實驗に H_2 を用ゐて行つた Cunningham⁵⁹⁾ の結果と合せ、次の事實が觀測せられた。(1) エタンの生成は H_2 又は D_2 の在否にかゝはらず不變である。(2) メタンの生成は溫度と共に急に上昇し、此の上昇は *Mercury dimethyl* の分解速度に於ける増加と平行である。(3) エタンの生成は光の強さ



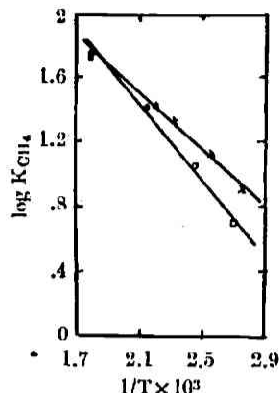
Hg(CH₃)₂+D₂ に於ける CH₄ 生成
×: 通常の光の強さ; ○: 弱い光の強さ △: 充填容器

第二圖



Hg(CH₃)₂+(+ネオペンタン)
C₂H₆ に於ける CH₄ 生成
○: エタン; ×: ネオペンタン

第三圖

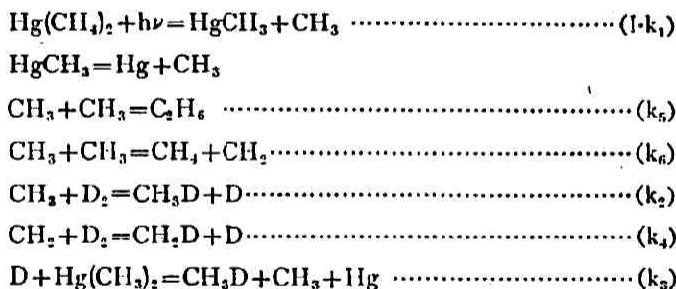


Hg(CH₃)₂+ブタン(○);
イソブタン(×) に於ける
CH₄ 生成

第四圖

に一次に従ふが、一方メタンの生成は二分一から一乗の間の程度で、温度増加と共に一乗の方に増加する。(4) 反応器中に石英細管の充填は 200°C に於いては、メタンの生成量を減ずるが、エタン生成には影響しない。(5) *Mercury dimethyl* は光化学的に遊離基に分解する。(6) *Mercury dimethyl* の分解速度は其の濃度に無関係である。

以上の結果に合ふ機構は次の如くである。



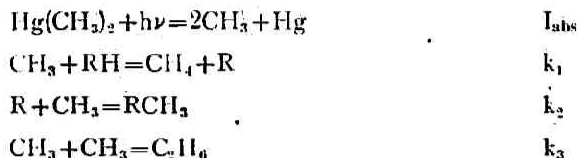
定常状態法からメタン生成の速度として

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= k\text{CH}_4 = 2k_6[\text{CH}_3]^2 + 2k_2[\text{CH}_3][\text{D}_2] \\ &= 2k_6 \frac{k_1 I_{\text{abs}}}{k_5} + 2k_2 \left(\frac{k_1 I_{\text{abs}}}{k_5} \right)^{1/2} [\text{D}_2] \end{aligned}$$

log k_{CH_4} と $1/T$ から 8.1 kcal の活性化熱が得られる。此の活性化熱の決定は、 k_1, I_{abs}, k_5 が温度に無関係に恒数であると云ふ假定の下であるが、 k_1, I_{abs} が恒数なる事は Linnet & Thompson,⁽⁶⁾ Terenin & Prileshajeva⁽¹¹⁾ の吸収スペクトルの実験から確かであるが、 k_5 は著者等の推断である。以下の他の反応の活性化熱も皆てエタン生成の活性化熱を零と假定しての計算である事を注意す可きである。若しエタン生成の活性化熱が零でないならば、此の活性化熱の

1/2 が $\text{CH}_3 + \text{D}_2$ 反応に與へられた値に加へられなければならない。

次に CH_3 と炭化水素の場合は次の機構が考へられる。



メタン生成速度として、

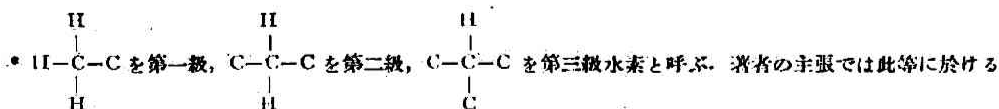
$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_1 \frac{-2k_1[\text{RH}] + (4k_1[\text{RH}] + 8k_3 I_{\text{abs}})^{1/2}}{2k_3} \times [\text{RH}] = k_1[\text{RH}] \cdot A$$

エタンが主生成物の時は A は恒数となり、 k_{CH_4} と $\frac{1}{T}$ の曲線は直線となり、其の傾斜は k_1 に對する眞の活性化熱を與へる事になる。此處で研究された温度の低い部分が此れに相當する。エタン生成が重要でない時は速度決定段階は CH_3 生成の共れであり、 $\log k - \frac{1}{T}$ 曲線は温度軸に向つて曲り、皆ての炭化水素に於いて CH_4 生成の速度は同一に近づくであらう。此の條件は今研究された高温部分に現れる。此の速度式は $d[\text{CH}_4]/dt = I_{\text{abs}}$ となる、更に高温の $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に就いては、 R は分解して CH_3 を與へる傾向となり、速度式は再び變るが、今の場合、活性化熱の決定は低温部分のみを考へる事にする。

CH_3 と炭化水素との反應の活性化熱

三、四圖直線の傾斜から、活性化熱としてエタンとネオペンタンは 8.3 kcal, ブタンは 5.5 kcal, イソブタンは 4.2 kcal の値を得る。著者等は此等活性化熱の異動を反應にあづかる結合の強さの差に歸してゐる。先づエタンとネオペンタンとに於いて、活性化熱が同一である事は炭化水素から其の第一級*水素の脱離はエネルギー的に炭化水素の種類によらず同一であることを示す。然し同一条件下で絶対速度に於ける兩者の比 1.3 は兩者に於ける衝突半徑の相異による物として説明できる。ブタン、イソブタンのより低い活性化熱は第二級及第三級 H の大なる反應性に起因するとして、著者は説明してゐる。此處で注意すべきは、ブタンに六つの第一級 H と四つの第二級 H があり、統計的因子からすれば、第一級 H の方が反應に餘計與かる筈であり、従つてブタンの、上の 5.5 kcal の値は眞の第二級 H の値よりやゝ高い事が豫想される。第一級 H の反應も含まれてゐる筈である。イソブタンの場合は九つの第一級と、一つの第三級 H が含まれるから、統計的に第一級 H 反應に甚だ好都合であるが、活性化熱は 4.2 kcal の低い値を得た事は兩水素に於ける速度比 $e^{-\Delta E/RT}$ に於ける $\Delta E = 8.3 - 4.2 = 4.1$ kcal の値の大によるものである。此處に得た第一級と第二級、及第一級と第三級反應の間の活性化熱差 2.8 と 4.1 kcal の値は、Rice⁽⁵⁾ が當初鎖反應の説明に豫言した 1.2 と 4.0 kcal と比較する時は、本實驗は連鎖反應説の一支持の値を提供した事になる。

尚以上の活性化熱の相異が bond energy と密接な關係がある事は、Kistiakowsky と其の共

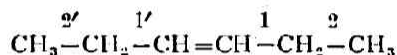


$\text{C}-\text{H}$ 結合の強さは夫々異なる。

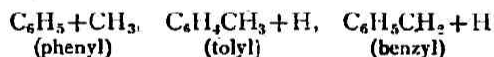
同研究者⁵⁰⁾の置換エチレンの水素添加熱の値からも想像し得る。一置換エチレンは水素添加の際、二重結合は一重結合 C-C となり、一つの第一及一つの第二 C-H 結合を生ず。1,1 二置換エチレンの時は第一及第三級 C-H 結合を生ずる。他の型の置換體は他の組合せを生ずる。此れから Harvard の値を分析して見ると、七つ程の第一級—第二級のエネルギー差に対する獨立した熱測定は 2.4 ± 0.25 kcal となり、第一級—第三級差に對しては三つの測定から 4.4 kcal の値を得た。此れから著者等は同一と考へられてゐた炭化水素に於ける C-H 結合エネルギーに相異がある事、及其等の間の差が飽和炭化水素に於いて上記の物であると結論してゐる。尙不飽和結合の存在が如何に影響するかを次に記述する。

(ロ) CH_3 と Benzene, Toluene, Diphenyl methane, Propylene の反應 (H. S. Taylor & J. O. Smith)⁵⁵⁾

今次に示す如き炭化水素があるとすると、二重結合を中心として、C-C 結合の強さに交代



的變化がある様に思はれる事が知られてゐる。即ち C=C に隣る C-C(1 と 1') は強く、次の 2 と 2' は弱くなり、又次が強くなる事である。此れを二重結合影響と古曲有機化学では呼んでゐるが、此の見解が C-H 結合に及ぼし得るならば、プロピレンやトリユエンに於ける第一級 C-H は弱い筈である。Hein と Mesée⁵⁶⁾ はトリユエン分子の熱分解に於いて、Paneth-Rice の水銀鏡膜反應にて生ずる遊離基を検したるに、考へ得る可能な次の分解の内、最後の *benzyl* 基のみを検出出来た事は、ベンゼン核中の二重結合もかゝる影響を示す事を暗



示し、C-H 結合にも及ぶ事を示すものである。エチレンと CH_3 の反應に於いて⁵⁵⁾、飽和炭化水素との反應の場合に較べて、 CH_4 の生成が甚だ小であつた事も上の影響が C-H に及ぶ事を暗示するものである。

かゝる見地から、二重結合影響を検する爲め、本實驗が行はれた。實驗條件は(イ)と全く同様にして 40 mm の $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ 蒸氣と、相手方氣體 200 mm と混じ、紫外線を照射。温度は 100~260°C で行はれた。生成物はメタンとエタンの生成量を測定せられたのみで、結果は表に示す通りで、k はメタン或はエタンの生成速度を、1 分間 N.T.P. に於ける c.c. で示したものである。比較の爲め、 N_2 と H_2 の場合を記した。k_{CH₄} - $\frac{1}{T}$ 曲線は直線となり、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ の際、5.6 kcal の活性化熱となる。但しエタン生成の活性化熱を零と假定してゐる事前同様である。エタンとネオペンタンに就いて得た(イ)に於ける 8.1 と 8.3 kcal の値と比較すると、ベンゼン環の二重結合は *toluene* に於ける CH_3 の C-H 結合を 2.5 kcal だけ弱めた事を意味する。飽和炭化水素の第二級 C-H と大體同一 (5.5 kcal) の結合の強さになつてゐる事が解る。次にベンゼンの場合は、 CH_4 生成速度が甚だ低い事は、此の活性化熱が甚だ高い事を示す、(CH_4 生成量甚だ小の爲め活性化熱を求めなかつた)他方エタン生成速度はトリユエンより大となり、メタンの生成量は生成エタンの unit に就いて云へば、 N_2 の時と大體同程度である。此れは CH_3 基はベンゼンから H を取つて CH_4 となり得ず、大部分 $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ と

第一表 種々の物質の存在に於ける $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ の光分解

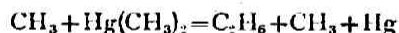
反 應 物	No.	T°K	$k_{\text{CH}_4} \times 10^3$	$k_{\text{C}_2\text{H}_6} \times 10^3$	ΔP
Toluene	1	376	5.4	24.2	
	4	432	14.5	20.6	
	2	469	25.2	22.9	
	3	522	42.0	12.0	
Benzene	8	335	1.97	43.2	
	7	430	4.33	37.0	
	5	473	4.46	37.6	
	6	520	10.2	49.0	
Diphenyl methane	20	478	26.1	1.0	
	19	538	43.9	1.91	
Propylene	18	383	8.83	—	124a
	17	430	14.82	—	214
	15	480	19.25	—	605
	16	539	28.6	—	—
N_2	11	480	13.7 ^b	90.1	
	13	482	19.1 ^b	104.3	
H_2	12	480	193.5	93.1	

a: 壓力の減少が $\text{c.c.N.T.P./min.} \times 10^3$ で與へられてゐる。

此れはプロピレン重合の尺度であると假定できる。

b: メタンは CO_2 に酸化して定量した。

反應してエタンとなる事を示してゐる。



diphenyl methane の時はメタン生成量はトリエンの時と同程度だが、エタン生成量はより小となつてゐる。此れは活性化熱がトリエンの 5.6 kcal より更に小なる事を示す。更に興味ある一事はメタン生成量はプロピレンの時より更に大なる事である。次にプロピレンの時であるが $k_{\text{CH}_4} - \frac{1}{T}$ は直線となり、3.1 kcal の活性化熱を與へる。此れは今迄研究せられた炭化水素反應の内最低の活性化熱であつて、プロピレンの CH_3 の C—H は二重結合影響によつて、それ程反應性となる事を意味する物で、エチレンの C—H とは著しい對照にあり、エタンの C—H とは $8.1 - 3.1 = 5$ kcal 小となる。表の最後の行から $\Delta P/k_{\text{CH}_4}$ は 383, 430 & 480°K に於いて夫々 14, 14 & 31 となるが、此れは若し重合が *allyl* 基とメタンの生成によつて始まるとして、連鎖の長さを示す物である。

反應の活性化熱に関する論議

以上によつて二重結合影響が C—H 結合にも及び、二重結合から一つ隔たつた C—H 結合が弱くなり、此の H に對する CH_3 基反應の活性化熱が甚だ低下する事が解つた。此れはプロピレンの CH_3 群の H に特に著しく、飽和炭化水素に於ける第一級 C—H 結合より 5 kcal の減少となつた。此の際生ずる *allyl* 遊離基 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ は共鳴構造を持つており、

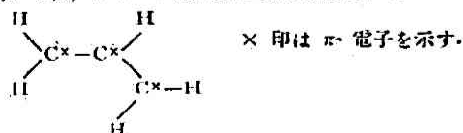
大きい共鳴エネルギーによつて安定化される爲め、其れ自身の衝突、又他の遊離基との衝突によつて *diallyl* 或は置換プロピレンを生じて、消失する機会が増大し、よつて連鎖運搬者の働きを減少する。此れ、プロピレンに於ける CH_3 基による重合速度の遅い理由である。置換プロピレンの生成は二つの遊離基連鎖を切り、連鎖破壊者としてプロピレンとほぼ等しい能力のオレフィンを生ずる効果がある。*diallyl* の生成はプロピレンに就いて一つの連鎖を切る効果を持つであらう。

所がエチレンの場合はかやうな條件は直接得られない。此の場合は C-H 結合は強く、 CH_3 と反応して CH_2 となり難く、寧ろ両者は會合して更に高いアルキール遊離基となつて、所謂重合が活潑に起る事になる。

飽和、不飽和炭化水素と CH_3 の反応の上述の活性化熱の決定は、大分以前 Polanyi 及び其の共同研究者が行つた Na 蒸氣と種々の有機鹽化物との反応の研究に於いて得られた結果と全く平行である事は極めて興味ある事である。此の全く異なる實驗に於いても、第一級、二級、三級炭素及二重結合の位置の影響が上述と平行に観測された。従つて上述の如き効果は C-C 、 C-H 結合ばかりでなく、 C-Cl 結合等にも及ぶ事が窺はれる。要する活性化熱は問題の結合が存在する炭素化合物の性質と、其の結合の化合物中に於ける位置に關係する。以上の實驗では最大 10 kcal の差が観測された。

然しながら、各化合物に於ける活性化熱の相異は上述の如く必ずしも結合のエネルギー差に歸しなくても説明出来る場合がある。それはエチレンとプロピレンの間、及びベンゼンとトリユエンの間の活性化熱の差は大々プロピレン、トリユエンから脱水素原子によつて生ずる *allyl* と *benzyl* 基の共鳴性質*と結びつける事が出来る事である。*allyl* 基の共鳴エネルギーは 15.4 kcal¹⁷⁾ と計算せられた。従つて非共鳴 radical-methane 生成物(例へば CH_3 と C_2H_5 から)の potential energy 曲面より、共鳴 radical-methane 生成物 (CH_2 と CH_2CH_2) の energy 曲面の方が共鳴エネルギーだけ低下する事が豫想される。此の二つの反應に於ける活性複合物 (activated complex) の共鳴による同様のエネルギー差は、観測されたメタン生成速度の差を十分説明し得る。亦良く知られた共鳴構造の *benzyl* 基と *phenyl* 基の間の同様の差はトリユエンとベンゼンの間の反應性に於ける差を説明する。同様の理由によつて *diphenyl methane* に対するメチル基の反應性は、實際観測された如く、トリユエンに対する反應性より大であるは當然である。以上の如く結合の強さの差に基づいて説明せずとも、活性複合物と遊離基の共鳴エネルギーの立場から、實驗結果を説明し得るが、飽和炭化水素に於ける第一級、二級、三級 C-H の反應性の相異を同様に説明出来ないかどうかと云ふに、此等の場合は生ずる遊離基 *ethyl*, *butyl*, *isobutyl* は通常共鳴構造とは見做されない。エタンとイソブタンに間に観測された 4 kcal の活性化熱の差はエチレンとプロピレンの間の差に較べて低いものである。若し活性化熱に於ける此の差をエチルやイソブチルの様な遊離基の間の共鳴効果による安定度の差に歸する事が出来れば、飽和炭化水素に於ける C-H 結合エネルギーは、大きさに於いて實際的

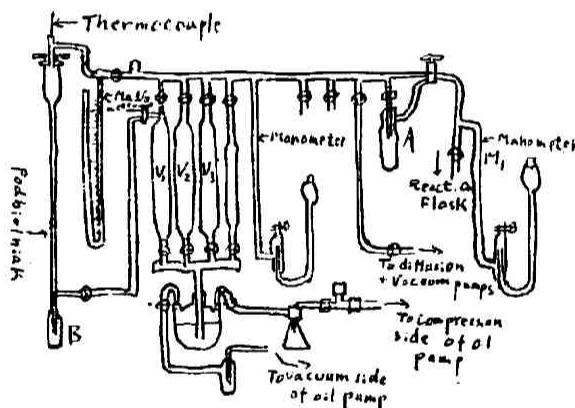
* 共鳴状態に於いては、アリール基は次の如く表はされる。



に等しいと云ふ Pauling の原理を維持して行く事が出来る。然れ共 Kistiakowsky 一派の熱化学測定値は本実験の H. S. Taylor の測定に一致して、結合のエネルギーに差のある事を暗示してゐるし、共鳴効果による説明では、更に困難な事はエタンとエチレンの際、エタンの方が甚だしく CH_3 と反応して、 CH_3 を生成し易い事は活性複合物 $[\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_5]$ の方が $[\text{CH}_3-\text{C}_2\text{H}_4]$ の其れより、遙かに大なる共鳴のある事を暗示する事になるが、何故にさうなるかは直ちに明かではない。従つて此れはやはり古曲有機化学の見解に従つてエチレンに於ける C-H 結合の強さはエタンの其れより強い爲めであると説明した方が一般に良くあてはまると、H. S. Taylor は結論してゐる。

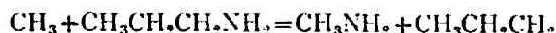
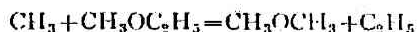
(ハ) CH_3 と Methyl ethyl ether 及 Propyl amine との反応 (F. O. Rice, W. D. Walters & P. M. Ruoff)⁶⁹⁾

既に前節に於ける遊離基と露出原子群との反応の論議に於いて、此の実験結果を述べたれば、此處では実験法を簡単に紹介する。遊離基は azomethane ($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) の熱分解によつて生ずる CH_3 を用ゐた。第五圖は実験装置を示す物で、反応管と電気爐は示してゐないが、



第五圖

Podbielniak 分溜塔にて蒸溜を行ふ爲め、被檢氣體を多量に要し、爲めに 12 l の反応管を用ゐた。n-propylamine の場合は流動法を用ゐた。先づ最初反応管を排氣し、此れを反応温度 ($290^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$) に加熱し、反應物質は A から蒸發によつて反応管に入れる。豫め A の小フラスコ中で $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ と $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$ を凝縮混合して一定比 (0.57% $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$) にして、入れておかなければならない。反應の進行は M_1 の壓力變化で追跡した。反應後の分析は A を液體窒素で冷却し、此れに反應物を凝縮取り出し、此れをテツプラーポンプ V_1, V_2, V_3 で更に取り出し、次に B に持ち來り。此處から Podbielniak 塔で分溜し、各溜分を V_1, V_2, V_3 に分けて入れる。此れを必要に應じ瓦斯分析に附するのである。結果は既に述べた通り、Podbielniak 塔に於ける蒸溜曲線に $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, CH_3NH_2 等の沸點に於いて、屈曲を生じなかつた事から、此の反應が起らなかつたと結論してゐる。即ち最小運動の豫言する所と一致する。



(二) アルキール基によるエチレンとプロピレンの重合 (J. C. Yungers & L. M. Yeddapalli⁶⁹; O. Beek & F. F. Rust⁷⁰)

重合反応は科学的興味と、工業上の重要性から、古くから注意を引いてゐるが、未だ完全なる理論的取扱ひを許さない状態にある。重合反応に於ける異なる階程、即ち活性中心又核、の生成連鎖の進展と破壊が実験値のみを以つて十分説明出来ず、又検証するに困難な假説を用ゐる必要が起る。活性中心は屢々活性化分子又は二價遊離基に歸せられたが、未だ其の存在は立證されてゐない。連鎖の進展と停止に重要な役割を演ずるものは活性化熱か立體因子かどうか未だ論議の問題である。反應生成物は多くの場合複雑で分析する事は容易でない。そこで重合反應の機構研究には此の中に含まれる皆ての問題をうまく説明する一般解を求めやうとするよりも、先づ幾多の個々の小分野の問題に分ち、各々に就いて理論を立てる事から出發するが望ましい。そこで今は最も簡単なエチレンの重合に就いて述べ、後の方でプロピレンの場合に就いて少しく述べる事とする。

實驗法はエチレンと、遊離基の源である沃化物を種々の比に混じて、直徑 3cm, 長さ 20cm の石英製反應管に入れ、此所で Hg 蒸氣を混する様にしてある。沃化物から遊離基を出すため、Heraeus 型水銀燈の光で反應管を照射する。此の際遊離する沃度を Hg で捕獲する。本實驗では沃化物に *methyl, ethyl, n- & iso-propyl* を用ひ、以つて立體因子の影響をも調査してゐる。

實驗結果は表に示す通りである。ΔP は反應から起る壓力變化、ΔP/P₁ (全壓の變化と沃化物の壓力の比) は收率 (Yield) と呼ぶ。t_{1/2} は半變時間なり。皆て實驗は反應の完結、即ち壓力變化の無くなる迄測定した。收率は遊離基の重合能の評價の尺度となる。

第二表

No.	遊離基	P _{iodide} mmHg	P _{ethylene} cm	ΔP cm	ΔP/P ₁	t _{1/2}	摘要
A. 沃化物の壓力の影響 B. 温度の影響 245°C							
1	CH ₃	6.50	11.83	10.3	1.59	17'	0.45 (C ₂ H ₄)
2	C ₂ H ₅	6.50	12.03	10.1	1.54	16'	
7	CH ₃	2.92	12.23	6.00	2.03	15'	0.12 (CH ₄)
8	C ₂ H ₅	2.90	11.70	4.90	1.69	11'	
9	C ₃ H ₇ (i)	3.17	12.03	2.97	0.95	6'	
3	CH ₃	1.75	12.08	3.71	2.12	13'	0.06 (CH ₄)
4	C ₂ H ₅	1.60	12.10	2.80	1.75	8'	
5	C ₃ H ₇ (n)	1.90	12.15	2.28	1.20	7'	
6	C ₂ H ₅ (i)	1.95	12.15	2.00	1.02	5'	
200°C							
10	CH ₃	3.03	12.42	6.90	2.30	31'	
11	C ₂ H ₅	3.11	12.07	5.98	1.92	26'	
12	C ₃ H ₇ (i)	2.97	12.03	4.00	1.35	16'	
16	CH ₃	1.89	12.41	4.60	2.44	32'	<0.01 (CH ₄)
17	C ₂ H ₅	2.00	12.20	4.00	2.00	25'	
18	C ₃ H ₇ (n)	1.80	12.15	3.40	1.89	22'	
19	C ₃ H ₇ (i)	2.15	12.42	2.89	1.42	13'	

130°C.							
20	CH ₃	1.90	12.65	4.75	2.50	~275'	
26	C ₃ H ₇ (n)	2.03	12.15	3.88	1.90	~235'	
21	C ₃ H ₇ (i)	2.05	12.20	2.75	1.34	80'	
C-光の強さの影響 245°C							
7	CH ₃	2.92	12.23	6.00	2.03	15'	I
14	CH ₃	3.08	12.20	7.33	2.38	50'	II
9	C ₃ H ₇ (i)	3.17	12.03	2.97	0.95	6'	I
13	C ₃ H ₇ (i)	2.95	12.02	3.02	1.02	14'	II
200°C							
12	C ₃ H ₇ (i)	2.97	12.03	4.00	1.35	16'	I
15	C ₃ H ₇ (i)	3.02	12.03	3.82	1.26	10'	I
D-エチレン壓の影響 200°C							
24	CH ₃	2.10	6.20	3.52	1.67	33'	
25	C ₃ H ₇ (n)	1.78	6.82	2.68	1.50	27'	
16	CH ₃	1.80	12.41	4.60	2.44	32'	
18	C ₃ H ₇ (n)	1.80	12.15	3.40	1.80	22'	
22	CH ₃	2.03	24.75	6.90	3.40	32'	
23	C ₃ H ₇ (n)	2.00	26.70	4.95	2.47	29'	

先づ壓力一定の際、收率はメチル、エチル、n-及 iso-プロピル沃化物の順に下降する。後に述べる如く此れは此等遊離基の立體因子の相異による物である。若し一つの遊離基に就いて云ふと、收率は沃化物壓の増大と共に減少する。此れは遊離基はエチレン分子と反應するばかりではない、其れ自身再結合反應も起つてゐるとすれば、沃化物壓の増大と共に遊離基濃度が火となると、再結合反應の方がエチレンとの反應よりも著しくなる爲めであらう。此れに反し、沃化物壓が低い時は再結合反應は主のエチレン重合反應より不都合となり、且又エチレンの比較濃度が増大すれば、一層そうなる譯けで、其の結果として收率は増大する。此の説明と一致して、表の D に於ける如く、エチレンの比較壓を増大しても、收率は良くなる。それから各種沃化物の間の收率の差は、其の壓力の減少と共に増大し、低壓即ち 2cm 近くで極限に達する。245°C のメチルとエチル沃化物に於いて見られる通りである。此の沃化物壓の極限領域は特に重要であつて、かゝる稀薄濃度に於いては、相互の結合反應は甚だ少なく、最も多く重合反應に寄與する時であつて、各々遊離基は、其れに特有の收率を與へる爲め、重合に對する個々の遊離基の特有能を研究する事が出来る。此れが爲め、此の沃化物の壓力に於いて、エチレン壓を増大して其の影響を見たのである。此れは後述する。尙附言す可きは、沃化メチルの時のみ、メタンの生成を認めた事である。沃化物の壓及溫度が増大すると認め得べき量になる。以上は表の A 及 B に示してゐる。

次に溫度の影響は 245°C、200 及 130°C で行つたが、あまり影響はなく、收率は溫度下降と共に僅か増大する。此の理由は前述通り、溫度下降と共に、沃化物の分解速度が僅か小とな

り、遊離基濃度が減少する爲め、收率が良くなるのである。

次に光の強さの影響であるが、光源の電圧の變化と反応管と光源の距離の變化で、光の強さを加減した物だが、別に定量したものではない。表中 I は 110 v., 14 cm. II は 150 v. 10.5 cm. III は 75 v. 22 cm で電流量は常に一定にしておいた。光の強さが弱い程、收率は良くなる結果を得た。そして各種遊離基特有の收率間の差は此の爲めに消える事はなかつた。此れも光の弱い程遊離基が濃度が減少する爲め、收率の増大を見るものと考へられる。

次にエチレン壓の影響を述べる。Taylor & Yungers²¹⁾ はエチレンのアセトン光増感重合反応の研究に於いて、收率はエチレン壓の増大と共に増加するが、1.3 cm のアセトンの恒壓に於いて、エチレン壓が 25 cm の時に、此れが極限值に達する事を認めた。そこで、本實驗に於いても、各種遊離基の間の比較的收率の差が極限に達する圧力の 2 cm に於いて、エチレンの壓を 25 cm 迄増大して、メチルと n- のプロピル沃化物に就いて、收率を觀測した。兩遊離基とも收率はエチレン壓の増大と共に増大し、25 cm の近くでメチルの收率は 3.4, n-プロピル基の收率は 2.47 で、差は 1 に近づいてゐる事を認めた。此れはメチル基は n-プロピル基より、より多く、一エチレン分子に添加し得る事を示す物である。且二つの遊離基が構造に於いても、一エチレン分子だけ異なる事を思へば、兩者の場合に於いて重合物は形に於いて同一であり、エチレン分子に遊離基の直接添加によつて生ずるものである事を示す物と考へられる。

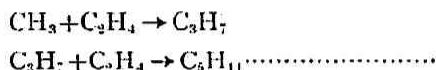
以上の實驗結果を考察するに、先づ光の吸収は C-I 結合を分裂せしめて、遊離基を放出する。



通常の條件下では、逆反応が盛んにて、見かけの沃化物の分解は甚だ小であるが、Hg が共存すれば、遊離する沃度を取るから、遊離基の濃度は増大する。Porret と Goodeve²²⁾ の實驗によれば、吸收係數、即ち一秒間に吸收する光量子の數は沃化物の種類を問はず同一である事を認めた。従つて一定の光の強さに於いて、沃化物の壓力が同一である時は一秒間に同一數の遊離基を出す事が考へられる。けれども、反應の半變時間は沃化物のメチル、エチル、n- 及 iso-プロピルに行くに従つて、順次減少を示してゐる(表 A & B)。時間に於ける此の差は水銀の存在によつて説明は出來ない。何んとなれば、此の影響は皆ての沃化物に共通で同一であるからである。又エチレンの作用と見るも、満足な説明は出來ない。それは、表 D に見る如く、沃化メチルと、沃化 n-プロピルに對して、半變時間はエチレン壓の四倍の増加にも殆んど影響しないからである。他方沃化物の分解は速度決定段階である様に思はれるから、觀測された差は沃度に對して水銀と競ふ所の沃化物再生段階の(2)に歸するが適當である。逆反應である(2)の速度は、エチル基の場合よりメチルの時の方が速い。此の理由は後述する如く、メチル基はより大なる立體因子の爲め、沃度とはエチルより速かに反應する結果、見かけの分解速度は沃化エチルよりも、沃化メチルの方が遅くなる譯である。同理の説明は沃化物の全部に良くあてはまる。立體因子は遊離基の複雑性と共に減少するからである。

次に重合物の生成反應に就いてであるが、沃化物の壓力の減少と共に、各種遊離基に對する重合の收率、並びに其等の比較差は最初増加し、それから 2 cm の壓に於いて、主のエチレン

重合に好都合に遊離基相互の結合反応が漸次減少する爲め, 極限值に達する傾向を示す事を述べた, 又沃化メチルと沃化 n-プロピルに對する收率は 2 cm に於いてエチレン壓と共に漸次増大し, 25 cm の其れ自身の極限值に達する事も既に述べた. 皆て此等の極限の場合に於いて, メチルとエチル基の間の收率差は 0.5 に傾く値を取り, メチルと n-プロピルの間では 1 の差を取る. 此等の事實から考へると, 重合物は皆ての遊離基の場合に於いて形に於いて同一であり, 次の如く二分子反應を通して, エチレン分子へ遊離基の連続添加によつて生成されると見る可きである.



此等の連続階段の各々の速度恒数は次の一般式で與へられる.

$$k_n = P_n \cdot Z_n \cdot e^{-E_n/RT}$$

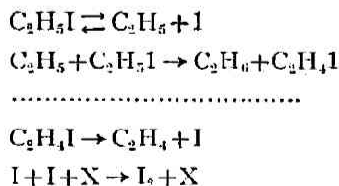
程度今示した如く, 皆ての遊離基に對する收率は或る値 n に極限されると云ふ事實は, エチレンは上式の n 番目迄添加されるが, (n+1) 番目は k_{n+1} が殆んど 0 になる爲め, n を超えない事を示すものである. 著者等は此の理由を, P, E, Z の何れかに求め, 此の内 P による原因が最も適當なりと考へてゐる. 即ち, 理論的意義は, Bawn²⁴⁾ が既に與へた如く, 立體因子は遊離基の複雑性と共に著しく減少する事が知られてゐる, 其の結果, 今述べた様な型の會合反應に於ける其の反應性を減少する. 其れ故に大いに影響し, 又エチレンの遊離基に一連の上の添加の極限階段を説明する物は立體因子なりと認められる.

イソプロピル基の立體因子はノルマルプロピルより小さい事が考へられるが, 重合收率も此れに一致して, イソ遊離基の方が僅か低い事が観測せられた. 此れは n- と iso- 基が遊離をしても, 其の個性を失はず, 其の構造の差の影響を重合反應に現はしてゐる事を示すものである.

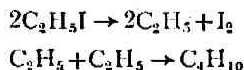
次には遊離基の消失過程に就いて吟味をしたい. 此處に消失過程として, 三つの場合が考へられる..



機構 (I) は West 及共同研究者²⁴⁾ の提案であつて, 沃化エチルに就いて示すと,



此の反應は系の壓力には影響せず起る. 機構 (II) は dimer を生ずるのであるから, 壓力は減少し, 最後には初めの 1/2 になる筈である.

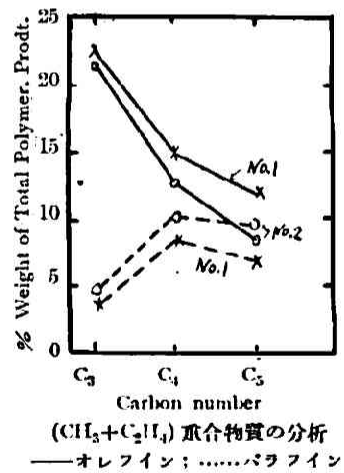
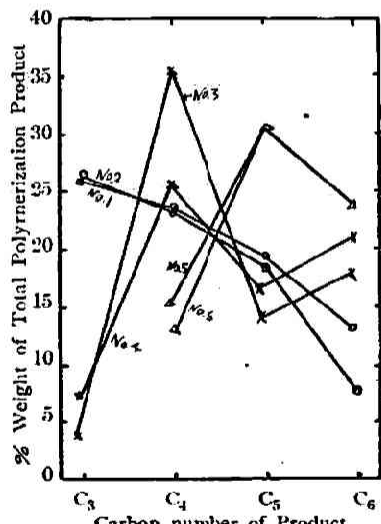
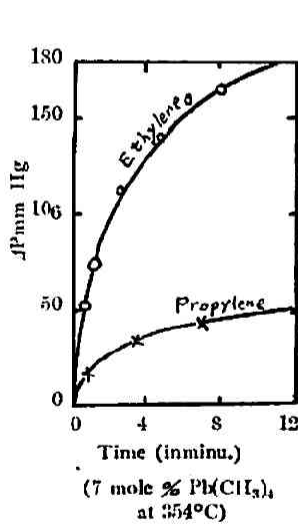


二分子結合を含む此の機構は、遊離基濃度の低い時はあまり問題でなくなり、又は全く起らなくなる。此の際は遊離基は機構 (I) によつて消失すると考へられる。此の兩機構と一致して、Joris & Jungers は Hg の存在に於ける沃化エチルの光分解(即ち遊離基濃度の高い時)は壓力變化と共に起つたが、Hg がないと、壓力變化はなく起つた。Van Tassel も同様の事を熱反應に認めた。又 West と Ginsburg が沃化エチルの光分解に於いて、エタンとエチレンを、Glass と Hinshelwood、及び Jones と Ogg が沃化プロピルの分解に於いて、プロパンとプロピレンを最後生成物として得た事も機構 I が排他的に起つた事を示す物である。又遊離基相互の結合反應が相當起るに違ひないと思はれる所のエチレンの水銀光増感水素添加反應では、Jungers と Taylor²⁵⁾ は機構(II)に従つて殆んど排他的にブタンを得た。

本實驗に於いては、生成物中に H₂ の微量をも認め得なかつたので、水素原子とオレフィンへの解離を意味する機構 III は確かめ得なかつた。此の反應も屢々他の研究者の實驗の際考へられた所であるが、本反應に於いては先づ此の反應はない物と思はれる。

結局本實驗に於いては、機構(I)と(II)が遊離基消失過程であり、低壓に於いては(I)、高壓にては(II)、中間の遊離基濃度に於いては、両者が混合して起る物と、著者の Jungers と Vedlanapalli は結論してゐる。

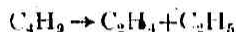
次に、Beck と Rust はエチレンとプロピレンに就いて、アルキール基による重合を反應生



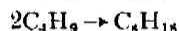
Exp. No.	反應	溫度 °C	流速 l/H.R.	アルキール Pb Mole %	CH ₃ or C ₂ H ₅ consumed G/H.R.	生成物量	1mol. radical に結合するオレフィンの mol.
1	Pb(CH ₃) ₂	450	6.6	1.97	0.32	1.41	1.8
2	in C ₂ H ₄	450	6.6	4.06	0.67	2.17	1.2
3	Pb(C ₂ H ₅) ₂	400	6.6	0.5	0.16	0.40	1.6
4	in C ₂ H ₄	400	6.6	1.5	0.48	1.04	1.2
5	Pb(C ₂ H ₅) ₂	400	7.5	0.5	0.18	0.34	0.6
6	in C ₂ H ₄	400	7.5	1.6	0.58	0.82	0.3

成物を分析して論議してゐるから、此れを簡単に述べる。此の際は遊離基源として $Pb(CH_3)_4$ 、 $Pb(C_2H_5)_4$ の熱分解を利用してゐる。重合物は固体炭酸アルコール冷却剤にて冷却したるトラップに凝縮せしめ、此れを Podbielniak 分溜塔にて分析を行つてゐる。静的法にて壓力變化の測定から、重合速度を比較したものが、第六圖に示す通りで、 CH_3 基による重合はエチレンに比して、プロピレンの速度が甚だ遅い。次に動的法にて行ひたる生成物を分析したる結果は、一例を示すと、第七圖及び第八圖の如きである。横軸には重合部分の炭素數を取り、縦軸には全重合物の%を示してある。一つの場合、即ちエチル基によるエチレン重合の際のみ、 CO_2 、トラップに凝縮せざる氣體を分析して見たが、 H_2 は無く、唯僅かにメタンとエタンがあつたのみである。

プロピレンのメチルとエチル基による重合速度が甚だ遅い事は、前述の Taylor & Smith の實驗に於ける如く、 CH_4 又 C_2H_6 の生成によつて、*allyl* 基を他方に遊離し、此の *allyl* 基の共鳴効果によつて説明してゐる事、Taylor と同様である。又 Yungers の前述の實驗と同様、重合物は遊離基のオレフィンへの二分子連続添加によつて生ずる物となし、且つ重合物の多くは低い炭素數の物で、パラフィンよりオレフィンの方が多量に含んでゐる事(第八圖)は、大きい遊離基は一般に不安定⁷⁰⁾にして、オレフィンと小さい遊離基に分解する爲めである。



次にパラフィンの生成は遊離基の會合、又は組合せ直し反應(即ち連鎖の終了)によつて起る物と考へられる。



アルキール基の水素原子とオレフィンへの解離は此の際も認められなかつた。

又 Yungers & Yeddanapalli の前述の實驗と同様に、遊離基の濃度の減少が、却つて重合の收率も良くする事、及メチル基はエチル基より重合能の高い事を認めてゐるが、後者の説明は Yungers とは異なり、遊離基の相互結合速度がエチルよりメチルの方が遅い結果であるとしてゐる*。

又著者等はプロピレンのエチル基による重合に於いて、出來たブチレンの 35% がイソブチレンであつた事は疑ひも無く、次の如く示し得るが、此れを *allyl bromide* に HBr が



Peroxide の接觸作用によつて異狀添加をする際、生成する Br 原子による連鎖反應を考へられてゐるが、⁷¹⁾ 此の際の Br 原子の舉動と比較して、著しい對稱にあると語つてゐる。

(以下、其二)

* 此の説明によれば、沃化物壓力が増大する程、各種遊離基間の重合能の差が増大する筈であり、Taylor 一派の 2 cm 紙壓に於いて此の差が極大に達する事と矛盾するから、此の説明は適當でないと思ふ。

文

- 1) F. O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 214 (1934).
G. Wittig, *Angew. Chem.*, **52**, 89 (1939).
- 2) Paneth & Hofeditz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **62**, 1335 (1929); Paneth & Lautsch, *ibid.*, **64**, 2702 (1931).
- 3) F. O. Rice & Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3529 (1932); *loc. cit.*, F. O. Rice 1).
- 4) F. O. Rice & Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 284 (1934); *ibid.*, 488; F. O. Rice, *Chem. Rev.*, **17**, 53 (1935); Rice & Herzfeld, *J. Chem. Phys.*, **7**, 671 (1939).
- 5) L. Belchetz u. E. K. Rideal, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2466 (1935); *ibid.*, 1168 (1935); L. Belchetz, *Trans. Farad. Soc.* **30**, 170 (1934).
- 6) Leighton & Mortensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 448 (1936).
- 7) Burton, *ibid.*, **58**, 692, 1645 (1936); Prileshajeva & Terenin, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1483 (1935).
- 8) *loc. cit.*
- 9) O. Oldenberg, *J. Chem. Phys.*, **2**, 713 (1934); Haber u. Bonhoeffer, *Z. Physik. Chem.*, [A], **137**, 263 (1928).
- 10) W. A. Waters; *Physical Aspects of organic Chemistry*, 119 (1937).
- 11) E. Müller, *Z. Elek. Chem.*, **45**, 593 (1939).
- 12) F. O. Rice & Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3535 (1932).
- 13) W. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1931 (1935); *ibid.*, **60**, 961 (1938).
- 14) F. Patat, *Z. Physik. Chem.*, **32**, 274 (1936); *ibid.*, 294 (1936); F. Patat & Sachsse, *ibid.*, **31**, 79 (1935); *ibid.*, **31**, 105 (1935).
- 15) Steacie & Alexander, *J. Chem. Phys.*, **5**, 372 (1937).
- 16) F. Patat, *Z. Elek. Chem.*, **41**, 494 (1935); Pearson & Purcell, *J. Chem. Soc.*, 1151 (1935).
- 17) Steacie & Phillips, *J. Chem. Phys.*, **6**, 179 (1938).
- 18) Steacie & Potvin, *J. Chem. Phys.*, **7**, 782 (1939).
- 19) E. W. R. Steacie & N. A. D. Parlee, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 854 (1939); 森川清, 工化,

献

- 42, 240 (1939); N. R. Trenner, K. Morikawa, & H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **5**, 203 (1937).
- 20) E. Gorin, W. Kauzman, T. Walter & H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **7**, 633 (1939).
- 21) H. S. Taylor & J. O. Smith, *J. Chem. Phys.*, **8**, 543 (1940); Yungers & Yeddanapalli, *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 483 (1940).
- 22) Cunningham, *J. Chem. Phys.*, **6**, 359 (1938).
- 23) M. Burton & H. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1989 (1937).
- 24) C. E. H. Bawn & J. Milsted, *Trans. Farad. Soc.*, **35**, 889 (1939).
- 25) 磯村豊, 電化, **10**, No. 1 36; No. 2 37, (1942); G. Egloff, *The Reactions of Pure Hydrocarbons* (1937) 84; C. L. Thomas, G. Egloff & J. C. Morrell, *Chem. Rev.*, **28**, 1 (1941).
- 26) G. Egloff, *loc. cit.*, 95 (1937).
- 27) *Loc. cit.* 27a) G. Schmidt & Other, *Z. Elek. Chem.*, **45**, 659 (1939).
- 28) F. O. Rice & K. F. Herzfeld, *Loc. cit.*, 4).
- 29) H. A. Taylor & Burton, *J. Chem. Phys.*, **7**, 414 (1939).
- 30) *J. Chem. Phys.*, **6**, 818 (1938).
- 31) *Z. Physik. Chem.*, [B], **31**, 105 (1935).
- 32) H. Sachsse, *Angew. Chem.* **50**, 847 (1937).
- 33) *J. Chem. Phys.*, **7**, 1080 (1939).
- 34) *J. Chem. Phys.*, **7**, 775 (1939).
- 35) *J. Chem. Phys.*, **7**, 680 (1939).
- 36) *loc. cit.* 4)
- 37) *J. Chem. Phys.*, **4**, 461, (1936).
- 38) *loc. cit.*
- 39) *Proc. Roy. Soc.*, **167**, 439, 447 (1933).
- 40) *Z. Physik. Chem.*, [B] **42**, 359 (1933).
- 41) *J. Chem. Phys.*, **7**, 671, (1939).
- 42) *J. Chem. Phys.*, **6**, 489 (1938).
- 43) *J. Chem. Phys.*, **8**, 259 (1940).
- 44) Davis, Jahn & Burton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 10 (1938); Riblett & Rubin, *ibid.*, **59**, 1537 (1937).
- 45) *loc. cit.*
- 46) K. H. Geib & E. W. R. Steacie, *Z. Physik.*

- Chem., [B], 29, 215 (1935); E. W. R. Steacie, *Can. J. Research*, 15 B, 264 (1937).
- 47) *loc. cit.*
- 48) E. Bergman, M. Polanyi & A. Szabó, *Z. Physik. Chem.*, [B], 20, 161 (1933); R. A. Ogg & M. Polanyi, *Trans. Farad. Soc.*, 31, 482 (1935).
- 49) Rice & Teller, *J. Chem. Phys.*, 7, 199 (1939).
- 50) *loc. cit.* See 20).
- 51) *J. Phys. Chem.*, 42, 763 (1938).
- 52) *J. Chem. Phys.*, 4, 461 (1936).
- 53) W. A. Waters, *Physical Aspects of organic Chemistry*, 258 (1937).
- 54) Bilger & Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 823 (1936).
- 55) Norrish, Crone & Saltmarsh, *J. Chem. Soc.*, 145 (1934); Spence & Wild, *ibid.*, 352 (1937).
- 56) Norrish & Appleyard, *J. Chem. Soc.*, 874 (1931).
- 57) *Nature*, 140, 195 (1937).
- 58) *J. Chem. Phys.*, 7, 390 (1939).
- 59) J. P. Cunningham & H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, 6, 359 (1938).
- 60) *Trans. Farad. Soc.*, 31, 501 (1937).
- 61) *Acta Physicochim.*, U. R. S. S. 1, 762 (1935).
- 62) *loc. cit.*, see 33).
- 63) F. O. & K. K. Rice, *The Aliphatic free Radicals* (1935).
- 64) *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 137 (1936); *ibid.*, 59, 831 (1937); 60, 440 (1938); *ibid.*, 61, 1873 (1939).
- 65) *J. Chem. Phys.*, 8, 543 (1940).
- 66a) *Naturwiss.*, 26, 710 (1938).
- 66) Taylor & Yungers, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 1353 (1937).
- 67) J. E. Lennard-Jones & C. A. Culson, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 811 (1939).
- 68) *J. Chem. Phys.*, 8, 259 (1940).
- 69) *loc. cit.* See 21).
- 70) *J. Chem. Phys.*, 9, 480 (1941).
- 71) *Trans. Farad. Soc.*, 35, 1353 (1937).
- 72) *Proc. Roy. Soc.*, 31, 165 (1938).
- 73) *Trans. Farad. Soc.*, 32, 178 (1936).
- 74) West & Scalessinger, *ibid.*, see 13), (1933).
- 75) *J. Chem. Phys.*, 6, 325 (1938).
- 76) Bawn, *Trans. Farad. Soc.*, 34, 598 (1938).
- 77) F. R. Mayo & C. Walling, *Chem. Rev.*, 27, 372 (1940).