

有機置換基の反應性への影響

第 III 篇

置換有機酸の酸度理論

堀場研究室

理學博士 李 泰 圭

I. 序 論

前世紀の末期に於て W. Ostwald¹⁾ によりて有機酸の解離恒数が測定され發表されて以來、多くの研究者の注意は置換基の酸度に及ぼす影響に向けられた。之に關する從來の理論を大別すると次の二つとなる。

電子移動説(結合傳達説) 此の素朴なる概念は第 I 篇に於て既に述べられた。即ち置換基の影響は化學結合を通して解離性水素に傳はるものであつて、其の本性を分子内に起る電子移動にあるとするのである。此の説は W. Ostwald¹⁾ に依つて既に暗示されて居たのであるが、G. N. Lewis²⁾ によつて始めて電子概念が導入され、Langmuir³⁾、Robinson³⁾、Ingold²⁾ 等に依つて發展されたものである。

電場説(空間傳達説) 之は置換基の影響は化學結合を通して解離性の水素原子に及ぶのではなく、空間(溶媒)を通して直接後者に及ぶとするのである。即ち置換基の作る電場に依るとする。此の説は Bjerrum³⁾ に依つて唱導されてより Kirkwood 及 Westheimer⁴⁾ 及 Jenkins⁵⁾ に依つて改良されて居る。

著者は第 I 篇に於て置換基の誘導効果及共鳴効果を量子學的に考察し、是等の化學結合による傳達を定量的見地に於て論じた。即ち從來の電子移動説に定量的根據を與へたのである。本報に於ては第 I 篇の理論を應用して酸度に及ぼす置換基の影響を考察しようとする。尙ほ空間傳達説に對する論議は本報の終りに於てなされるであらう。

1) Ostwald, Z. physik. Chem., **3** (1889), 418.

2) 第 I 篇の文獻 3), 4), 5) 及 6) 參照.

3) Bjerrum, Z. physik. Chem., **106** (1923), 219.

4) Kirkwood and Westheimer, J. Chem. Phys., **6** (1938), 506, 513; Westheimer and Shookhoff, J. Am. Chem. Soc., **61** (1939), 555; Westheimer, *ibid.*, **61** (1939), 1977.

5) Jenkins, J. Chem. Soc., (1939), 640, 1137, 1780.

II. 酸度に対する置換基の影響の厳密なる考察

RCOOH なる酸分子が $\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{RCOO}^-$ の如く解離するに要する仕事即ち自由エネルギーの變化, $\Delta F^\circ = -RT \ln K$ (但し K は此の解離平衡の平衡恒數) は Magee, 李及 Eyring⁶⁾ に依つて指摘されたる如く酸分子を中性基 RCOO 及 H に解離するに要するエネルギーと此の兩者を荷電するに要するエネルギーの和と考へることが出来る. 而して後者は凡ての酸に對して略、同一と考へられるが故に、置換基の影響は前者の差異にある如く考へられる. 即ち置換基の作用に依つて O-H 結合が強くなりたるときには此の中性解離に要する仕事は大なるべく、亦逆の場合も眞である. 従つて前者の場合には弱酸を生じ、後者の場合には強酸を生ずる. 今斯かる假定の下に置換基の酸度に対する影響を考察せんとする.

置換酸の解離恒數 K_X , 非置換酸のそれを K_H とする. 然らば

$$\ln \frac{K_X}{K_H} = - \frac{\delta \Delta F^\circ}{RT} \quad (1)$$

を得る. 茲に於て $\delta \Delta F^\circ$ は置換及置換酸の解離に於ける仕事の差である. 今之を前記の中性解離に要する仕事の兩酸に於ける差とすれば之は主として兩者に於ける RCOO 及 H 間の靜電的引力の差に起因する. 即ち

$$\delta \Delta F^\circ = - \sum_i \frac{e_X(i) e_X(H) - e_H(i) e_H(H)}{r_i D_i}$$

茲に於て $e_X(H)$ 及 $e_X(i)$ は夫々置換酸に於ける解離性水素とそれより i 番目の原子の電荷を示し, $e_H(i)$ 及 $e_H(H)$ は非置換酸に於ける相當量を示す. r_i は H 原子と i 番目の原子間の距離, D_i は此の兩者間の媒質の透電恒數である. 今置換基に依りて i 番目の原子及解離性水素に誘導されたる電荷を夫々 $\epsilon(i)$ 及 $\epsilon(H)$ とすれば, $\epsilon(i) = e_X(i) - e_H(i)$ 及 $\epsilon(H) = e_X(H) - e_H(H)$ である. 然らば $\epsilon(i)$ 及 $\epsilon(H)$ が小であるとの假定の下に

$$\delta \Delta F^\circ = - \sum_i \frac{e_H(i) \epsilon(H) + \epsilon(i) e_H(H)}{r_i D_i} \quad (2)$$

を得る. (2) に於て D_i は所謂有效透電恒數にして、原子間の距離に關係するものである. 今、解離性水素とそれに結合せる酸素間の透電恒數を D_1 とすれば之は他の D_i に比し最小にして、之を眞空に於けるが如く 1 と置き得る. 何となれば O-H の間には他の分子が存在しないからである. 水溶液に於て D_2, D_3 等を 80 (水の透電恒數) に置くことは出来ないが少くとも D_1 に比し一桁程大なるものと想像される. 故に (2) は一次近似に於て

6) Magee, Ri and Eyring, J. Chem. Phys., 9 (1941), 417.

$$\delta \Delta F^\circ = - \frac{e_H(O) \epsilon(H) + \epsilon(O) e_H(H)}{r_1 D_1} \quad (3)$$

と書き得る。(3)に於て $\epsilon(H)$ 及 $\epsilon(O)$ は同符號電荷であるが、 $e_H(O)$ 及 $e_H(H)$ は異符號である。尙ほ $\epsilon(H) = f \epsilon(O)$ 、 $e_H(O) = -f' e_H(H)$ にて、 f 及 f' は或一定の分數を意味する。斯かる關係を(3)に代入すると

$$\delta \Delta F^\circ = - \frac{C \epsilon(O) e_H(H)}{r_1 D_1} = -a \epsilon(O) \quad (4)$$

なる關係を得る。

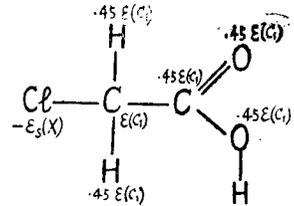
(4)式の a なる恒數を理論的に計算するには $e_H(H)$ 即ち COOH 基の分極度を計算する必要がある。之の計算は困難なるが故に實驗と一致する様 75% の分極度を假定すると、 $a = 1/1.3$ (電子單位/Å) と置き得る。之は第 II 篇の $a = 1/1.6$ より稍大なる値である。但し 75% なる分極度は H_2O ($\mu = 1.84 \text{ D}$) に於ける O-H 結合の分極度の約 2 倍にて、合理的な値なる如く考へられる。

(1) 脂肪酸の比較酸度

扱て(4)式の a に就き以上の如き數値が與へられれば、(1)式を用ひて置換基の構造電荷 $\epsilon_s(X)$ (第 I 篇第 1 表) より置換及び非置換脂肪酸の比較酸度

K_X/K_H を求めることが出来る。此の場合 $\epsilon(O)$ の計算方法は次の如くである。例へば一鹽化醋酸に於て Cl の誘導効果による電荷分布は第 I 篇の結果によりて第 1 圖の如く與へられる。

故に第 I 篇に於ける如く、誘導電荷の總和を Cl の構造電荷 $\epsilon_s(X)$ に等置し Cl に結合せる炭素の電荷 $\epsilon(C_1)$ を求めることが出来る。従つて解離性水素に結合せる酸素の電荷 $\epsilon(O)$ は次の如く與へられる。



第 1 圖 * $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 分子内に於ける電荷分布
 $\epsilon(C_1) = \epsilon_s(\text{Cl}) / (1 + 4 \times .45 + .45^2)$
 $\epsilon(O) = .45^2 \epsilon(C_1)$

$$\epsilon(O) = \frac{0.45^2 \epsilon_s(\text{Cl})}{1 + 4 \times .45 + .45^2} \quad (5)$$

(2) 芳香酸の比較酸度

置換芳香酸の比較酸度の計算は之を m-酸と p-酸に分類して述べた方が便利である。何となれば前者に於ては誘導効果のみが影響するに反し、後者に於ては之と共に共鳴効果が影響するからである。

7) O-H 結合は分極されてゐるが故に $f < 0.45$ の如く考へられる。 f' も小なる數と考へられるが故に(4)に於て $C \approx 1$ である。

* 本圖に於て解離性水素に結合せる酸素の電荷は $.45 \epsilon(C_1)$ とあるが、 $.45^2 \epsilon(C_1)$ の誤り。

(A) m-芳香酸の比較酸度

此の場合に於ける比較酸度の計算方法は置換脂肪酸の場合と略、同様である。m-芳香酸例へば $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ に於ける誘導電荷の分布は第2圖の如くである(第I篇第1圖参照)。茲に於て、第I篇に於ける如く、 $\epsilon_s(\text{Cl}) = (6+5 \times 0.45) \epsilon_i$ であるが、 $0.45\epsilon_i = (1+1+.45) \epsilon'_i$ なる假定を用ひた。即ち COOH 基に於ける總電荷は他の核炭素に結合せる水素のそれに等しいとしたのである。斯かる假定の下に m-酸の解離性水素に結合せる酸素の電荷 $\epsilon_m(\text{O})$ は次の如く與へられる。

$$\epsilon_m(\text{O}) = \frac{\epsilon_s(\text{X})}{6+5 \times .45} \times \frac{.45^2}{2+.45} \quad (6)$$

他の酸に就ても同様の計算が應用される。

(B) p-芳香酸の比較酸度

p-酸の場合には、Clの誘導効果に依る第2圖の如き電荷分布の他に、第3圖の如き共鳴効果に依る電荷分布が重なる。此の場合に於ても第2圖に於けると同様、 $0.45 \epsilon_r = (1+1+.45) \epsilon'_r$ なる關係が假定された。故に水酸基性酸素に誘導される共鳴電荷 $\epsilon_r(\text{O})$ は次の如く與へられる。

$$\epsilon_r(\text{O}) = \frac{0.45^2 \epsilon_r}{2+.45} \quad (7)$$

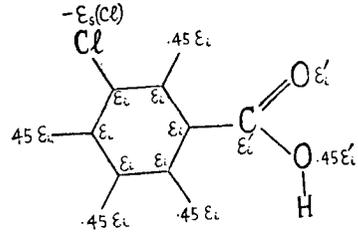
従つて $\epsilon_p(\text{O})$ は(6)及(7)の和にて與へられるべきであるが、實驗と一致せしめる爲には、 $\epsilon_p(\text{O})$ は次の如く與へられなければならない。

$$\epsilon_p(\text{O}) = \epsilon_m(\text{O}) + 1/2 \epsilon_r(\text{O}) \quad (8)$$

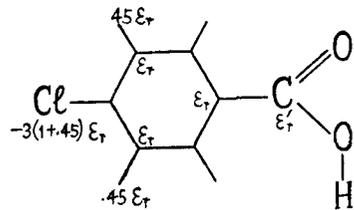
此の理由は後に考察されるであらう。故に ϵ_r が分れば、(6)、(7) 及 (8) に依りて $\epsilon_p(\text{O})$ が計算され、従つて p-置換酸の比較酸度 K_X / K_H が計算される。

共鳴電荷、 $\epsilon_r = \epsilon_p(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})$ 、は第II篇第20表に示されてゐる。今是等の値と共に双極子能率より求めたる此の値を表示すれば第1表の如くである。

* 本圖に於てカーボニル酸素の共鳴電荷は ϵ'_r 、水酸基性酸素の電荷は $0.45 \epsilon'_r$ である。



第2圖 m-Cl·C₆H₄·COOH 分子内に於ける誘導電荷の分布
 $\epsilon_i = \epsilon_s(\text{X}) / (6 + 5 \times .45)$
 $\epsilon'_i = .45 \epsilon_i / (2 + .45)$
 $\epsilon_m(\text{O}) = .45 \epsilon'_i$



第3圖* p-Cl·C₆H₄·COOH 分子内に於ける共鳴電荷の分布
 $\epsilon'_r = .45 \epsilon_r / (2 + .45)$
 $\epsilon_r(\text{O}) = .45 \epsilon'_r$

第 1 表 (ϵ_r の値)
C₆H₅X の核炭素の共鳴電荷

置換基	$\epsilon_r \times 10^{10}$ e.s.u.	算 出 法	文献番號
F	-0.141	双極子能率: μ C ₆ H ₅ F=1.57 D (氣體)	1)
	-0.0896	硝化速度	2)
Cl	-0.100	双極子能率: μ C ₆ H ₅ Cl=1.70 D (氣體)	1)
	-0.0879	硝化速度	2)
Br	-0.0815	双極子能率: μ C ₆ H ₅ Br=1.71 D (氣體)	3)
	-0.0855	硝化速度	2)
I	-0.0775	双極子能率: μ C ₆ H ₅ I=1.30 D	4)
	-0.0834	硝化速度	2)
CH ₃	-0.0404	硝化速度	2)
NH ₂	-0.0121	双極子能率: μ C ₆ H ₅ NH ₂ =1.55, μ n-C ₃ H ₇ NH ₂ =1.39 (氣體)	4)
NO ₂	0.0129	双極子能率: μ C ₆ H ₅ NO ₂ =4.19, μ C ₂ H ₅ NO ₂ =4.03 (氣體)	4)
	0.057	硝化速度	2)
CN	0.0715	双極子能率: μ C ₆ H ₅ CN=4.37, μ n-C ₂ H ₅ CN=3.46	4)
COOH	0.0149	双極子能率: μ C ₆ H ₅ COOH=1.78, μ CH ₃ ·CH ₂ COON=1.59(氣體)	5) 4)
	0.0460	硝化速度	2)
OH	-0.0276	双極子能率: μ C ₆ H ₅ OH=1.73, μ (CH ₃) ₃ COH=1.65	4)
CH ₃ O	-0.208	双極子能率: μ CH ₃ OC ₆ H ₅ =1.23, μ CH ₃ OCH ₃ =1.32(氣體)	4)
C ₂ H ₅ O	-0.223	双極子能率: μ C ₂ H ₅ OC ₆ H ₅ =1.28(氣體) μ C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ =1.46(氣體)	4)

- 1) McAlpine and Smyth, J. Chem. Phys., **3** (1935), 55.
- 2) 李, 本論文第Ⅱ篇参照, Ri and Eyring, J. Chem. Phys., **8** (1940), 433.
- 3) Groves and Sugden, J. Chem. Soc., (1935), 971.
- 4) Trans. Farad. Soc., **30** (1934), Appendix.
- 5) Brooks and Hobbs, J. Am. Chem. Soc., **62** (1940), 2851.

双極子能率より ϵ_r を求める方法は次の如くである。第Ⅱ篇に於ける如く一置換ベンゼンの双極子能率は置換基の誘導効果による部分と共鳴効果による部分とよりなるとする。即ち

$$\mu_{C_6H_5X} = \mu_{ind} + \mu_{res} \quad (9)$$

を假定する。茲に於て μ_{ind} 及 μ_{res} は第Ⅱ篇の(5)式及(8)式に依りて夫々次の如く與へられる(尙ほ第Ⅰ篇の第1圖及第3圖参照)。

$$\mu_{ind} = -\epsilon_s(X) \left\{ d_b + d_{c-X} + \frac{.45}{6+5 \times .45} (d_b + d_{c-H}) \right\} \quad (10)$$

$$\mu_{res} = -3(1+.45) \epsilon_r (d_b + d_{c-X}) \quad (11)$$

故に C₆H₅X の双極子能率 $\mu_{C_6H_5X}$ と第Ⅰ篇第1表の構造電荷 $\epsilon_s(X)$ の値より(9), (10)及(11)式に依りて ϵ_r を計算し得る。併し、此の方法は第Ⅱ篇に於て指摘せる如く、單原子置換基の場合にのみ許される。故に他の複合置換基の場合に於ては第Ⅱ篇に於ける如く、 $\mu_{ind} = \mu_{ali}$ を假定した。第1表に計算に使用したる双極子能率が與へられてゐる。

(5)式によりて、實測値の脂肪酸の比較酸度より構造電荷 $\epsilon_s(X)$ を求める事も可能である。第Ⅱ篇第1表に此の方法にて求めたる値も掲げられてゐる。

III. 計算結果

以上の方法によりて、置換脂肪酸の比較酸度を計算せる結果は第2表に示されてゐる。第2表に於て、鹽化、臭化及沃化醋酸を除き計算値の比較酸度と實測値のそれとはよく一致することが分る。是等置換醋酸の場合に於ける違背に就ては後章に於て考察されるであらう。

第 2 表
(置換脂肪酸の比較酸度)

酸	$K \times 10^5$	文献番號	K_X / K_H (實測)	K_X / K_H (理論)	$\epsilon(O) \cdot 10^{10}$ e.s.u.
H(CH ₂)COOH	1.754	6)			
	1.73 (18°)	11)			
H(CH ₂) ₂ COOH	1.336	6)			
	1.32 (18°)				
H(CH ₂) ₃ COOH	1.515	6)			
	1.53 (18°)	10)			
H(CH ₂) ₄ COOH	1.38	6)			
	1.51 (18°)	10)			
H(CH ₂) ₅ COOH	1.32	6)			
	1.43 (18°)	10)			
H(CH ₂) ₆ COOH	1.28	6)			
	1.42 (18°)	10)			
H(CH ₂) ₇ COOH	1.275	6)			
H(CH ₂) ₈ COOH	1.11	6)			
Cl(CH ₂)COOH	137.8	6)	78.6	316	0.0638
	149 (18°)	11)	86.1 (18°)	363 (18°)	
Cl(CH ₂) ₂ COOH	8.0(18°)	11)	6.06(18°)	11.7 (18°)	0.0267
Cl(CH ₂) ₃ COOH	3.0	9)	1.98	2.36	0.0117
Cl(CH ₂) ₄ COOH	2.04	9)	1.48	1.46	0.00515
Br(CH ₂) COOH	129 (18°)	11)	74.6 (18°)	188 (18°)	0.0567
Br(CH ₂) ₂ COOH	10.2(18°)	11)	7.73(18°)	8.91(18°)	0.0237
Br(CH ₂) ₃ COOH	2.60	9)	1.72	2.14	0.0104
Br(CH ₂) ₄ COOH	1.91	9)	1.38	1.40	0.00458
I(CH ₂) COOH	70 (18°)	11)	40.5 (18°)	70.0 (18°)	0.0460
I(CH ₂) ₂ COOH	8.2(18°)	11)	6.21(18°)	5.96(18°)	0.0193
I(CH ₂) ₃ COOH	2.30	9)	1.52	1.96	0.00847
I(CH ₂) ₄ COOH	1.71	9)	1.24	1.32	0.00374
HO(CH ₂) COOH	13.03	7)	7.43	(7.43)	(0.00222)
HO(CH ₂) ₂ COOH	3.10	9)	2.32	2.31	0.00928

酸	$K \times 10^5$	文獻番號	K_X / K_H (實測)	K_X / K_H (理論)	$\epsilon(O) \cdot 10^{10}$ e.s.u.
HO(CH ₂) ₃ COOH	1.93	9)	1.27	1.44	0.00406
HO(CH ₂) ₄ COOH	—	—	—	1.17	0.00179
C ₆ H ₅ (CH ₂)COOH	4.88	6)	2.78	(2.78)	(0.0113)
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ COOH	2.19	6)	1.64	1.53	0.00472
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₃ COOH	1.75	6)	1.16	1.20	0.00205
C ₆ H ₅ (CH ₂) ₄ COOH	—	—	—	1.09	0.000910
HOOC(CH ₂)COOH	158 (18°)	7)	91.3 (18°)	(91.3)(18°)	0.0489
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	6.32(18°)	7)	4.79(18°)	6.61(18°)	0.0204
HOOC(CH ₂) ₃ COOH	4.79(18°)	7)	3.13(18°)	1.89(18°)	0.00686
HOOC(CH ₂) ₄ COOH	3.85(18°)	7)	2.55(18°)	1.44(18°)	0.00394
HOOC(CH ₂) ₅ COOH	3.19(18°)	7)	2.23(18°)	1.17(18°)	0.00172
HOOC(CH ₂) ₆ COOH	3.05(18°)	7)	2.15(18°)	1.08(18°)	0.000793
HOOC(CH ₂) ₇ COOH	2.88(18°)	7)			
	2.81	10)	2.20	1.03	0.000356
HOOC(CH ₂) ₈ COOH	2.70	9)	2.43	1.01	0.000160
-OOC(CH ₂)COOH	0.216(18°)	7)	0.125(18°)	(0.125)(18°)	(-0.0225)
-OOC(CH ₂) ₂ COOH	0.229(18°)	7)	0.173(18°)	0.419(18°)	-0.00940
-OOC(CH ₂) ₃ COOH	0.376(18°)	7)	0.246(18°)	0.685(18°)	-0.00408
-OOC(CH ₂) ₄ COOH	0.389(18°)	7)	0.258(18°)	0.846(18°)	-0.00181
-OOC(CH ₂) ₅ COOH	0.374(18°)	7)	0.262(18°)	0.928(18°)	-0.000812
-OOC(CH ₂) ₆ COOH	0.385(18°)	7)	0.271(18°)	0.967(18°)	-0.000364
-OOC(CH ₂) ₇ COOH	0.386(18°)	7)			
	0.385	10)	0.302	0.985	-0.000164
-OOC(CH ₂) ₈ COOH	0.250	9)	0.225	0.993	-0.735 · 10 ⁻⁴
+H ₃ N(CH ₂)COOH	492	8)	281	(281)	(0.0625)
+H ₃ N(CH ₂) ₂ COOH	25.1	8)	18.8	10.5	0.0261
+H ₃ N(CH ₂) ₃ COOH	5.89	8)	3.89	2.74	0.0113
+H ₃ N(CH ₂) ₄ COOH	5.37	8)	3.89	1.57	0.00503
+H ₃ N(CH ₂) ₅ COOH	4.68	8)	3.55	1.23	0.00225
+H ₃ N(CH ₂) ₆ COOH	3.72	8)	2.12	1.10	0.00101
+H ₃ N(CH ₂) ₁₂ COOH	2.25	8)	1.57	1.001	0.848 · 10 ⁻⁵
H(CH ₂) ₁₂ COOH	(1.43)	8)			

- 6) Dippy, Chem. Rev., **25** (1939), 151. 7) Adell, Z. physik. Chem. A, **185** (1939), 161.
 8) Neuberg, Proc. Roy. Soc. A, **158** (1937), 68.
 9) Landolt-Börnstein, Physikalische chemische Tabellen, Hauptwerk (1923).
 10) ibid., Dritter Ergänzungsband (1936). 11) Larson, Z. physik. Chem. A, **165** (1933), 53.
 12) 本表並に其他の諸表に於て特記せざる限り、酸の解離恒数は水溶液 25°C に於ける數値である。
 尙ほ本表に於て OH, C₆H₅, COOH, COO⁻, NH₃⁺ 置換酸の比較酸度は、是等の置換酸より
 求めたる構造電荷を用ひて計算された。

第 3 表
m-安息香酸の比較酸度

酸	K · 10 ⁵	文献番號	$\frac{K_X}{K_H}$ (實測)	$\frac{K_X}{K_H}$ (理論)		$\epsilon(O) \cdot 10^{10}$ e. s. u.	
				双極子能率或は置換酯酸の酸度より	硝化速度より	双極子能率或は置換酯酸の酸度より	硝化速度より
m-X · C ₆ H ₄ COOH							
X=H	6.27	6)					
	0.513 *	6)					
	2.29 †	6)					
	6.5 (20°)	13)					
	6.52(18°)	13)					
F	13.65	6)	2.18	2.74	2.00	0.0112	0.00771
	1.41 *	6)	2.74 *				
Cl	14.8	6)	2.36	2.35	2.36	0.00947	0.00950
	1.45 *	6)	2.83 *				
Br	15.4	6)	2.46	2.14	2.38	0.00842	0.00960
	1.35 *	6)	2.63 *				
I	14.1	6)	2.25	1.86	1.97	0.00687	0.00750
	1.41 *	6)	2.74 *				
OH	8.3	6)	1.32	1.35		0.00330	
	2.43 †	6)	1.06 †				
COOH	29.0	14)	4.63	2.34		0.00945	
CH ₃	5.35	6)	0.853		0.909		-0.00106
C ₆ H ₅				1.16		0.00168	
NO ₂	32.1	6)	5.12	5.67		0.0192	
CH ₃ O	8.17	6)	1.30	1.55		0.00482	
	2.87 †	6)	1.25 †				
C ₆ H ₅ O	11.2	6)	1.78	1.79		0.00643	
CN	19.9	9)	3.17	5.60		0.0191	
C ₂ H ₅ O				1.47		0.00424	
COO ⁻	2.5(18°)	14)	0.0383(18°)				
+NH ₃	126(20°)	10)	19.4(20°)				

* 50% CH₃OH 水溶液

† 25% C₂H₅OH 水溶液

13) Landolt-Börnstein, Physikalische chemische Tabellen, Erster Ergänzungsband (1927).

14) *ibid.*, Zweiter Ergänzungsband (1931).

扱て此種の比較に於て $4pK = -\log(K_X/K_H)$ が用ひられてゐる. 併し此の比較法は著者のそれより鋭敏ではない. 例へば Cl · CH₂COOH の場合に於て比較酸度の實測値と計算値の比は

第 4 表
p-安息香酸の比較酸度

酸	K · 10 ⁵	文獻番號	$\frac{K_X}{K_H}$ (實測)	$\frac{K_X}{K_H}$ (理論)		$\epsilon(O) \cdot 10^{10}$ e. s. u.	
				双極子能率或は置換醋酸の酸度より	硝化速度より	双極子能率或は置換醋酸の酸度より	硝化速度より
p-X · C ₆ H ₄ · COOH							
X=F	7.22	6)	1.15	1.61	1.43	0.00532	0.00398
	0.832 *	6)	1.62 *				
Cl	10.55	6)	1.68	1.61	1.69	0.00530	0.00584
	1.00 *	6)	1.95 *				
Br	10.77	6)	1.71	1.57	1.73	0.00503	0.00605
	0.933 *	6)	1.82 *				
I				1.39	1.44	0.00365	0.00402
	1.00 *	6)	1.95 *				
OH	2.9	6)	0.463	0.478			-0.00819
	0.750 †	6)	0.328				
CH ₃	4.24	6)	0.676		0.782		-0.00273
CH ₃ O	3.38	6)	0.539	0.685		-0.00418	
	1.16 *	6)	0.507 *				
C ₂ H ₅ O	3.00	6)	0.478				
CN	31.0	14)	4.94	7.33		0.0221	
COOH	31.0	14)	4.95	2.48		0.0151	
COO ⁻	1.5(16°)	14)	0.230				
NH ₃ ⁺	588(20°)	10)	90.5				
NO ₂	37.6	6)	6.00	5.32		0.0185	
C ₂ H ₅	4.44	6)	0.708				
iso-C ₃ H ₇	4.43	6)	0.707				
tert-C ₄ H ₉	3.98	6)	0.635				
C ₂ H ₅ O				0.676		-0.00437	

* 50% CH₃OH 水溶液

† 25% C₂H₅OH 水溶液

1:4.02 であるが、4pK にては 1:1.32 となりて相當の一致を示す。故に定量的研究の爲には、 K_X/K_H を使用した方がよい。

尙ほ分極性置換基 COOH とイオン置換基 COO⁻ 及 NH₃⁺ に於て、實測値は醋酸以上に於て炭素結鎖の長さに無關係に一定であることが分る。之は COOH 基と是等の基との相互作用によりて酸分子が彎曲し、此の兩者の距離が或一定距離に近接する爲、置換基の影響が媒質を通して直接解離性水素に傳達されるに依る如く考へられる。(V. 論議の部参照)

m- 及 p- 置換安息香酸に就ての結果は夫々第 3 及 4 表の如くである。兩者共、實測値と計算値の一致は十分である。但し p- 酸に於ける一致は(8)式に於て、共鳴電荷 $\epsilon_r(O)$ に對して導入せる 1/2 なる因子による。次に此の因子の意味を考察せんとする。

Bennett 及 Glasstone⁹⁾ はベクトル加法に依りて p-ハロゲン 及 p-ニトロ置換のフェノール、アニソール及アニリンの双極子能率を研究したるに、之は OH, OCH₃ 及 NH₂ とハロゲン 及ニトロ基による双極子能率の他に、新しき附加的双極子能率を含んでゐる事を認めた。而して此の能率はベンゼン核を通して前者の基より後者の基へ向ふのである。之の生ずる理由は恐らく是等のパラ置換體に於て、パラ置換基同志の相互作用(附加的共鳴効果)に依り他の新しき電子移動が生ずるによる如く思はれる。此の結果ハロゲンの共鳴効果は減少し、NO₂ のそれは増大することが理解される。COOH 基の構造は複雑なるが爲、p-置換酸を彼等の如くベクトル加法によりて研究することは困難である。然し此の場合に於ても前述の如き附加的共鳴効果が起り得ると想像される。故に計算の便宜の爲、凡ての置換基の共鳴効果は此の附加的共鳴効果の爲 1/2 に減少するとした。之は NO₂ 基に對しては明かに事實に反する假定である。實際に於て、上掲の諸表及以下の諸表より NO₂ 置換酸の酸度の計算値より小なることが見られる。

IV. Hammett 方程式

Hammett¹⁰⁾ は各種の化學平衡及び反應速度に對する置換基の影響を研究し、次の如き所謂 Hammett 關係式の成立することを確めた。

$$\log K_X = \log K_H + \sigma \rho \quad (12)$$

(12)式に於て K_X 及 K_H は夫々置換及非置換體の平衡恒數(或は反應速度)、σ は置換基 X に特有なる恒數、ρ は反應物質例へば酸に關係する恒數である。次に彼は σ 及 ρ を個々別々に定める爲、X·C₆H₄·COOH の解離平衡に於ける ρ を 1 と置き、種々の置換基に對する σ 及種々の平衡及反應に對する ρ の値を定めて表示してゐる。

(1) σ 及 ρ の理論的計算

Hammett 方程式は本篇の(4)式、即ち

$$-\delta \Delta F^\circ = a \epsilon(O) = RT \ln (K_X/K_H) \quad (4a)$$

に相當する。故に(12)及(4a)式より

$$\sigma \rho = \frac{a \epsilon(O)}{2.303 RT} \quad (13)$$

なる關係が成立する。即ち σ は置換及非置換安息香酸の自由エネルギーの差を 2.3 RT の單位にて表はせるものである。(13)式に於て ε(O) は構造電荷より求められる量である。故に(6)及(7)式に依りて置換安息香酸の ε(O) を求むれば(13)式に依りて σ を計算し得る。第5表

9) Bennett & Glasstone, Proc. Roy. Soc. A, 145 (1934), 71.

10) Hammett, Physical Organic Chemistry (McGraw-Hill, 1940), p. 160.

第 5 表¹⁵⁾

σ の 數 値

置換基	σ_i 値		σ_r 値	
	Hammett 値	理論値	Hammett 値	理論値
F	0.337	0.438 0.302 *	-0.275	-0.230 -0.146 *
Cl	0.375	0.371 0.372 *	-0.146	-0.163 -0.143 *
Br	0.391	0.330 0.376 *	-0.159	-0.133 -0.139 *
I	0.352	0.269 0.294 *	-0.076	-0.126 -0.136 *
CH ₃	-0.069	-0.0415 *	-0.101	-0.0657 *
NH ₂	-0.161	-0.322	-0.499	-0.0192
NO ₂	0.710	0.754	0.0689	0.021 0.0928 *
CN	0.678	0.748	0.193	0.117
COOH	0.355	0.370	0.0290	0.0243 0.0750 *
OH	0.121	0.129 †	-0.455	-0.450
OCH ₃	0.115	0.189 †	-0.383	-0.339
OC ₂ H ₅	0.150	0.166 †	-0.40	-0.364
OC ₆ H ₅	0.250	0.242 †	-0.571	—
C ₆ H ₅	0.218	0.0658 †	-0.209	—

15) 此の表に於て, * は硝化速度より † は酸度より, 其他は双極子能率より求めたるものである。に於て斯かる方法にて計算せる結果と Hammett に依りて與へられたる數値が比較されてゐる。表に於て σ_i は安息香酸の $\epsilon_m(O)$ より, σ_r は $\epsilon_p(O) - \epsilon_m(O)$ なる値より求めたる數値である。Hammett の實驗的に求めたる σ 値と著者の求めたる數値との一致は十分であると言ひ得よう。

(13)式より

$$\rho = \frac{a' \epsilon'(O)}{a_b \epsilon_b(O)} \quad (14)$$

なる關係式を得る。茲に於て $\epsilon'(O)$ 及 $\epsilon_b(O)$ は夫々考慮中の酸及安息香酸の水酸性酸素の電荷を示し, a' 及 a_b は夫々の酸に對する前述の恒數を示す。今 $a' \simeq a_b$ と假定してフェニル醋酸, フェニルプロピオン酸, 桂皮酸等に對する ρ を求むれば第 6 表の如くなり, Hammett 値との一致は満足すべきものであることが分る。但し桂皮酸に於て側鎖 $-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COOH}$ は共軛二重結合である故, 3 個の炭素及カルボニール酸素は同一電荷を有するとした。

第 6 表
ρ の 値

酸	ρ (Hammett 値)	ρ (理論値)
C ₆ H ₅ ·COOH	1	1
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·COOH	0.471	0.366
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂ ·COOH	0.212	0.152
C ₆ H ₅ ·CH:CH·COOH	0.466	0.457

(14)式に依りて ρ は考慮中の或置換及非置換酸の自由エネルギーの差と同一置換及非置換安息香酸の自由エネルギーの差の比であることが分る。且つ之は構造電荷には無關係にして、専ら置換基の影響の傳達様式

にのみ關係することが理解される。

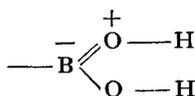
以上の如き方法にて、フェノール、アニリニウムイオン、ジメチルアニリニウムイオン、フェニル硼素酸及フェニル砒素酸等に就き ρ を求むれば第 7 表の如くである。茲に於てフェノールの理論値の Hammett 値よりの違背

は殊に著しい。之は此の場合 a' = a_b なる假定の不當なることに依る。今 a_b = 2.5 a' を假定すれば理論値は實測値と一致する。即ちフェノールの OH 結合は安息香酸のそれより、2.5 倍程弱く分極されてゐるとするの

第 7 表
ρ の 値

酸	ρ (Hammett 値)	ρ (理論値)
C ₆ H ₅ ·OH	2.01	5.45
C ₆ H ₅ ·NH ₃ ⁺	2.73	2.31
C ₆ H ₅ ·N(CH ₃) ₃ ⁺	2.99	2.16
C ₆ H ₅ ·B(OH) ₂	2.143	2.04
C ₆ H ₅ AsO(OH) ₂	0.823	0.790

ある。之は安息香酸がフェノールより 6.00 × 10⁶ 倍強い酸である事實と定性的に一致する。次にフェニル硼素酸の ρ は次の如き假定の下になされた。硼素原子には空位の π 分子軌道がある爲、次の如く



二重結合を作り得ると考へるのである。

之を要するに何れの場合に於ても(14)式に於て a' ≃ a_b ≃ 1/1.3 (電子単位 / Å) と置く事により、ρ を計算し得る。従つて、構造電荷より著者の理論によりて置換及非置換酸の比較酸度を計算し得るのである。若しも、之が實驗と一致しない時には以上の假定が成立しないか、或は分子構造の可變性(即ち二重結合の生成、分子の彎曲等)によるものと斷すべきである。

(2) Hammett 値に依る比較の意義

以上に於て、置換及非置換酸の比較酸度に對する理論値と實驗値の對比を行ふに當り、紙數を省く爲、數多の實驗より求めたる Hammett 値 σ 及 ρ と理論的に求めたる是等の値の對比を

以つてした。今是等の對比の意義を明かにする爲、フェニル醋酸に對する置換及非置換酸の比較酸度の理論値と實測値を第8表に例示する。表に於て第2列は解離性水素に結合せる酸素の電荷、第3及第4列は夫々 K_X/K_H の理論値及實測値である。第6表に依ればフェニル醋酸の ρ の實驗値と理論値は約 21% の違背を示してゐるに拘らず、第8表の K_X/K_H の理論及實測値は満足すべき一致を示す。第6及7表の凡ての酸に對して第8表 A, B の如き計算結果が對應する。仍而比較酸度の理論値と實測値の一致度を推測し得るであらう。

第 8 表
フェニル醋酸の比較酸度

〔A〕 m-酸							
置換基	F	Cl	Br	I	CH ₃	NO ₂	OCH ₃
$\epsilon_m(O) \cdot 10^{10}$ e. s. u.	0.00413	0.00349	0.00311	0.00253	-0.000390	0.00708	0.00178
K_X/K_H (理論)	1.46	1.37	1.32	1.26	0.965	1.90	1.17
K_X/K_H (實測)		1.48		1.42		2.21	
〔B〕 p-酸							
置換基	F	Cl	Br	I	CH ₃	NO ₂	OCH ₃
$\epsilon_p(O) \cdot 10^{10}$ e. s. u.	0.00199	0.00198	0.00188	0.00136	-0.00100	0.00794	-0.00132
K_X/K_H (理論)	1.20	1.19	1.19	1.13	0.914	2.05	0.888
K_X/K_H (實測)	1.16	1.32	1.33	1.36	0.875	2.89	0.893

V. 論 議

(1) 以上に於て置換基の影響は主として化學結合を通して、反應結合にまで傳達されるとした。即ち(2)式に於て解離性水素に直接結合せる原子以外の原子電荷の影響を無視した。之は恐らく透電恒數の無限大なる溶媒に於てのみ許容されることであらう。故に正確なる理論に於ては電場説即ち置換基の影響の空間的傳達をも考慮に入れなければならない。次に後者の寄與に就き考察せんとする。

溶媒の透電恒數の比較酸度への影響に就て、多くの研究がある¹¹⁾¹²⁾¹³⁾。Minnick 及 Kilpatrick¹²⁾ は兩者の關係に就き次の如き實驗式を提出した。

$$\ln \frac{K_X}{K_H} = A + B/D \quad (15)$$

茲に於て A 及 B は恒數、D は溶媒の透電恒數である。彼等は次の如き 3 個の興味ある事實を指

11) Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc. A, **140** (1933), 440.

12) Minnick and Kilpatrick, J. Phys. Chem., **43** (1939), 259.

13) Elliol and Kilpatrick, *ibid.*, **45** (1941), 454, 466, 472, 485.

摘してゐる。(i) (15)式に於て B は、一般に極めて小なる恒數にて、D の或範圍内に於て $\ln(K_X/K_H) \simeq A$ と置き得ること。之は本研究に於て、置換基の影響の結合傳達のみを考へて媒質傳達を考慮しないことの妥當性を證明するものである。(ii) $1/D$ が更に大になると、 $\ln(K_X/K_H)$ は極大を通りて減少し始めること。之は(2)式に依りて當然に期待されることである。(2)式に於て置換基を除き凡ての原子電荷は解離性水素に結合せる酸素と同一符號の電度を持つ。故に $1/D$ が大なるに従ひ、(2)式に依りて、置換基の影響は漸次大になるが、或程荷以上大になると、解離性水素より最も大なる距離にある置換基それ自身の有する電荷(即ち $-\epsilon_s(X)$)も影響を持つ様になる。故に $|\delta\Delta F|$ は減少し始める。(iii) $\ln(K_X/K_H)$ は D の一義的函數にあらざる事。即ち同一 D の溶媒に就ても其の組成に關係すること。之は Magee, 李及 Eyring⁶⁾ の研究より期待される事である。即ち彼等は酸解離に於て、溶媒分子が正負兩イオンに凝結することを示してゐる。故に溶媒分子の特性に依りて凝結に差異を生じ、従つて $\delta\Delta F^\circ$ に變化を生ずる様になる。

第2表に於て醋酸の Cl, Br, CN 等負電性の強き置換基による置換酸の比較酸度が理論値より小となるのは是等置換基と解離性水素との距離が近き爲、前者の電荷の影響が媒質を通して後者に直接傳達されるによる如く思はれる(前記(ii)の項参照)。然し此の影響はプロピオン酸に於て既に無視し得る程にて(第2表)、置換基及解離性水素間の距離の増大(従つて有効透電恒數の増大)と共に急激に減少するものである。故に置換基の影響の媒質傳達は結合傳達に比し、一般に、一次近似に於て無視し得ると考へられる。

(2) 上述の理論及實驗的見地よりすれば、置換基の影響に關し、媒質傳達を重視する所謂電場説は誤謬の如く考へられる。此の説の唯一の強味は、簡單なる假定に依りてよく置換基と COOH 基との距離に關し實測値に近き原子距離を與へることである。併し其の理論自體に於て、既に多くの假定と平均化の方法が含まれてゐることに注意しなければならない。例へば、Kirkwood 及 Westheimer⁴⁾ は酸分子を球狀或は橢圓體狀の低透電體($D \simeq 2$)と假定し、之を高透電媒質中(水、 $D \simeq 80$)の穴と考へて、其の有効透電恒數を求めた。而して之を、例へば醋酸の場合に於て、 $RT \ln(K_1/4K_2) = e^2(rD)$ に代入して r を計算するのである。但し K_1, K_2 は醋酸の第1及第2解離恒數、e は電子電荷である。斯かる方法にて Bjerrum 理論にては計算不可能の場合例へば醋酸の場合等に於ても r のよき値を得てゐる。併し此の場合、巨視的現象のみに應用すべき透電恒數を1個の分子に就ても考へるのは當を得たるものにあらず、一種の平均化の方法としてのみ許されるであらう。且つ電場説の支持者等^{3) 4) 5)}は何れも酸中の解離性水素に對し一電子單位の電荷を與へてゐるが、之は完全電離に於てのみ許される事である。故に正

確なる考察に於ては、著者の理論に於ける如く、正規酸分子中の O-H 結合の分極度を考慮しなければならぬ。實際に於て著者の推算に依れば此の H 原子は 0.75 e の電荷しか持つてゐないことが分つた。尙ほ此の理論は著者の理論の如く、凡ての場合によく適用されるものでないことを附言して置く。電子移動説の下に、實驗的見地より脂肪酸の酸度を系統化せんとする試みは最近 Branch 及 Calvin¹⁴⁾ によりてなされてゐる。讀者の御参照を乞ふ。

V. 總 括

(1) 置換基の酸度に對する影響は

$$RT \ln (K_X/K_H) = a \epsilon(O) \quad (a)$$

にて與へられる。茲に於て K_X 及 K_H は夫々置換及非置換酸の解離恒數、 $\epsilon(O)$ は置換基に依りて解離性水素に結合せる原子例へば O, N, B, As 等に誘起されたる電荷、 a は此の水素の結合手の分極度並に其の距離に關係する恒數にして、 $1/1.3$ (電子單位 / Å) と置き得る。

(2) 置換基の影響の結合傳達に對する著者の理論(第 I 篇)と著者の提出せる負電性の新尺度即ち置換基の構造電荷(第 I 篇)を應用して、脂肪及芳香酸の置換及非置換酸の比較酸度を求めたるに満足すべきものであつた。

(3) Hammett 方程式中の σ 及 ρ を理論的に求めたるに實驗値との一致は十分であつた。従つて是等の恒數の意義をより鮮明にし得た。

(4) 媒質傳達に依る置換基の影響は結合傳達によるそれに比し、一次近似に於て無視し得る。

(5) 置換及非置換酸の比較酸度計算に於て實驗値と理論値との大なる違背は、多くの場合、(a) 式中の恒數 a の變化と分子構造の變化に起因する故特別の考慮を要する。

14) Branch and Calvin, The Theory of Organic Chemistry (Prentice Hall, 1941) p. 224.