

有機置換基の反應性への影響

第 II 篇

一置換ベンゼンに於ける方位効果

堀場研究室

理學博士 李 泰 圭

I. 序 論

一置換ベンゼン, C_6H_5X , を硝化, ハロゲン化或はスルホン化する場合, X が CH_3 , NH_2 , OH , ハロゲン等の時には第二の基がオルソ或はパラの位置に入り, メタには餘り入らないが X が NO_2 , $COOH$, SO_3H 等のときには, メタに入りオルソ及パラには餘り入らない. 此の所謂方位効果(Orientation effect)なる現象は從來種々に説明されて居たのであるが, 近世有機化學に於ては次の如き二つの假定によつて説明されて居る¹⁾.

(a) 硝化劑, ハロゲン化劑, スルホン化劑等は NO_2^+ , X^+ (ハロゲン), SO_3H^+ 等を供給するものであり, 是等のイオンが夫々の反應に關與する.

(b) オルソ及パラ方向性の置換基は是等の原子上の電子密度をメタのそれに比し大にし, メタ方向性の置換基は此の原子上の電子密度を他の原子のそれよりも大にする.

然し之は定性的説明にて未だ嘗て一置換ベンゼンに於ける電子密度を正確に計算せる文獻もなく²⁾, 又是等の反應が實際にイオン反應なりや否やに就ても疑問の餘地が存在する. 著者は之等の點を明かにし, 從來の理論に定量的根據を與へんとして, 先づ硝化反應³⁾に就き研究した.

II. 硝化反應に於ける活性化複合物の模型

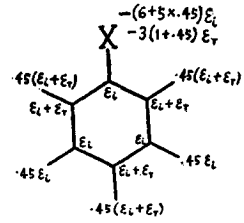
硝化反應に於て吾人は次の如き活性化複合物の模型を想定した.

(1) 活性化複合物生成に於て硝化劑 $X \cdot NO_2$ は陰イオン X^- 及 NO_2^+ に解離し, 後者は反應すべき核炭素と相隣り合ひて存在する.

- 1) Watson, Modern Theory of Organic Chemistry (Oxford, 1937); Hammett, Physical Organic Chemistry (McGraw-Hill, 1940).
- 2) 詳しくは文獻 18) を参照されたし.
- 3) 硝化反應に對する研究が, ハロゲン化, スルホン化反應等に比べると, より完全に行はれて居り, 且つ條件が簡單である.

(2) 一置換ベンゼンに於ける電荷の分布は、第 I 篇の第 1 圖 (誘導効果) 及第 3 圖 (共鳴効果) より第 1 圖の如きものと考へられる。即ち

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_m(C) &= \varepsilon_l(C) = \varepsilon_i \\ \varepsilon_p(C) &= \varepsilon_o(C) = \varepsilon_i + \varepsilon_r \\ \varepsilon(X) &= -(6+5 \times .45)\varepsilon_i - 3(1+.45)\varepsilon_r \end{aligned} \right\} (1)$$



茲に於て $\varepsilon(X)$ は置換基, X, 上の電荷, $\varepsilon_l(C)$ は置換基と結合せる核炭素上の電荷, $\varepsilon_o(C)$, $\varepsilon_m(C)$, $\varepsilon_p(C)$ 等は夫々オルソ, メタ, パラ炭素上の電荷を示す。

(3) 一置換ベンゼン及ベンゼンの硝化反應に於ける活性化自由エネルギーの差 $\delta\Delta F^\ddagger$ は次の如く考へられる。

$$\delta\Delta F^\ddagger = \varepsilon_y(C) \varepsilon_n / (rD) \quad (2)$$

茲に於て, $\varepsilon_y(C)$ は C_6H_5X の反應炭素の電荷 ($y=o, m, p$) と C_6H_6 の反應炭素の電荷との差, ε_n は NO_2^\ddagger の電荷, r は反應炭素と NO_2^\ddagger との距離, D は此の兩者間の媒體の透電恒數である。即ち $\delta\Delta F^\ddagger$ は専ら C_6H_5X 及 C_6H_6 の反應炭素に對する NO_2^\ddagger の靜電作用の差異に依るものとした。故に

$$\frac{k_y}{k_H} = e^{-\frac{\varepsilon_y(C) \varepsilon_n / (rD)}{RT}} \quad (3)$$

茲に k_y は置換ベンゼンの y 位置の反應炭素の反應速度, k_H はベンゼンの或一個の炭素の反應速度である。但し反應速度式中の非指數因子は此の兩者に於て等しいとした。

(3)式に於て $\varepsilon_n = 4.80 \cdot 10^{10}$ e. s. u. とし, $r = 1.6 \text{ \AA}$, $D = 1$ と取れば k_o/k_H , k_m/k_H 及 k_p/k_H 等より C_6H_5X の電荷分布を計算する事が出来る。但し r 及 D を以上の如く取りたるは次の理由に依る。今簡單のために NO_2^\ddagger 中の N 原子に 1 電子單位の正電荷が集中されて存在するとする。活性化複合物に於て變化し、つある結合の距離は規準のそれより約 10% 程延長されて居る事が常である⁹⁾。故に r を 1.6 \AA とした。但し C-N の規準状態に於ける結合距離は 1.4 \AA である⁹⁾。次に $D = 1$ とせるは活性化複合物に於ては C と NO_2^\ddagger との間に何等の分子も存在しないからである。

- 4) Glasstone, Leidler and Eyring, The Theory of Rate Processes (McGraw-Hill, 1941), p. 151.
- 5) Pauling, The Nature of the Chemical Bonds (Cornell, 1939), p. 154 参照。本論文及以下の續報に於て, 化學結合の距離は實測値以外のものに就ては各原子の無極結合半徑の和に等しいとした。實測値の結合距離に就ては Brockway, Rev. Mod. Phys., 8 (1936), 231; Beach, Am. Ass. Adv. Sci. No. 7 (1939), p. 88 参照。

III. 分子内の電荷分布及双極子能率の計算

(1) 競争的硝化速度よりの計算

今一置換ベンゼンの硝化生成物、オルソ、メタ、パラ化合物の相対的分量を夫々 χ_o, χ_m, χ_p とする。而してベンゼン及一置換ベンゼンの共存に於ける硝化反應に於て、各硝化生成物の相対的分量を夫々 a_H 及 a_X とすれば次の如き關係を得る⁹⁾。

$$\left. \begin{aligned} (a) \quad k_o/k_H &= 3 \chi_o (a_X/a_H) \\ (b) \quad k_m/k_H &= 3 \chi_m (a_X/a_H) \\ (c) \quad k_p/k_H &= 6 \chi_p (a_X/a_H) \end{aligned} \right\} (4)$$

(4)の右邊に於ける諸量は既に測定されて居る。故に(1), (3), 及(4)式によりて、一置換ベンゼンの分子内に於ける電荷分布を計算することが出来る。従つて一置換ベンゼンの双極子能率 μ を計算し得る。何となれば後者は第1圖の電荷分布より次の如く與へられるからである。

$$\mu = \epsilon(X)(d_{C-X} + d_b) - \epsilon_m(H)(d_b + d_{C-H})$$

茲に於て $\epsilon_m(H)$ はメタ水素の電荷を示し、 d_{C-X} , d_b 及 d_{C-H} は夫々核炭素と置換基、X、との距離、核炭素間の距離、及核炭素とそれに結合せる水素との結合距離を示す。

次の計算に於ては、一次近似に於て $\epsilon_o(C) = \epsilon_p(C)$ を假定した。故に(4)の(a)式は計算には使用しない。計算に使用せる結合距離の値は第1表⁷⁾の如くである。茲に於て原子群より成れる置換基の d_{C-X} は核炭素1と直接結合せる原子(置換基中の)間の距離を示す。而して一次近似に於て $\epsilon(X)$ は此の原子の電荷とした。

第1表¹⁾ $d_b = 1.39 \text{ \AA}$ $d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$
(置換基と核炭素間の距離)

| | CH ₃ | CH ₂ Cl | CHCl ₂ | CCl ₃ | F | Cl | Br | I |
|---------------|-----------------|--------------------|----------------------------------|------------------|------|------|------|------|
| d_{C-X} (Å) | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.50 | 1.34 | 1.69 | 1.88 | 2.05 |
| | COOH | COOCH ₃ | COOC ₂ H ₅ | NO ₂ | CN | | | |
| d_{C-X} (Å) | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.46 | 1.54 | | | |

1) 本文の文献5) 参照。C-Fの數値は大幸甫 (Bull. Chem. Soc. Japan, 15 (1940), 31) の測定値。

第2~7表は Ingold 及其の共同研究者⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾のベンゼン及一置換ベンゼンの競争的硝化に依り

- 6) ベンゼンの硝化に就ては6個の場所があるに對し、オルソ及メタ硝化に就ては夫々2個、パラ硝化に就ては唯1個の場所が反應に與かる。従つて、 $k_o/k_H = (\chi_o a_X/2)/(a_H/6)$; $k_m/k_H = (\chi_m a_X/2)/(a_H/6)$; $k_p/k_H = \chi_p a_X/(a_H/6)$ となる。
- 7) 文献5) 参照。
- 8) (a) Ingold, Lapworth, Rothstein & Ward, J. Chem. Soc., (1931), 1959; (b) Bird & Ingold, *ibid.*, (1938), 918.
- 9) Ingold & Smith, J. Chem. Soc., (1938), 905.
- 10) 8) (b) 参照。

李: 有機置換基の反応性への影響(第I篇)

第 2 表
トルエンの硝化²⁾

$\mu_{\text{calc}} = 0.84$ $\mu_{\text{obs}} = 0.52$ ³⁾

| | 273° K | | | 303° K | | | 平均自由エネルギー並に 核炭素及置換基の電荷 | |
|---|------------------|-------------|---|------------------|-------------|---|---|-----------------------------------|
| | $a_X / a_H = 27$ | | | $a_X / a_H = 22$ | | | | |
| | % | k_Y / k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | % | k_Y / k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | 原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 57.2 | 46.3 | -2071 | 57.3 | 37.8 | -2178 | -2125 | (-0.0491) ⁴⁾ |
| m | 3.1 | 2.51 | -497 | 4.2 | 2.77 | -611 | -554 | -0.0128 |
| p | 39.7 | 64.3 | -2247 | 38.5 | 50.8 | -2354 | -2301 | -0.0532 |
| l | | | | | | | | -0.0128 |
| X | | | | | | | | 0.287 |

2) 本文の文献8) 参照.

3) Trans. Farad. Soc., Appendix (1934).

4) 此の表並に次表等に於て括弧を以て示されたる此の数値は硝化速度より計算せる o- 位置の電荷である.

第 3 表
安息香酸エチルの硝化⁵⁾

$\mu_{\text{calc}} = -2.00$ $\mu_{\text{obs}} = -1.92$ ³⁾

| | 291° K | | | |
|---|-----------------------|-------------|---|--|
| | $a_X / a_H = 0.00367$ | | | |
| | % | k_Y / k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | 核炭素及置換基の原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 27.5 | 0.00303 | 3338 | (0.0772) |
| m | 68.9 | 0.00759 | 2809 | 0.0649 |
| p | 3.6 | 0.000793 | 4109 | 0.0950 |
| l | | | | 0.0649 |
| X | | | | -0.667 |

5) 本文の文献9) 参照.

第 4 表
クロルベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.86$ $\mu_{\text{obs}} = -1.73$ ⁷⁾ (氣體)

| | 273° K | | | 298° K | | | 308° K | | | 平均自由エネルギー並に 核炭素及置換基の電荷 | |
|---|----------------------|-------------|---|----------------------|-------------|---|----------------------|-------------|---|---|-----------------------------------|
| | $a_X / a_H = 0.0269$ | | | $a_X / a_H = 0.0322$ | | | $a_X / a_H = 0.0364$ | | | | |
| | % | k_Y / k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | % | k_Y / k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | % | k_Y / k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD} \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$ | 原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 28.2 | 0.0228 | 2014 | 31.0 | 0.0300 | 2067 | 32.1 | 0.351 | 2041 | 2050 | (0.0474) |
| m | (0.2) | 0.000164 | 4705 | (0.2) | 0.000193 | 5040 | (0.2) | 0.000218 | 5138 | 4961 | 0.115 |
| p | 71.8 | 0.116 | 1163 | 69.0 | 0.133 | 1189 | 67.9 | 0.148 | 1164 | 1172 | 0.0271 |
| l | | | | | | | | | | | 0.115 |
| X | | | | | | | | | | | -0.566 |

6) 本文の文献8b) 参照.

7) McAlpine and Smyth, J. Chem. Phys. 3 (1935), 55.

第 5 表

プロムベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -2.02$ $\mu_{\text{obs}} = -1.71$ ⁷⁾ (氣體)

| | 273° K $a_X/a_H = 0.0246$ | | | 298° K $a_X/a_H = 0.0305$ | | | 308° K $a_X/a_H = 0.0321$ | | | 平均自由エネルギー並に 核炭素及置換基の電荷 | |
|---|------------------------------|-----------|---|------------------------------|-----------|---|------------------------------|-----------|---|---|-----------------------------------|
| | % | k_Y/k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | % | k_Y/k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | % | k_Y/k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 39.0 | 0.0288 | 1915 | 41.4 | 0.0379 | 1928 | 42.4 | 0.0405 | 1954 | 1932 | (0.0446) |
| m | (0.2) | 0.000148 | 4761 | 0.2 | 0.000183 | 5072 | (0.2) | 0.000193 | 5211 | 5015 | 0.116 |
| p | 61.0 | 0.0900 | 1300 | 58.6 | 0.107 | 1317 | 57.6 | 0.110 | 1345 | 1321 | 0.0305 |
| l | | | | | | | | | | | 0.116 |
| X | | | | | | | | | | | -0.585 |

第 6 表

沃度ベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.43$ $\mu_{\text{obs}} = -1.30$ ³⁾

| | 291° K $a_X/a_H = 0.18$ | | | |
|---|----------------------------|-----------|---|--|
| | % | k_Y/k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 核炭素及置換基の原 子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 43.1 | 0.232 | 841 | (0.0194) |
| m | (0.2) | 0.00108 | 3931 | 0.0909 |
| p | 56.9 | 0.613 | 282 | 0.00651 |
| l | | | | 0.0909 |
| X | | | | -0.382 |

第 7 表

フルオルベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.54$ $\mu_{\text{obs}} = -1.57$ (氣體) ⁷⁾

| | 291° K $a_X/a_H = 0.15$ | | | |
|---|----------------------------|-----------|---|--|
| | % | k_Y/k_H | $\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 核炭素及置換基の原 子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 14.6 | 0.0653 | 1570 | (0.0363) |
| m | (0.2) | 0.00090 | 4036 | 0.0933 |
| p | 85.4 | 0.768 | 152 | 0.00351 |
| l | | | | 0.0933 |
| X | | | | -0.517 |

て得られたる結果より、算出せる原子電荷と双極子能率¹¹⁾ (Debye 單位), μ , を示す. 表によりてトルエンの場合を除き μ_{calc} と μ_{obs} はよく一致する事が分る.

(2) o, m, p 百分率及脂肪族炭化水素の双極子能率よりの計算

未だ競争的硝化によりて研究されて居ない化合物に對しては、次の如き方法にて電荷分布及双極子能率が求められる. 置換基の誘導効果による一置換ベンゼン分子内の電荷分布は第 I 篇の第 1 圖の如く示される. 今此の誘導効果による双極子能率 μ_{ind} が第 4 級脂肪族炭化水素の相應置換化合物の双極子能率 μ_{ali} に等しいと假定する. 即ち

$$\mu_{\text{ind}} = -\{(6+5 \times .45)(d_b + d_{C-X}) + .45(d_b + d_{C-H})\} \epsilon_i = \mu_{\text{ali}} \quad (5)$$

(5) に依り μ_{ali} の數値より ϵ_i 即ち $\epsilon_m(C)$ を算出することが出来る. 次に (3) 及 (4) 式より次式を得る.

- 11) 双極子能率の方向(+及-)は慣例に従ふ事にした. 本論文に於て特に氣體と明示せざりしものは溶液に於ける値である.

$$\left. \begin{aligned} (a) \quad \Delta F_{pm}^\ddagger &= \frac{\{\varepsilon_p(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD} = -kT \ln \frac{2 x_p}{x_m} \\ (b) \quad \Delta F_{om}^\ddagger &= \frac{\{\varepsilon_o(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD} = -kT \ln \frac{x_o}{x_m} \end{aligned} \right\} \quad (6)^{12)}$$

(6)式によりて硝化生成物の百分率より $\varepsilon_p(C) - \varepsilon_m(C)$ 及 $\varepsilon_o(C) - \varepsilon_m(C)$ が求められる。故に $\varepsilon_p(C)$ 及 $\varepsilon_o(C)$ が求められ、従つて双極子能率を計算し得る。但し此の場合に於ても一次近似に於て $\varepsilon_p(C) = \varepsilon_o(C)$ を假定し、(6b)式は計算に使用しない事にした。

第8~14表は上の方法にて計算せる結果である。但し第4級脂肪屬炭化水素の置換體の双極

第 8 表

ニトロベンゼンの硝化⁸⁾

$\mu_{ali} = -4.03$ (氣體 = トロエタン) $\mu_{calc} = -4.45$ $\mu_{obs} = -4.19$ ⁷⁾ (氣體)

| | 243° K | | 303° K | | 平均自由エネルギー並に核炭素及置換基の電荷 | |
|---|--------|---|--------|---|---|-----------------------------------|
| | % | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | % | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 6.4 | 1287 | 3.2 | 1443 | 1365 | (0.196) |
| m | 93.2 | | 91.1 | | | 0.164 |
| p | 0.25 | 2514 | 0.7 | 2438 | 2476 | 0.221 |
| I | | | | | | 0.164 |
| X | | | | | | -1.50 |

8) Holleman and Bury, Rec. trav. chim., 19 (1900), 79.

第 9 表

安息香酸の硝化⁹⁾

$\mu_{ali} = -1.59$ (氣體プロピオン酸) $\mu_{calc} = -2.17$ $\mu_{obs} = -1.78$ ¹⁰⁾

| | 243° K | | 273° K | | 303° K | | 平均自由エネルギー並に核炭素及置換基の電荷 | |
|---|--------|---|--------|---|--------|---|---|-----------------------------------|
| | % | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | % | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | % | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | $\frac{\{\varepsilon_y(C) - \varepsilon_m(C)\} \varepsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 14.4 | 855 | 18.8 | 784 | 22.3 | 738 | 792 | (0.0825) |
| m | 85.0 | | 80.0 | | 76.5 | | | 0.0638 |
| p | 0.6 | 2049 | 1.3 | 1852 | 1.2 | 2074 | 1992 | 0.110 |
| I | | | | | | | | 0.0638 |
| X | | | | | | | | -0.727 |

9) Holleman, Rec. trav. chim., 18 (1899), 265.

10) Brooks and Hobbs, J. Am. chem. Soc., 62 (1940), 2851.

- 12) (6)式に依りて x_o , x_m 及 x_p より ΔF_{pm}^\ddagger 及 ΔF_{om}^\ddagger が求められるが故に、逆に或任意の温度に於ける百分率が求められる。本論文に於て、欲する温度に於ける百分率がない場合には斯かる方法に依りて得たる百分率を用ひた場合もある。但し斯かる場合には、種々の温度及溶媒に於ける百分率より得たる ΔF_{pm}^\ddagger 及 ΔF_{om}^\ddagger に就き平均を求め、十分の精確度を期した。(一般に百分率は溶媒に無関係である。) 尙ほ斯かる場合、百分率に就ては、Holleman, (Chem. Rev., I (1924), 187.) の數値を用ひたる場合が多い。

第 10 表

安息香酸メチルの硝化¹¹⁾

$\mu_{\text{ali}} = -1.65$ (観草酸メチル)³⁾ $\mu_{\text{calc}} = -2.03$ $\mu_{\text{obs}} = -1.82$ ³⁾

| | 243° K | | 303° K | | 平均自由エネルギー並に 核炭素及置換基の電荷 | |
|---|--------|--|--------|--|--|-----------------------------------|
| | % | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | % | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 原子電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
| o | 23.6 | 552 | 25.7 | 599 | 576 | (0.0791) |
| m | 74.4 | | 69.8 | | | 0.0655 |
| p | 2.0 | 1405 | 4.5 | 1227 | 1316 | 0.0957 |
| l | | | | | | 0.0655 |
| X | | | | | | -0.671 |

11) Holleman, Direkte Einführung von Substituenten in der Benzolkernen (1910), p. 125.

第 11 表

鹽化ベンゼルの硝化¹²⁾

$\mu_{\text{ali}} = -1.98$ (1-クロル-2メチルプロパン)³⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.42$ $\mu_{\text{obs}} = -1.82$ ³⁾

298° K

| | % | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
|---|------|--|--|
| o | 40.9 | -1342 | (0.0476) |
| m | 4.2 | | 0.0786 |
| p | 54.9 | -1924 | 0.0242 |
| l | | | 0.0786 |
| X | | | -0.455 |

第 12 表

鹽化ベンゼルの硝化¹²⁾

$\mu_{\text{ali}} = 2.06$ (1,1-ジクロルプロパン)³⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.90$ $\mu_{\text{obs}} = -2.05$ ³⁾

298° K

| | % | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
|---|------|--|--|
| o | 23.3 | -220 | (0.0765) |
| m | 33.8 | | 0.0316 |
| p | 42.9 | -549 | 0.0689 |
| l | | | 0.0816 |
| X | | | -0.619 |

12) Holleman, Vermeulen and de Mooy, Rec. trav. chim., 33 (1914), I.

第 13 表

フェニルクロルフォルムの硝化¹³⁾

$\mu_{\text{ali}} = -1.54$ (メチルクロルフォルム)³⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.57$ ¹³⁾ $\mu_{\text{obs}} = -2.15$ ³⁾

298° K

| | % | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
|---|------|--|--|
| o | 6.8 | 1328 | (0.0744) |
| m | 64.5 | | 0.0611 |
| p | 28.7 | 68.7 | 0.0627 |
| l | | | 0.0611 |
| X | | | -0.512 |

第 14 表

シヤン化ベンゼルの硝化¹⁴⁾

$\mu_{\text{ali}} = -3.4$ (シヤン化エチル)³⁾

$\mu_{\text{calc}} = -3.03$ $\mu_{\text{obs}} = -3.47$ ³⁾

260° K

| | % | $\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol) | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. |
|---|----|--|--|
| o | 17 | -467 | (0.124) |
| m | 14 | | 0.135 |
| p | 69 | -1202 | 0.107 |
| l | | | 0.135 |
| X | | | -0.989 |

13) $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ 或は之に類似の化合物の双極子能率が測定されてゐない爲、 μ_{ali} として $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ のそれを使用した。従つて μ_{calc} は實測値より小なる値を示す。

14) Baker, Cooper and Ingold, J. Chem. Soc., (1928), 426.

子能率が測定されて居ない場合には、成るべく之に近き化合物の測定値を用ひた。此の場合に於ても μ_{calc} と μ_{obs} はよき一致を示す。

(3) 構造電荷よりの計算

吾人は置換基の構造電荷 $\epsilon_s(X)$ を第I篇の第1表より知る。且つ同報の第1圖より

$$(6 + 5 \times .45)\epsilon_i = \epsilon_s(X) \quad (7)$$

なる関係を知るが故に、 ϵ_i を構造電荷 $\epsilon_s(X)$ より求めることも可能である¹³⁾。従つて(6)及(7)式より電荷分布及び双極子能率が求められる。しかし此の計算は単原子置換基に於てのみ許されるであらう。其の理由は次の如くである。(i) 複合置換基の構造電荷は第I篇に述べたる如く $\epsilon_s(X)$ なる電荷が CH_3 基と直接結合せる原子に聚結して存在するとして算出せる爲、眞の構造電荷より幾分大である。(ii) 複合置換基特に COOH , OH , NO_2 , NH_2 , CN 等は分極性である爲、是等に於ける電荷分布は分らない。従つて、正確なる双極子能率は計算されない。斯かる理由のため、此の方法に依る双極子能率の計算はハロゲン置換基にのみ應用された。其の結果は第15表の如くである。計算値は實測値より稍、大である。之は此の計算に於てフェ

第 15 表
構造電荷と百分率より求めたる双極子能率

| 置換ベンゼン | $\epsilon_m(C) \times 10^{10}$ e. s. u. | $\epsilon_r \times 10^{10}$ e. s. u. ¹⁵⁾ | $\epsilon(X) \times 10^{10}$ e. s. u. | μ_{calc} | μ_{obs} |
|-----------------------------------|---|---|---------------------------------------|--------------|---------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ | 0.136 | -0.0896 | -0.730 | -2.11 | -1.57 ⁷⁾ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ | 0.115 | -0.0879 | -0.565 | -2.31 | -1.73 ⁷⁾ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ | 0.102 | -0.0855 | -0.470 | -2.13 | -1.71 ⁷⁾ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ | 0.0817 | -0.0834 | -0.324 | -1.65 | -1.30 ³⁾ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ | -0.00546 | -0.0404 | 0.221 | 0.64 | 0.52 ³⁾ |

15) 此の値は2,4,5,6及7表の百分率より求めた。

ニール基の負電性を無視してゐる事に依る。即ちフェニール基は負電性の基である爲、ハロゲン置換基より電子を吸収する。之に依る双極子能率はトルエンの夫に略、等しく想像される。故に計算値より 0.52 D を減じたる數値は實測値とよき一致を示す。

以上の何れの方法に於ても第一次近似として、 $\epsilon_o(C) = \epsilon_p(C)$ が假定された。硝化速度より求めたるオルソ炭素の電荷を $\epsilon_o'(C)$ とする。然らば $\epsilon_p(C) - \epsilon_o'(C)$ は所謂“オルソ効果”によるものである。今此の差異が専らパラ位置とオルソ位置に於ける共鳴電荷の差異によるものとすれば、置換基 X の共鳴電荷は $-2(1 + .45)\{\epsilon_o'(C) - \epsilon_m(C)\} - (1 + .45)\{\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)\}$

13) 此の方法に依りて、逆に $\epsilon_i = \epsilon_m(C)$ より $\epsilon_s(X)$ を求め得る。即ち硝化速度より $\epsilon_m(C)$ が得られる故、(7)式によりて $\epsilon_s(X)$ が計算される。斯かる方法にて求めたる構造電荷は第I篇第1表に掲げられてゐる。

にて與へられる。斯かる補正を $\epsilon(X)$ に加へ、オルソ炭素の電荷として $\epsilon_o'(C)$ を用ひて双極子能率を計算せる値は前掲の數値と餘り變らない¹⁴⁾。

IV. 双極子能率より硝化物のオルソ、メタ及パラ百分率の計算

以上の結果より芳香族及脂肪族化合物の双極子能率より硝化物オルソ、メタ及パラ化合物の百分率を求め得る事が想像される。

著者は C_6H_5X の双極子能率 μ_{aro} と $(CH_3)_3CX$ の双極子能率 μ_{ali} との差は μ_{aro} 中の共鳴効果による部分に等しいと假定した。即ち

$$\mu_{aro} - \mu_{ali} = -3(1+0.45)\epsilon_r(d_{C-X} + d_b) \quad (8)$$

但し(8)式は第1篇第3圖より容易に導き得る式である。(5)及(8)式によりて μ_{aro} 及 μ_{ali} より C_6H_5X の電荷分布が求められる。併し、之より硝化生成物の百分率を求めるには $\epsilon_o(C) = \epsilon_p(C)$ なる近似を用ひる事は出来ない。オルソ炭素の眞の電荷 $\epsilon_o'(C)$ は次の實驗式にて與へらる。

$$\epsilon_o'(C) = \epsilon_m(C) + 0.6\{\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)\} \quad (9)$$

以上の方法にて求めたる $\epsilon_o'(C)$, $\epsilon_m(C)$ 及 $\epsilon_p(C)$ を(6)式に代入することに依り、 x_o , x_m , x_p 等を求め得る。第16~19表に於て第1法なる行には此の計算法によりて得たる結果が示されて居る。尚ほ計算に用ひたる μ_{aro} 及 μ_{ali} の數値も併せて示した。此の計算法の主なる誤差は $\mu_{aro} - \mu_{ali}$ なる差額が小さい數である事より來る。斯かる弱點を考ふれば此計算値と實測値との一致は十分と云はねばならぬ。

第16~19表に於て第2法とは次の計算法によるものである。(7)式によりて置換基の構造電荷 $\epsilon_s(X)$ より核炭素上の誘導電荷 ϵ_i が求められる。これを(5)式に代入して μ_{ind} (μ_{aro} 中の誘導効果による部分)を計算することが出来る。(8)式に於ける μ_{ali} の代りに此の μ_{ind} を代入することにより第1法と全く同様の方法にて硝化生成物の o, m, p, 百分率が求められる。此の第2法による計算値と實測値との一致は第1法のそれよりよくない。其の理由は前項(第III章(3)項参照)に述べたる如くである。是等の計算法に於て、 $\mu_{aro} - \mu_{ali}$ 及 $\mu_{aro} - \mu_{ind}$ より來る上述の如き誤差のため、是等の數値の極めて小なる場合に就ては計算を試みなかつた。以上の如き簡單なる假定のもとに凡ての場合に就き定量的結果を期待する事は寧ろ無理と云へよう。

14) Ri & Eyring, J. Chem. Phys., 8 (1940), 433.

第 16 表

クロルベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{ali}} = -2.15$ (第3級クロルブタン)³⁾ $\mu_{\text{aro}} = -1.55$ ^{3) 16)}

| | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. | | 273° K | | | 298° K | | |
|---|--|--------|----------|------|---------|----------|------|---------|
| | | | (%) calc | | (%) obs | (%) calc | | (%) obs |
| | 第1法 | 第2法 | 第1法 | 第2法 | (%) obs | 第1法 | 第2法 | (%) obs |
| o | (0.0548) | 0.0561 | 31.4 | 8.0 | 28.2 | 33.6 | 10.3 | 31.0 |
| m | 0.0812 | 0.115 | 3.6 | | | 4.9 | 0.1 | |
| p | 0.0372 | 0.0170 | 65.0 | 92.0 | 71.8 | 61.5 | 89.6 | 69.0 |
| l | 0.0812 | 0.115 | | | | | | |
| X | | | | | | | | |

16) 第16~19表に於て μ_{ali} が溶液に於ける値である時には μ_{aro} として溶液に於ける實測値を用いた。 μ_{ali} の代りに構造電荷より求めたる μ_{ind} を用いたる場合には μ_{aro} として氣體としての値を用いた。

第 17 表

ブロムベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{ali}} = -2.15$ (第3級ブロムブタン)³⁾ $\mu_{\text{aro}} = -1.53$ ³⁾

| | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. | | 273° K | | | 298° K | | |
|---|--|----------|----------|------|---------|----------|------|---------|
| | | | (%) calc | | (%) obs | (%) calc | | (%) obs |
| | 第1法 | 第2法 | 第1法 | 第2法 | (%) obs | 第1法 | 第2法 | (%) obs |
| o | (0.0503) | (0.0534) | 31.8 | 13.0 | 39.0 | 33.9 | 15.7 | 41.4 |
| m | 0.0765 | 0.102 | 3.9 | 0.3 | | 5.0 | 0.3 | |
| p | 0.0328 | 0.0210 | 64.3 | 86.7 | 61.0 | 61.1 | 84.0 | 58.6 |
| l | 0.0765 | 0.102 | | | | | | |
| X | | | | | | | | |

第 18 表

沃度ベンゼンの硝化⁶⁾

$\mu_{\text{ali}} = -2.13$ (第3級沃度ベンゼン)³⁾ $\mu_{\text{aro}} = -1.30$ ³⁾

| | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. | | 273° K | | | 298° K | | |
|---|--|----------|----------|------|---------|----------|------|---------|
| | | | (%) calc | | (%) obs | (%) calc | | (%) obs |
| | 第1法 | 第2法 | 第1法 | 第2法 | (%) obs | 第1法 | 第2法 | (%) obs |
| o | (0.0393) | (0.0367) | 24.4 | 14.4 | 41.7 | 27.1 | 17.0 | 43.7 |
| m | 0.0723 | 0.0833 | 1.6 | 0.2 | | 2.4 | 0.6 | |
| p | 0.0168 | 0.0057 | 74.0 | 85.4 | 53.3 | 70.5 | 82.4 | 56.3 |
| l | 0.0723 | 0.0833 | | | | | | |
| X | | | | | | | | |

第 19 表 ¹⁷⁾

ニトロベンゼンの硝化 ⁸⁾

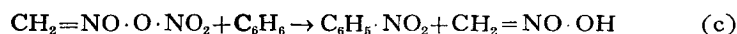
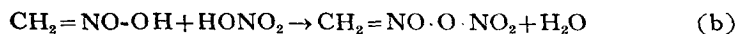
$\mu_{\text{ali}} = -3.29$ (=トロ正ブタン) ³⁾ $\mu_{\text{aro}} = -3.81$ ³⁾

| | 核炭素及置換基の 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. | 273° K | | 298° K | |
|---|--|----------|---------|----------|---------|
| | | (%) calc | (%) obs | (%) calc | (%) obs |
| o | (0.159) | 11.0 | 6.4 | 12.7 | 7.9 |
| m | 0.134 | 87.5 | 93.4 | 85.4 | 91.6 |
| p | 0.176 | 1.5 | 0.2 | 1.9 | 0.5 |
| l | 0.134 | | | | |
| X | | | | | |

17) 此の表に於て μ_{ali} 及 μ_{aro} の値として溶液に於ける測定値を使用した。但し第8表に掲げたる氣體の双極子能率を使用すると $\mu_{\text{aro}} - \mu_{\text{ari}} = -0.16$ となりて、既に實驗誤差内の數値となるからである。

V. 論 議

(1) 上に於て硝化劑 $X \cdot \text{NO}_2$ は活性化複合物生成に於て X^- と NO_2^+ とに解離し、後者が反應に關與するものとした。之は次の如き實驗的事實に基づくものである。Benford 及 Ingold¹⁵⁾ は C_6H_6 及 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ の CH_3NO_2 溶液中に於ける HNO_3 による硝化を動力學的に研究し、之が零次反應である事を認めた。而して之を次の如く説明して居る。硝化反應は次の一聯の反應に依りて起るものであり、反應速度を規定するものは (b) 反應であると



彼等は又硝化反應に對する溶媒の影響を研究し次の如き結論を得てゐる。硝化劑 $X \cdot \text{NO}_2$ (以上の場合に於ては $X = \text{CH}_2 : \text{NO} \cdot \text{O} -$) の硝化能率は X の電子親和力の大なる程大である。即ち $X \cdot \text{H}$ なる酸の酸度を大にする X ほど硝化劑 $X \cdot \text{NO}_2$ の能率は大である。故に $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NO}_2$ が最も強き硝化劑であり、 $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ になるに従ひて能率は順次に弱くなる。之は X の電子親和力が大なる程 NO_2 が容易に NO_2^+ になり得るからである。斯かる事實より $X\text{NO}_2$ は活性化複合物に於て完全に電離して、 NO_2^+ のみが反應に與かるものとした。此の假定の下に計算せる双極子能率の値が上述の如く實驗値とよく一致する事は、硝化反應がイオン反應であることに對する一つの證據となり得る。尙ほ芳香族化合物のハロゲン化反應がイオン反應であることも既に實驗的に明かにされたる所である¹⁶⁾。

(2) 吾人は以上の計算に於て、反應炭素以外の炭素及水素は NO_2^+ に對し何等の影響も及

15) Benford & Ingold, J. Chem. Soc., (1938), 929.

16) Price, Chem. Rev., 29 (1941), 37.

ばさぬものとした。之は次の如き實驗事實に基づくものである。一般に o, m, 及 p-化合物の百分率は溶媒の種類に無関係である¹⁶⁾。且つ C_6H_6 と C_6H_5X の競争的硝化に於て硝化生成物の比 a_X/a_H も溶媒に無関係である¹⁶⁾。若しも反應炭素以外の原子電荷が影響を有するとすれば是等の量は溶媒により變化しなければならぬからである。故に是等の他原子等は NO_2^+ との距離の大なる爲且つ此の間の媒體の透電恒數 D の大なる爲、 NO_2^+ との靜電的作用は一次近似に於て無視し得る如く考へられる。尙ほ以上の實驗事實は rD を溶媒の如何に不拘、一定($1.6\text{\AA} \times 1$) に取る事に對する妥當性を示すものである。

(3) 反應に際して交換エネルギー及クーロンエネルギーが共に關與して居る事は周知の如くである¹⁷⁾。一般に化學結合に於て是等のエネルギーの關與する割合は 80:20 とされて居る。 C_6H_5X 及 C_6H_6 の NO_2^+ との反應に於て交換エネルギーに差異はないが唯クーロンエネルギーに差異ある如く考へられる。(2) 及 (3) 式は此の假定の下に導かれたものである。上述の結果より考ふれば此の假定は妥當の如く考へられる。即ち o, m, 及 p 方位を決定するものは是等の炭素と NO_2^+ との靜電作用である。

(4) 第 20 表には C_6H_5X に就き $\epsilon_m(C)$ 及 $\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)$ の値を上掲の諸表より纏めて示した。既に述べたる如く、是等の諸量は夫々誘導効果及共鳴効果の方向と大きさを示すものである。例へば $C_6H_5CH_3$ に於ける誘導効果及共鳴効果は共にベンゼン核の方へ電子を供給するが、 $C_6H_5NO_2$, C_6H_5COOH , $C_6H_5COOC_2H_5$, $C_6H_5COOCH_3$, $C_6H_5CCl_3$ 等に於ける兩効果は共にベンゼン核より電子を取り去る。通常前者の場合の誘導効果及共鳴効果を共に正と稱し、後者の場合の其等を負と稱する。ハロゲン, CH_2Cl , $CHCl_2$, CH_2CN , OH 置換基等は感應効果が負にして、共鳴効果が正である。

第 20 表¹⁸⁾

| 置換基 | F | Cl | Br | I | COOH | COOCH ₃ | COOC ₂ H ₅ |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|----------------------------------|
| 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. | | | | | | | |
| $\epsilon_m(C)$ | 0.0933(n) | 0.115(n) | 0.116(n) | 0.0909(n) | 0.0638(m) | 0.0655(m) | 0.0649(n) |
| $\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)$ | -0.090(n) | -0.088(n) | -0.085(n) | -0.084(n) | 0.0460(n) | 0.0300(n) | 0.0301(n) |
| 置換基 | NO ₂ | CH ₃ | CH ₂ Cl | CHCl ₂ | CCl ₃ | | |
| 電荷 $\times 10^{10}$ e. s. u. | | | | | | | |
| $\epsilon_m(C)$ | 0.164(m) | -0.0128(n) | 0.0786(m) | 0.0816(m) | 0.061(m) | | |
| $\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)$ | 0.057(n) | -0.0404(n) | -0.044(n) | -0.013(n) | 0.0011(n) | | |

18) 此の表に於て (n) は硝化速度より、(m) は双極子能率より求めたる値を示す。

17) 文獻 4) p. 85~152 参照。

第 20 表を通覽するに $\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C) < 0$ なる場合、即ち共鳴効果が正なる場合は、其の置換基はオルソーパラ方向性であり、 $\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C) > 0$ なる場合即ち共鳴効果が負なる場合はメタ方向性である。之より前者に屬する置換基は o 及 p 炭素の電子密度を m 炭素のそれに比し、大にするものであり、後者に屬する置換基は反對に作用するものである事が分る。即ち從來の有機化學者の説明は正しい。然し吾人の理論は從來の理論の如く定性的説明に止らず、定量的結果をもたらすに足る模型を興へる。

(5) 分子内電荷分布の理論的研究

方位効果が分子内の電荷分布によることが有機化學者によりて暗示されてより、多くの理論化學者等は C_6H_5X 内の電荷分布を理論的に計算して居る¹⁸⁾。然し其の何れも、 σ 電子の誘導効果を考察に入れて居ない。従つて完全なる結果に到達して居ない様である。例へば Wheland 及 Pauling^{18-b)} は誘導効果に依る π 電子の分配を興へる簡單なる式を量子力學的に誘導して居る。彼等の結果に依れば誘導効果に依りて各核炭素 (1, o, m, 及 p) 上に誘導される π 電子の電荷 ρ は次の如くである。

$$\rho_1 = \frac{-1}{108} (43 \delta_1 - 34 \delta_o)$$

$$\rho_o = \frac{1}{108} (17 \delta_1 - 44 \delta_o)$$

$$\rho_m = \frac{-1}{108} (\delta_1 - 28 \delta_o)$$

$$\rho_p = \frac{1}{108} (11 \delta_1 - 2 \delta_o)$$

茲に於て δ_i は第 1 篇に於けるが如く、 $\delta_i = \Delta q_i / \beta$ である。但し Δq_i は置換基による、原子 i に於けるクーロンエネルギーの變化である。

著者は σ 電子の誘導効果は原子 1 より原子 o に移るに従ひ 0.45 なる因子によりて減衰して居る事を確めた。故に $\delta_o = 0.45 \delta_1$ なる關係を上式に代入すれば

$$\rho_o = -0.0259 \delta_1$$

$$\rho_m = 0.108 \delta_1$$

$$\rho_p = 0.0934 \delta_1$$

となる。m 及 p 原子に於ける δ_m 及 δ_p を導入して原子電荷を求める方法は甚だ複雑にて、未だなされて居ない。然し σ 電子の誘導効果は唯 0.45 なる因子によりて減少する事を考ふれば、m

18) a) Hückel, Z. physik. Chem., B 35 (1937), 163; b) Wheland & Pauling, J. Am. Chem. Soc., 57 (1935), 2086; c) Sherman & Ketelaar, Physica, 6 (1939), 572; d) Ketelaar, Rec. trav. chim., 58 (1939), 266, 311.

及 p 原子に於て δ_m 及 δ_p を無視することは許されない。殊に各原子に於ける全電荷を求めようとする場合に於ては尙更のことである。若しも Wheland 及 Pauling の計算法を完全に行ひ、 $\delta_o = 0.45 \delta_1$, $\delta_m = 0.45^2 \delta_1$, $\delta_p = 0.45^3 \delta_1$ 等の関係を用ひるならば、吾人の理論に於ける如く、各炭素の電荷は皆等しくなるであらう事が上の結果より想像される。

VI. 總 括

- (1) 甚だ合理的に考へられる 2~3 の假定の下に、一置換ベンゼンの硝化速度よりそれ等の分子内の電荷分布及双極子能率を計算した。而して後者は實測値と全く一致する。
- (2) 芳香族化合物及脂肪族化合物の双極子能率のみより硝化物の o, m 及 p- 百分率を計算する事も可能である。而して之も實測値と十分なる一致を示す。
- (3) 以上の事實より硝化反應はイオン反應であつて、硝化劑 $X \cdot NO_2$ は X^- 及 NO_2^+ に電離し、後者が反應に與かるものである事が分る。
- (4) ベンゼンの置換基の方位效果に對する從來の説明に定量的根據を與へた。
- (5) 尙ほ吾人の理論によりて分子内の電荷分布が始めて正確に計算されたと信ぜられる。普通の透電恒數測定法は唯單に双極子能率のみを與へるに對し、硝化速度よりすれば分子内の電荷分布並に双極子能率が求められる事は注目に値する。