

芳香族分子の置換反應に就て

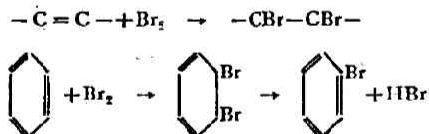
山 北 逸 郎*

- | | |
|------------------|----------|
| 1. ハロゲン化反應 | 4. 置換の法則 |
| 2. アルキル化反應 | 5. 置換の理論 |
| 3. ニトロ化及びスルホン化反應 | 6. 結 語 |

化學反應機構の究明は、化學に於て最も本質的にして且つ興味深い題目の一つであるが、此の問題は、時間の経過に伴ふ分子の變化を目標としてゐる故甚だ複雑である。殊に有機化合物を對象とした有機化學反應機構は有機化學の最重要部門たる分子構造論より更に高次の錯綜性を持つてゐて、その全般に亘つて一點の疑もないと承認されるような明確な解決は前途遼遠であるかも知れないが、然しその一部分に就ては、次に述べんとするが如き注目に値する新しい體系樹立の兆候がみられんとしつつある。茲では特に進歩の跡の見るべきものある芳香族分子の置換反應に就て最近約二十年間の研究を一瞥して、その進みつつある方向を追つてみることにする。

1. ハロゲン化反應

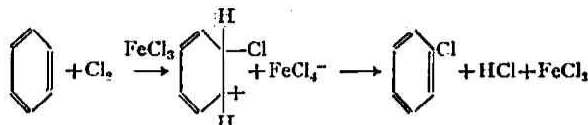
Holleman¹⁾ 一派はベンゾールの水素一原子をハロゲンで置換する反應の機構に關して、ハロゲンがオレフィンの不飽和部分の二重結合に附加する事實から、附加反應生成體が置換反應の中間に出来るものと考へた。



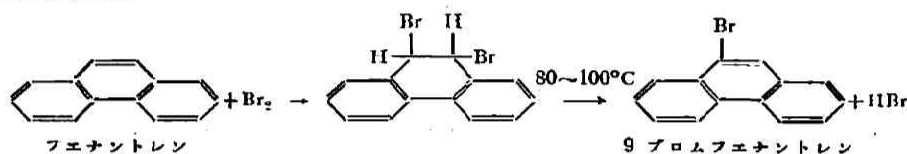
Prins²⁾ は上記の如きベンゾールの二置換體は、極めて不安定にして更に高度の置換を受け易い事實から、ベンゾールの一原子のみが一置換反應に關與すべきであるとして Holleman 等の説に反對した。然し Van Alphen³⁾ は 4, 5 二ヒドロフタル酸を種々の置換劑で處理しても高度の置換體を生ぜずフタル酸の一置換體のみを生ずる點から Holleman 等の考への間違ひでないことを指摘した。

一方 Pfeiffer 及び Wizinger⁴⁾ は分子構造が非對稱のジアリルエチレン誘導體の二重結合に接觸的に附加置換反應を起させる時、色のついたイオン中間體が生成する事實を基礎にして鹽化第二鐵、沃素、五鹽化アンチモン様のなハロゲン遞傳體を用ひるハロゲン化反應はハロゲン遞傳體がハロゲン分子の偏極を助ける役目をし、中間に陽イオン複合體が生成されるものとした。

* 京都帝國大學化學研究所。



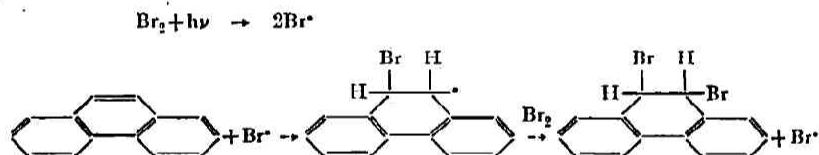
Holleman の説にしても又 Pfeiffer 及び Wizinger の説にしても直接實驗的事實に基いてゐるものではなく、單なる類推に過ぎなかつた。中間生成物を單離してその存在を實證出來たならば好都合であらうが、ベンゾールに於ては斯かることは困難であつた。然しベンゾールの代りにフェナントレンを用ひてハロゲン化反應を行へばハロゲン二附加生成體が室温に於ても安定に取出せた。



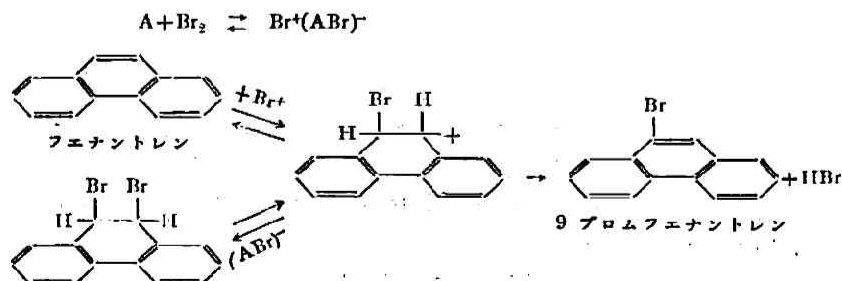
此の反應は Holleman の説の最も有力なる裏付なりと考へられて來た。

その後 Price, Fieser, Arntzen⁵⁾ 等の接觸的ハロゲン置換反應の詳細なる研究の結果、芳香族分子の置換反應は、Pfeiffer 及び Wizinger 等の提出したイオン機構説と一致することが解つた。

例へば フェナントレンの臭素化反應は、接觸劑の存在せぬ場合は附加反應のみ起るのである

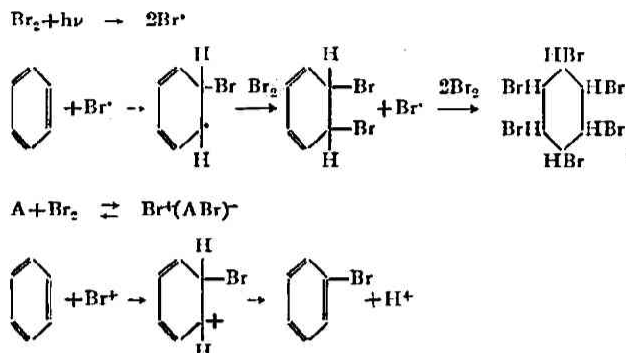


そして連鎖機構に従つて反應が進行する。然るに沃素、鹽化第二鐵の如きハロゲン遞傳體が存在する時は、暗所に於ても滑かに反應が進みフェナントレンから出發しても又9-ブロムフェナントレンから出發しても9-ブロムフェナントレンが生成する速度が同一であり、沃素の如く光化學附加反應を抑制する接觸劑が有效な臭素附加反應の觸媒である點等から次の様なイオン機構によつて反應が行はれるものと推定された。



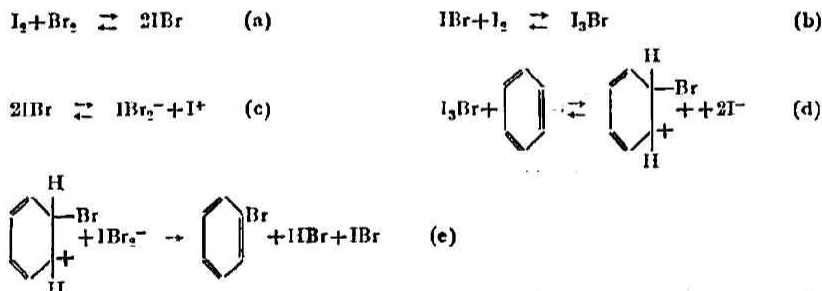
此の場合溶媒は、非極性の四鹽化炭素である。アルコールの如き有極性溶媒を用ひれば溶媒分子の交渉が入つて來る。

此等フェナントレンと臭素との反応の内光化学附加反応と接觸置換反応とは、ベンゾールにも見られる。即ち



茲で陽イオン中間体がプロトンを失つて一置換體に落付くのは、芳香族化合物がオレフィン系化合物と異なる特性である。オレフィン系の化合物であればイオン中間體は更に自分と別の符號のイオンと結合して添加反應を示す。フェナントレンの9—10炭素原子間の二重結合に附加反應がみられるのは、このものが芳香族分子としての特性よりも寧ろオレフィン系炭化水素に近い性質を多分に持つてゐることを表明してゐることになる。

ベンゾール及びフェナントレンに於ける沃素を觸媒とした臭素置換反應の機構は、Price 等によつて反應動力學的に兩方とも同一であり、しかもイオン機構説に合致してゐることが確められた。反應速度は臭素と沃素との濃度の夫々3分の2乗及び2分の5乗に比例する。



a) b) c) d) e) 等一聯の反應の中、最後の反應 e が反應速度を左右するものとせばブロムベンゾールの生成速度は

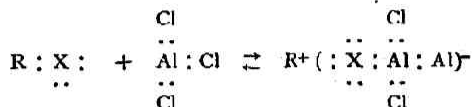
$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = k[\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}^+][\text{IBr}_2^-] \quad (1)$$

a) b) c) d) 及 e) 式より $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}^+$ の生成速度は I_3Br と C_6H_6 との濃度の積に比例し、 I_3Br の生成速度は I_2 と IBr との濃度の積に比例し、 IBr_2^- の生成速度は IBr の濃度の自乗に比例し、 IBr の生成速度は I_2 と Br_2 との濃度の半分の積に比例するから結局(1)式の關係が成立することが期待され、これは事實とよく一致してゐる。

芳香族分子のハロゲン置換反應は、既に述べた諸種の實驗事實を基礎としハロゲン遞傳體の存在の下に於て、少くとも現在迄の研究の範圍内では、中間體に芳香族分子の陽イオンを生成すると云ふイオン機構説が最も確からしいように思はれる。

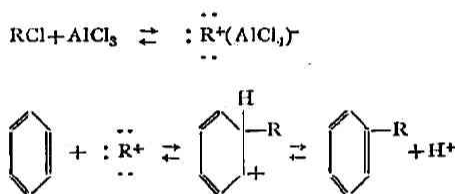
2. アルキル化反応

Wertyporoch 及び Firla⁶⁾ は電気伝導度の測定から、ハロゲン化アルキルと鹽化アルミニウムとの間に次の如きイオン複合体の生成を実証した。



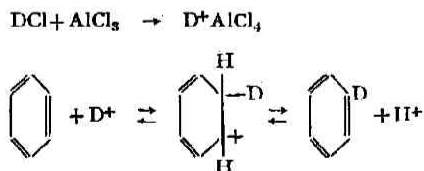
Bodendorf 及び Bohme⁷⁾ は光學的活性の α 鹽化フェニルエチルが Friedel-Craft 型の觸媒として役立つ金属鹽類によつてラセミ化が起り、此等觸媒のラセミ化の反應と Friedel-Craft 反應とに對する活性が平行してゐるのが見出された。斯くして Friedel-Craft 型觸媒は炭素ハロゲン結鎖の解離を助けるものと考へられるに至つた。

そこでベンゾールの水素を鹽化アルミニウムの存在の下にアルキル基で置換する Friedel-Craft 反應の機構として1のハロゲン化反應と同様イオン機構説が動かし難く有力になつた。

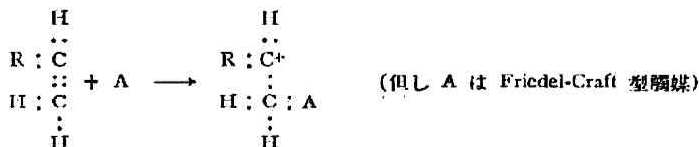


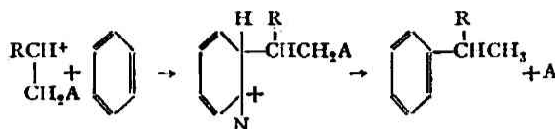
此のアルキル化反應に於て中間イオン複合體がプロトンを失つてアルキル誘導體を生ずるか、アルキル陽イオンを失つて最初の物質に戻るか何れか起り得るかは、アルキル基が核の炭素原子と共有する電子を保持する力の大小による。炭素原子の電氣的陰性の大きさは、第一級 > 第二級 > 第三級の順であるから第三級炭素原子のアルキル基は最も除去され易く、第一級炭素原子のアルキル基は最も除去困難であることは事實と一致してゐる。

Friedel-Craft 反應によるアルキル化の際の反應の可逆性は、 H^+ によつて核のHが置される可能性を暗示してゐる。Klit 及び Langseth⁸⁾ は鹽化重水素と鹽化アルミニウムによつてベンゾールの水素を重水素で置換して、斯かる可能性の實在を確めた。



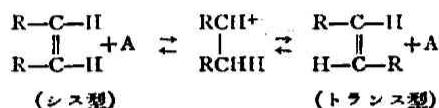
芳香族化合物とオレフィンとが Friedel-Craft 型觸媒の下に縮合してアルキル誘導體を生成する反應も亦陽イオン機構説によつて説明される。⁹⁾



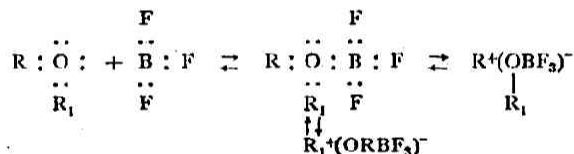


上式の Friedel-Craft 型の觸媒 A の他に硫酸、磷酸、鹽酸等の強酸が混在すれば H^+ が電子不足の觸媒の働きをすることになる。

ベンゾール核とオレフィンとの反応に對して上述の如き中間複合體が生成する結果として、若しオレフィンが幾何異性體を有してゐるならば、シストランスの異性化が起りはしまいかと考へられる。此の期待はシスステルベンに BF_3 を作用させた場合、¹⁰⁾ マロン酸ジエチルに Friedel-Craft 型觸媒を作用させた場合¹¹⁾ 何れも的中した。

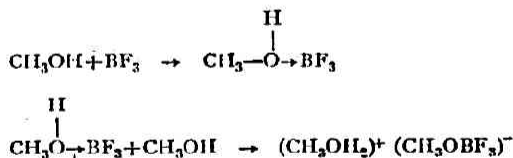


アルコール、エーテル、酸無水物の如き酸素を含んだ物質に對する種々の Friedel-Craft 型觸媒の作用は、アルキル鹽化物、アチル鹽化物に對すると同様、分子を偏極さすことである。¹²⁾ 例へば ROR_1 なるエーテルに BF_3 が作用せば

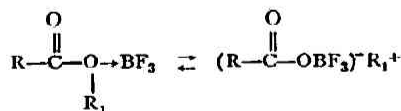


エーテルの場合に於ける複合體はよく知られてゐる、 BF_3 とエチルエーテルとの複合體は沸点 126°C の定安なる液體である。

アルコールの場合も、エーテルの場合と大體同様である。

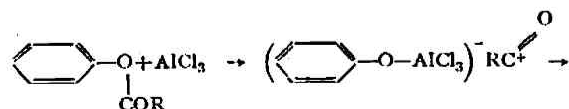


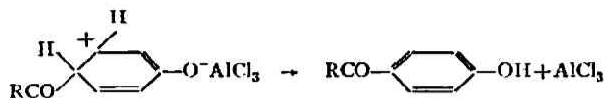
エステルの場合に於ても大同小異である。



此の場合 R_1 がアチル基より電子に對する親和力が小なる故 R_1 のみ陽イオンとなる。¹³⁾

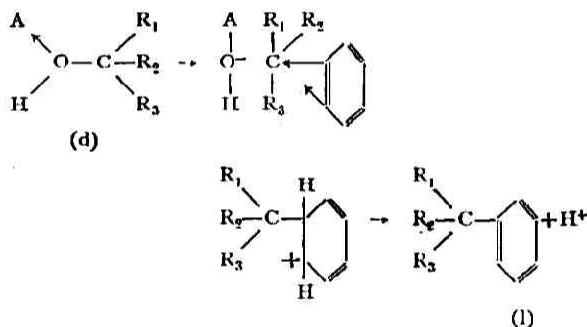
フェノールのエステル¹⁴⁾に於ては、アリル基が容易に遊離され、これが又フェノール核の C と再結する。





BF_3 又は AlCl_3 を觸媒としエチルアルコールを用ひてアルキル化を行ふ時、中間に出来るアルキル陽イオン中の電子不足の炭素原子は、第一級→第二級→第三級と轉位を起す(これは Friedel-Craft 反應に屢々見られる現象である)と云ふ。Whitemore の分子内轉位の事實が認められないのは、アルキル陽イオンが不安定にして H^+ (或は R^+) の移動が出来ず、轉位生成體を與へないものとされてゐる。¹⁵⁾

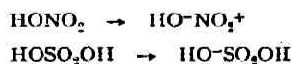
不斉炭素原子を含む基を芳香族分子核に導入する場合、炭化水素の廻轉は不斉炭素原子の配位の變化と同時にラセミ化を起すのが普通である。これは反應速度を支配する段階が作用物質のイオン解離である飽和不斉炭素原子を含む物質に於ける置換反應の特徴である。然るに光學的活性の d 第二ブチルアルコールを BF_3 の存在の下にベンゾールに働かせると l 第二ブチルベンゾールを生成する。¹⁶⁾ これは非對稱のアルキル陽イオンが生成の瞬間にベンゾールに反應するとすれば、ベンゾールへの近接の仕方は、陰イオンの離れたのと反對側のみであり、その結果不斉炭素原子に結合せる基の配位が變換する。斯くして d→l となる。若しアルキル陽イオンの壽命が長ければ後續の反應以前にラセミ化を起すことになる筈である。



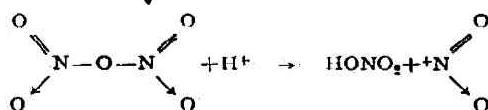
觸媒の存在の下に芳香族分子のアルキル化を行ふ場合、1 のハロゲン化反應の場合と同様中間體として陽イオンが生成すると云ふ反應機構は、これに關聯した諸種の有機化學的現象をも矛盾なく説明することが出来た譯である。

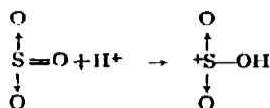
3. ニトロ化及びスルホン化反應

芳香族分子のニトロ化及びスルホン化反應の機構¹⁷⁾の解釋に實驗的根據を提供することは出来ないけれども、兩反應とも 1 及び 2 にて確定された陽イオン機構説によつてうまく説明することが可能である。

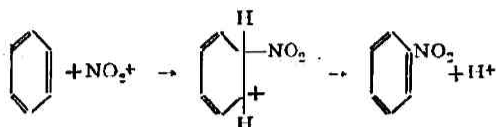


此等の陽イオンの活性中間體は夫々の酸無水物とプロトンとの反應によつて出来る。





電子不足の陽イオン中間體は芳香族分子の核の二重結合から一対の電子を收得して反應が起り、斯くして出來た中間體から H^+ が失はれる。ベンゾールのニトロ化反應の機構としては



スルホン化反應の機構もニトロ化反應の機構と同様に表はされる。

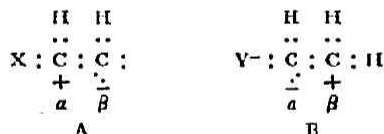
4. 置換の法則

置換反應に於てイオン機構説が充分満足なものであることを述べた。果して然らば一置換體より二置換體或はそれ以上の置換體を生成する反應に於て既置換基が新導入基に及ぼす影響と置換反應の難易とがどう説明されるであらうか。例へばベンゾールの一置換體 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ に於て次の新導入基が $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ なる時。

$\text{X} = -\text{CH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ なる場合には置換はオルト及びパラの位置で行はれ易く。

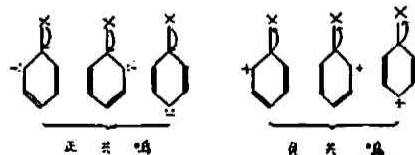
$\text{X} = -\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $-\text{COOCH}_3$ なる場合には置換がメタの位置で行はれ易いのである。これは置換の法則として認められた實驗上の事實である。

イオン機構説にて示される置換反應に於ては、導入される基は芳香族分子核の二重結合の一対の電子を共有する。核に既存の置換基は此等の電子の位置に影響を與へて新導入基を落付かせる。



置換は電子利用の制限により次の反應にも影響する。置換基が陰性であれば二重結合の電子は斥けられ、上掲の如く α 炭素原子は幾らか陽性に β 炭素原子は従つて陰性にある。置換基が陽性であれば B の如く A とは逆になる。

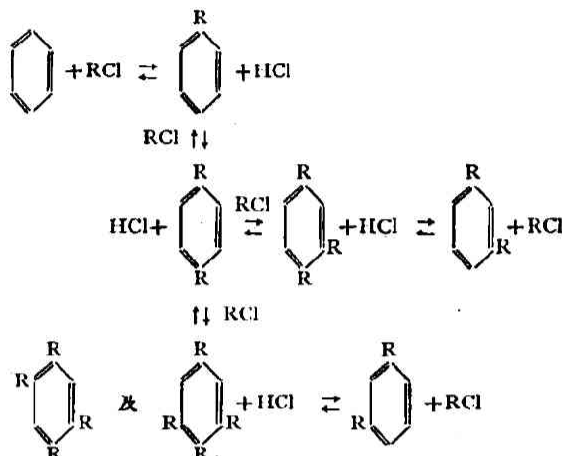
ベンゾール核の二重結合に重要な因子は、二重結合に直接結合せる原子の極性である。これは Coulomb の静電引力及び斥力に基くものである。核の電子に自身の陰の場を作用さず置換基 X はオルト及びパラの位置に電子の密度を高めるように



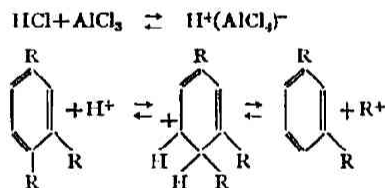
電子の移動を起す(上図正共鳴)。よつて核に置換する基が電子缺乏のものであれば、核から電子を引寄せると最も都合のよいオルト及びパラに入り、メタへは入り難い(上図負共鳴)。置換基 X が陽性ののであれば丁度逆になる。

置換の法則に背反してゐると見做される結果を屢々與へる配向の例は Friedel-Craft 反應に於けるアルキル化の場合である。ベンゾールのアルキル化、例へば AlCl_3 を觸媒とし、ハロ

ゲン化アルキルを用ひ ベンゾール核に アルキル基が 2 ケ導入された生成體に就ては、最初アルキル基が 1 ケ入れば 次のアルキル基はオルト或はパラの位置に配向すべきであるにも拘らず、メタ異性體を主として含んでゐる。これは反應の可逆性に基くものであることが Price や Ciskowski¹⁸⁾ 等に依つて示された。

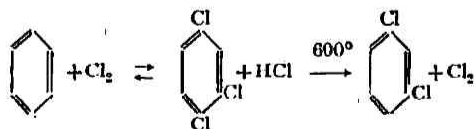


又 Nightingale や Smith¹⁹⁾ 等は非對稱性のベンゾールトリアルキル置換體を AlCl_3 の作用の下に對稱性の異性體に轉位さす研究に於て、相當量のメタチアルキル化合物を單離した事實がある。

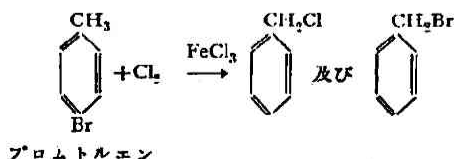


R が H で置換されることの難易は、核の炭素原子に R を結合さす電子に對する R の親和力によつて決定されるものと思はれる。

ベンゾールが 600°C 以上に於て鹽素と反應すれば、普通のオルトパラデクロールベンゾールより寧ろメタ異性體を多く生ずる。²⁰⁾



これは斯様な高温に於ては、HCl の存在の下にベンゾール核に結合せるハロゲン原子の移動と云ふ結果と同じになる。



5. 置換の理論

ベンゼン核に置換された基の配向効果を豫知するために提出された説の中で、特に Ham-mick 及び Illingworth²¹⁾、並に Latimer 及び Porter²²⁾ 等の説は、直接核に結合する置換基の原子が正か負かを決定する経験的近似法と解される。多くの簡単な基の全部の効果は影響する電子に最も近い原子の電荷に原則として支配されるから、此等の簡単な基の配向効果を正確に豫知出来る。

Price²³⁾ は置換基の配向効果が正しく静電効果に關聯するものかどうかを定めるために、影響する電子に對する相互の位置と共に置換基の原子の電荷を考慮し、分子模型を用ひて實驗的な双極子能率の数値から決定した結鎖能率 (bond moment) を基礎にして、種々の原子に割當てられた電荷を求めて見た。第1表は各結鎖の能率とそれに対応する結鎖兩端の原子の電荷とを表はしたものである。

第 1 表

結 鎖 (+) (-)	結 鎖 能 率 $u=ql$	結 鎖 の 長 さ l	原 子 の 電 荷 $q=u/l$
H—C	$0.30 \cdot 10^{-18}$ e.s.u.	1.08 Å	$0.28 \cdot 10^{-18}$ e.s.u.
C—O	0.85 *	1.43 *	0.60 *
C=O	2.40 *	1.24 *	1.93 *
C—S	0.95 *	1.81 *	0.53 *
C—N	0.40 *	1.47 *	0.27 *
C≡N	3.60 *	1.15 *	3.13 *
C—F	1.60 *	1.44 *	1.11 *
C—Cl	1.70 *	1.76 *	0.97 *
C—Br	1.70 *	1.91 *	0.89 *
C—I	1.60 *	2.09 *	0.77 *
H—O	1.53 *	0.97 *	1.53 *
H—N	1.31 *	0.91 *	1.44 *
H—S	0.68 *	1.35 *	0.50 *
N→O	3.2 *	1.36 *	2.35 *
N=O	2.0 *	1.18 *	1.70 *
S—O	0.25 * ?	1.70 *	0.15 *
S→O	2.5 *	1.70 *	1.47 *

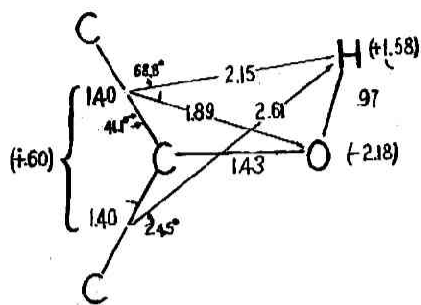
特定の原子がそれに近接せる二重結合の一つの電子に及ぼす効果は、その原子の電荷を原子と二重結合の電子との距離の自乗で割つたものに比例し、その原子が二重結合を偏極さすに有効な力を偏極力 (polarizing force) と呼び次の如く定義す。

$$\text{偏極力} = \frac{4.77 \cdot 10^{-10} \cdot q_x}{r^2} \cos \theta$$

茲に q_x は問題にしてゐる原子 (x) の電荷。

θ は原子 (x) と二重結合の電子とを結ぶ直線が結鎖となす角、 r は原子 (x) の電子と二重結合の電子との距離。

偏極力の計算に當つては、置換基の自由廻轉と電子の共鳴と云ふ問題が考慮されなければ



ならない。原子が芳香族分子の核に於ける二重結合の電子に關して種々の位置を占めるならば、極端の位置に於ける算術平均を採る。

斯様な前提の下に例へば OH 基に對しては、左圖の様な模型を用ひて計算した。

$$\begin{aligned} \text{CH 基の偏極力} &= [-2.18 \cos 41.1^\circ / 1.89 + (1.58 \cos 68.8^\circ / 2.15 + 1.58 \cos 2.45^\circ / 2.61) / 2] \\ &= -1.46 \text{ dynes} \end{aligned}$$

斯かる模型を使つて既知の置換基の配向に及ぼす静電効果が計算された。第2表は種々の置換基が隣接せる二重結合に及ぼす静電氣的偏極力とその配向効果を示す實測値を比較したものである。

第 2 表

置 換 基	偏 極 力	メタ配向 實 測 値 %	置 換 基	偏 極 力	メタ配向 實 測 値 %
NH ₂	-1.66 · 10 ⁻⁴ dynes		CHCl ₂	0.75 *	34
OH	-1.46 *	3	N=O	0.77 *	
NHCH ₃	-1.41 *		CH ₂ NH ₃ ⁺	0.80 *	49
OCH ₃	-1.21 *		COHN ₂	0.84 *	69
N(CH ₃) ₂	-1.16 *		COCH ₃	0.89 *	55
F	-1.12 *		CCl ₃	0.93 *	64
Cl	-0.68 *		CHO	0.98 *	79
C(CH ₃) ₃	-0.62 *		CH(CN) ₂	1.05 *	68
Br	-0.55 *		CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺	1.07 *	88
I	-0.39 *		COOCH ₃	1.23 *	73
CH ₃	-0.30 *	4	COOH	1.25 *	82
COO ⁻	-0.07 *	33	SO ₃ CH ₃	1.36 *	98
CH ₂ CN	+0.32 *	14	CF ₃	1.41 *	90
CH ₂ Cl	0.36 *	4	COCl	1.73 *	90
CH ₂ Br	0.36 *	7	C≡N	1.80 *	80(88)
CH ₂ F	0.39 *	17	SO ₃ H	1.87 *	72(95)
H	0.45 *	40	NO ₂	2.21 *	93
C(CH ₃) ₂ NO ₂	0.52 *	30	NH ₃ ⁺	2.21 *	95
CH ₂ NO ₂	0.68 *	50	N(CH ₃) ₃ ⁺	3.21 *	100

第2表より、オルト及びパラ配向基とメタ配向基との間の區別は、偏極力が H より小なる基に於て、オルト及びパラ配向が優勢であり、大なる基に於てメタ配向が優勢であると云ふことになる。

オレフィン系二重結合を含む置換體は第2表に含まれてゐない。これは偏極率の絶対値を計算する方法がなく、斯かる結鎖に於ける電荷の分布が解らないし、又オレフィン系二重結合の結鎖はその分子中にて反應中心であり、核に置換するに充分反應劑と接觸してゐる間に可なり變化するからである。

第2表に掲げた偏極力によつてベンゼン核に於ける結鎖の實際の偏極を示してゐるもの

とは云へぬかも知れぬが、相対的な比較と云ふだけならば事実をうまく説明することが出来る。

Hammett²⁴⁾ はベンゾール及び種々のベンゾールの誘導体の置換反応に於て、既置換基のない場合及び置換基がある場合(メタ又はオルトの位置に新置換基が導入される)の反応速度(或は平衡)に關して、次の如く表はされるのを見出した。

$$\ln K - \ln K_0 = \rho\sigma \quad (1)$$

茲に K はメタ又はオルト置換體の速度恒數、 K_0 は既置換基なき場合の速度恒數、 $\rho\sigma$ は共に恒數、 ρ は反應の性質(例へばハロゲン化、アルキル化、ニトロ化等)にのみ關係し、 σ はメタ或はパラの位置に於ける置換體の種類にのみ關係する。Hammett に従へば σ は反應基に於て置換體によつて生ぜしめられた電子密度の尺度であり、 ρ は電子密度の變化に對し反應置換基の特別の感受性を示す尺度であると云ふ。

パラ又はメタの位置に於ける異つた置換基に對する σ の値の比較をその基の偏極力と共に表示したのが第3表である。

第 3 表

基	σ_m	σ_p	$\Delta\sigma$ ($=\sigma_p - \sigma_m$)	偏 極 力 (10^{-4} dynes)
NHe	-0.161	-0.660	-0.499	-1.66
OCH ₃	0.115	-0.268	-0.383	-1.21
F	0.337	0.062	-0.275	-1.12
Cl	0.373	0.227	-0.146	-0.68
Br	0.381	0.232	-0.149	-0.55
CH ₃	-0.069	-0.176	-0.101	-0.39
I	0.352	0.276	-0.076	-0.39
COCH ₃	0.306	0.874	0.568	0.89
CHO	0.381	1.126	0.745	0.98
COOH	0.355	0.728	0.373	1.25
C≡N	0.678	1.000	0.322	1.80
NO ₂	0.710	1.27	0.560	2.21

$\Delta\sigma$ によつて表はされた電子密度の差異と偏極力との間には、密接な平行關係があるのは、此の二つの値が直接關係してゐることを示すものとされてゐる。

Price や Hammett 等の置換反應に關する理論の他に Eyring の絶對反應速度論を基礎とした李泰圭博士の立入つた理論²⁵⁾をあげることが出来る。李博士はベンゾールの種々の誘導體のニトロ化の速度の解析によつてベンゾール誘導體の核炭素原子の電荷の分配を計算された。此の計算をなすに當つてニトロ化は、陽イオン機構によつて進行し NO_2^+ とこれが反應する炭素原子に於ける電荷との間の作用は、活性化エネルギーを $e_y e_n / rD$ だけ變化させるものと假定された。 e_y はニトロ化を受ける炭素原子に於ける電荷、 e_n はニトロ基の電荷、 r は反應の中間に出來ると假定されてゐる活性複合體の二つの電荷 e_y e_n 間の距離、 D は二つの電荷を分つ媒體の電媒常數、 $r=1.6 \text{ \AA}$ として正常の C-N 結鎖より10% だけ長く採つてある。かゝる距離に於ては二つの電荷の間に他の分子が存在し得ないから $D=1$ と考へられる。

ベンゾール中の炭素原子に結合せる水素の置換速度 (K_H) とベンゾール誘導體に於ける核炭素原子 y に結合せる水素の置換速度 (K_y) とは次の如く表はされる.

$$K_H = ae^{-\Delta F/RT} \quad (2)$$

$$K_y = ae^{-(\Delta F + e_y e_n / rD)/RT} \quad (3)$$

$$K_H/K_y = e^{e_y e_n / rDRT} \quad (4)$$

ベンゾール及びその誘導體のニトロ化の速度が解つてをれば、既置換基の誘起並に共鳴の効果を考慮し(4)式によつて各原子の電荷を計算することが出来る. 斯くして種々の置換基に對してメタとパラの位置に於ける, 電荷 e_{ym} 及 e_{yp} 並にその差 Δe は第4表に總括してある. 茲でも Price の置換基に對する偏極力を比較のため出してみれば Δe と偏極力との間に密接な平行關係が認められる.

第 4 表

基	e_{ym}	e_{yp}	Δe ($e_{yp} - e_{ym}$)	偏 極 力
F	0.0933	0.0035	-0.0898	-1.12
Cl	0.115	0.027	-0.088	-0.68
Br	0.116	0.0305	-0.0855	-0.55
I	0.0909	0.0065	-0.0844	-0.39
CH ₃	-0.0128	-0.0532	-0.0404	-0.39
CH ₂ Cl	0.114	0.070	-0.044	0.36
CHCl ₂	0.117	0.104	0.013	0.75
CCl ₃	0.0876	0.0892	0.016	0.93
COOCH ₃	0.0929	0.123	0.030	1.23
COOH	0.0411	0.0871	0.046	1.25
NO ₂	0.191	0.248	0.157	2.21

Jones²⁶⁾ は種々のベンゾール誘導體特に $pX-C_6H_4OR$ 型のハロゲン化速度を

$$K = ae^{-E/RT} \quad (5)$$

として表はすならば, 活性化エネルギー E に關して置換體の効果は, 加成性で a は恒數であることを見出した.

ハロゲン化速度をニトロ化の場合と同様に表はすならば, 活性化エネルギー E は

$$E = \Delta F + e_y e_x / rD \quad (6)$$

ΔF は恒數, e_y は核の y なる炭素原子に於ける電荷, e_x は導入置換基(此の場合は X^+)の電荷.

置換効果が本質的に電荷 e_r に關係し, 同一核に於ける二つの基の影響が全く獨立であれば, その反應に對して二つの基の活性化エネルギーに及ぼす効果は加成的であり, 次の如く表はされ

$$E = \Delta F + \frac{(e_{y1} + e_{y2})e_x}{rD} \quad (7)$$

e_{y1} は一つの置換體により y なる炭素原子に誘起させられた電荷, e_{y2} は第二の置換體によるものである.

Jones によつて實驗的に觀察され, 李博士の理論に於て (2), (3) 式より (4) 式を導くに當つ

て含まれてゐる α の恒常性は Hammett の恒数 ρ と σ の直接解釋に到達せしめる。今吾々が考へてゐるベンゾール誘導體に於て、反應基 R に結合してゐる炭素原子が e_R なる電荷を有する確立を含むように (2) 式を擴張すれば

$$K_H = \alpha e^{-(\Delta F^0 + e_R e_x / rD) / RT} \quad (8)$$

此の化合物に於て第 2 の置換基 y は e_R の値を e_y に變すれば

$$K_y = \alpha e^{-(\Delta F^0 + e_y e_x / rD) / RT}$$

或は書き換へて

$$\ln K_H - \ln \alpha = -(\Delta F^0 / RT + e_R e_x / rD \cdot RT) \quad (9)$$

$$\ln K_y - \ln \alpha = -(\Delta F^0 / RT + e_y e_x / rD \cdot RT) \quad (10)$$

(9) と (10) とより

$$\ln K_y - \ln K_H = -(e_y - e_R) e_x / rD \cdot RT \quad (11)$$

$e_y - e_R$ は置換によつて R に近接せるベンゾールの炭素原子に誘起せしめられた電子密度の變化であつて反應には無關係である。そしてこれが Hammett の σ に對應する。

反應基に於ける電荷を活性複合體の反應點からの距離で割つた e_x / rD は反應の性質にのみ關係し、Hammett の ρ なる因子に對應する。そして $1/T$ なる因子は、 ρ 因子に吸收される。

核の置換基が新導入基に對してオルトの位置にある場合、(1) 式が適用出来ない事實は立體因子 α が恒数でないことによつて簡単に説明される。置換體の核を通じてよりは直接に反應基への偏極作用の影響があることは疑ひもなく重要であるけれども、(1) 式の適用出来る反應の種類は、此等の反應に對して α も ΔF^0 も一定であると云ふことになる。若し ΔF^0 が此等の種々の反應に對して一定であるならば、 ΔF^0 は α の中に含まれ

$$k_y = \alpha_1 e^{-e_y e_x / rD \cdot RT} \quad (12)$$

他の言葉で云へば、此種反應の活性化エネルギーは、反應中間體たる活性複合體に於て反應基と置換基とを r の距離に距てゐる夫々の電子密度 e_y と e_x との交互作用を含む表現によつて定められる。

結 語

以上要するに芳香族分子の置換反應は、主として陽イオン機構説によつてうまく説明される實驗事實を先づ列舉し、此の事實を基礎にして反應機構の理論的な取扱がされるに至り、漸次定性的より定量的な域に迄進展しつつあるのが現状である。

参 考 文 献

- | | |
|--|---|
| 1) Hilleman, <i>Rec. trav. chim.</i> , 42 , 356 (1923). | Price & Arntzen, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 60 , 2335 (1938). |
| 2) Prins, <i>Rec. trav. chim.</i> , 43 , 685 (1924). | 6) Wertyporoch & Firla, <i>Ann.</i> , 500 , 287 (1933). |
| 3) Van Alphen, <i>Rec. trav. chim.</i> , 47 , 169 (1928). | 7) Bodendorf u. Bohme, <i>Ann.</i> , 516 , 1 (1935). |
| 4) Pfeiffer & Wizinger, <i>Ann.</i> , 461 , 132 (1928). | 8) Klit & Langseth, <i>Z. phys. Chem.</i> , A 176 , 65 (1936). |
| 5) Fieser & Price, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 58 1838 (1936). | |
| Price, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 58 , 1834, 2101 (1936). | |

- 9) Hunter & Yohe, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1248 (1933).
Price & Ciskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2490 (1938).
- 10) Price & Muster, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1595 (1939).
- 11) Gilbert, Turkevich & Wallis, *J. Org. Chem.*, **3**, 611 (1939).
- 12) Ramser & Wiberg, *Ber.*, **63**, 1136 (1930).
Meerwein & Panwitz, *J. prakt. Chem.*, **141**, 123 (1934).
O Leary & Wenzke, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2117 (1933).
- 13) Bowden, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 645 (1938).
Mc Kenna & Sowa, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1204 (1937).
Norris & Arthur, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 874 (1940).
- 14) Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1483 (1939).
Whitemore & Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2626 (1938).
- 15) Huston & Hsieh, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 439 (1936).
- Mc Kenna & Sowa, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 470 (1937).
- 16) Price & Lund, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3105 (1940).
- 17) Price, *Chem. Rev.*, **29**, 37 (1941).
- 18) Price & Ciskowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2499 (1938).
- 19) Nightingale & Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 101 (1939).
- 20) Van Loon & Wibaut, *Nature*, **139**, 151 (1937);
Rev. trav. chim., **56**, 815 (1937).
- 21) Hammick & Illingworth, *J. Chem. Soc.*, **1930**, (2358).
- 22) Latimer & Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 206 (1930).
- 23) Price, Abstracts of the 101st Meeting of the American Chemical Society, St. Louis, 1941.
- 24) Hammett, "*Physical Org. Chem.*" New York (1940).
- 25) Ri & Eyring, *J. Chem. Phys.*, **8**, 433 (1940).
- 26) Jones, *J. Chem. Soc.*, (1935), 1831, (1936), 1854.