

有機置換基の反応性への影響 (第II報)

一置換ベンゼンに於ける方位効果

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) なる現象は従来種々に説明されて居たのであるが, 近世有機化学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) 硝化剤, ハロゲン化剤, スルホン化剤等は 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上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献もなく,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. 著者は是等の點を明かにし, 従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剤 $X \cdot NO_2$ は陰イオン X^- 及陽イオン 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.

(2) 一置換ベンゼンに於ける, 電荷の分布は第I報の第1圖 (誘導効果) 及第3圖 (共鳴効果) より次の如きもの (第1圖) と考へる.

1) Watson, Modern Theory of Organic Chemistry (Oxford, 1937); Hammett, Physical Organic Chemistry (McGraw-Hill, 1940).

2) 詳しくは文献 18) を参照されたい.

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.

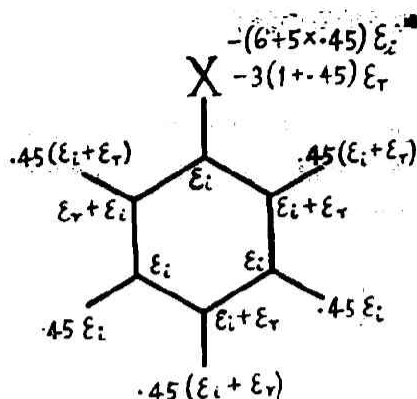


Fig. 1. Charge distribution in mono-substituted benzene.

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

茲に於て $\varepsilon(X)$ は置換基, X 上の電荷, $\varepsilon_i(C)$ 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応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。

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

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^+ の電荷, r は反應炭素と NO_2^+ との距離, D は此の兩者間の媒體の透電恒数である。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^+ の靜電作用の差異に依るものとした。故に

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

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。

(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^+ 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。⁴⁾ 故に r を $1.6 \text{ \AA}$ とした。但し $C-N$ の規準状態に於ける結合距離は $1.4 \text{ \AA}$ である。⁵⁾ 次に $D = 1$ とせるは活性化複合物に於ては C と NO_2^+ との間に何等の分子も存在しないからである。

4) Glasstone, Laidler 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。本論文及以下の縦報に於て, 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., 8 231 (1936); Beach, Am. Ass. Adv. Sci., No. 7 (1937), 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。⁶⁾

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

(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。

$$\mu = e(X) (d_{CX} + d_b) - e_m(H) (d_b + d_{CH})$$

茲に於て $e_m(H)$ はメタ水素の電荷を示し、 d_{CX} , d_b 及 d_{CH} 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 $e_o(C) = e_p(C)$ を假定した。故に (4) の (a) 式は計算には使用されない。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

Table 1.¹⁾
Values of d_{CX} ,
 $d_b = 1.34 \text{ \AA}$ $d_{CH} = 1.08 \text{ \AA}$

	CH_3	CH_2Cl	CHCl_2	CCl_3	F	Cl	Br
$d_{CX} (\text{\AA})$	1.50	1.50	1.50	1.50	1.34	1.69	1.88
	I	COOH	COOCH ₃	COOC ₂ H ₅	NO ₂	CN	
$d_{CX} (\text{\AA})$	2.05	1.54	1.54	1.54	1.46	1.54	

1) Cf. the reference 5) in the text. The datum for C—F distance is due to H. Oosaka (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 15, 31 (1940)).

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一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。

なれる置換基の d_{cx} 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 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 単位), μ , を示す。表に

Table 2.

Nitration of toluene.²⁾ $\mu_{calc} = 0.84$ $\mu_{obs} = 0.52^3)$

	273°K $a_X/a_H = 27$			303°K $a_X/a_H = 22$			Mean free energy and atomic charge	
	%	k_y/k_H	$\frac{\epsilon_y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	%	k_y/k_H	$\frac{\epsilon_y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	$\frac{\epsilon_y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Charge X 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) See the reference 8) in the text.

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

4) The ortho-charges with the brackets in the tables in this work are calculated from rates of nitration.

Table 3.

Nitration of ethyl benzoate.⁵⁾ $\mu_{calc} = -2.00$ $\mu_{obs} = -1.92^5)$

	291°K $a_X/a_H = 0.00367$			
	%	k_y/k_H	$\frac{\epsilon_y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge X 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) See the reference 9) in the text.

8) (a) Ingold, Lapworth, Rothstein & Ward, *J. Chem. Soc.*, 1959 (1931); (b) Bird & Ingold, *ibid.*, 918 (1938).

9) Ingold & Smith, *J. Chem. Soc.*, 905 (1939).

10) 8) (b) 参照。

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。

Table 4.

Nitration of chlorobenzene.⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.86$

$\mu_{\text{obs}} = -1.737$ (gas)

	270°K $a_X/a_H = 0.0269$			298°K $a_X/a_H = 0.0322$			308°K $a_X/a_H = 0.0364$			Mean free energy and atomic charge	
	%	k_Y/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	%	k_Y/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	%	k_Y/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Charge $\times$ 10^{10} e.s.u.
o	28.2	0.0228	2041	31.0	0.0300	2067	32.1	0.0351	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	1183	69.0	0.133	1189	67.9	0.148	1164	1172	0.0271
l											0.115
X											-0.566

6) See the reference 8b) in the text.

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

Table 5.

Nitration of bromobenzene.⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -2.02$

$\mu_{\text{obs}} = -1.717$ (gas)

	273°K $a_X/a_H = 0.0246$			298°K $a_X/a_H = 0.0305$			308°K $a_X/a_H = 0.0321$			Mean free energy and atomic charge	
	%	k_Y/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	%	k_Y/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	%	k_Y/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Charge $\times$ 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	4781	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

Table 6.

Nitration of iodobenzene.⁶⁾

$\mu_{\text{calc}} = -1.43$

$\mu_{\text{obs}} = -1.307$

	291°K $a_X/a_H = 0.18$			
	%	k_X/k_H	$\frac{\epsilon_Y(C)\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge $\times$ 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	283	0.00651
l				0.0909
X				-0.382

Table 7.
Nitration of fluorobenzene.⁽⁹⁾

$$\mu_{\text{calc}} = -1.54 \quad \mu_{\text{obs}} = -1.57 \text{ (gas)}^{(7)}$$

	291°K $\alpha_X/\alpha_H = 0.15$			
	%	k_f/k_H	$\frac{e_X(C)e_n}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge $\times 10^{10}$ e.s.u.
o	14.6	0.0653	1570	(0.0303)
m	(0.2)	0.00090	4036	0.0933
p	85.4	0.768	152	0.00351
I				0.0933
X				-0.517

よりてトルエンの場合を除き μ_{calc} と μ_{obs} とはよく一致する事が分る。但し茲に注意すべきはハロゲン化ベンゼンの m-百分率は通常零とされてゐるに拘らず 0.2% とせる事である。夫は百分率測定に於ける誤差は $\pm 0.2\%$ とされてゐる故計算の通合上斯くの如く取つたのである。實際に於て Holleman (本文の文献 8b) 参照) は C_6H_5I の m-百分率を 0.3 と報じてゐる。

(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 報の第 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

$$\mu_{\text{ind}} = -\{(6+5 \times .45)(d_b+d_{cu}) + .45(d_b+d_{cu})\}e_i = \mu_{\text{ali}} \quad (5)$$

(5) に依り μ_{ali} の數値より e_i 即ち $e_m(C)$ を算出することが出来る。次に (3) 及 (4) 式より

$$\left. \begin{aligned} \text{(a)} \quad \Delta F_{pm}^\ddagger &= \frac{\{e_p(C) - e_m(C)\}e_n}{rD} = -kT \ln \frac{2x_p}{x_m} \\ \text{(b)} \quad \Delta F_{om}^\ddagger &= \frac{\{e_o(C) - e_m(C)\}e_n}{rD} = -kT \ln \frac{z_o}{x_m} \end{aligned} \right\} \quad (6)^{(12)}$$

を得る。(6) 式によりて硝化生成物の百分率より $e_p(C) - e_m(C)$ 及 $e_o(C) - e_m(C)$ が求められる。故に $e_p(C)$ 及 $e_o(C)$ が求められ、從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 $e_p(C) = e_o(C)$ を假定し、(6b) 式は計算に使用しない事にした。

12) (i) 式に依りて x_o , x_m 及 x_p より $\Delta F_{pm}^\ddagger$ 及 $\Delta F_{om}^\ddagger$ が求められるが故に、逆に或任意の温度 T 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よ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 $\Delta F_{pm}^\ddagger$ 及 $\Delta F_{om}^\ddagger$ 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關係である。) 尚ほ斯かる場合、百分率に就ては Holleman (Chem. Rev., 1, 187 (1924)), の數値を用ひたる場合が多い。

Table 8.

Nitration of nitrobenzene.⁸⁾ $\mu_{all} = -4.03$ (gas, nitroethane) $\mu_{calc} = -4.45$ $\mu_{obs} = -4.19^{(9)}$ (gas)

	243°K		303°K		Mean free energy and atomic charge	
	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	Charge $\times 10^{10}$ e.s.u.
o	6.4	1287	8.2	1443	1365	(0.196)
m	93.2		91.1			0.164
p	0.25	2514	0.7	2438	2476	0.221
l						0.164
X						-1.50

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

Table 9.

Nitration of benzoic acid.⁹⁾ $\mu_{all} = -1.59$ (gas, propionic acid) $\mu_{calc} = -2.17$ $\mu_{obs} = -1.73^{(10)}$

	243°K		273°K		303°K		Mean free energy and atomic charge	
	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	Charge $\times 10^{10}$ 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
l								0.0638
X								-0.727

9) Holleman, *Rec. trav. chim.*, 18, 265 (1899).10) Brooks and Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2351 (1940).

Table 10.

Nitration of methyl benzoate.¹¹⁾ $\mu_{all} = -1.65$ (methyl valerate)¹²⁾ $\mu_{calc} = -2.03$ $\mu_{obs} = -1.8^{(13)}$

	243°K		303°K		Mean free energy and atomic charge	
	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	%	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	$\frac{\{\epsilon_y(C) - \epsilon_m(C)\}\epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	Charge $\times 10^{10}$ 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*, p. 125 (1910).

Table 11.

Nitration of benzyl chloride.¹²⁾ $\mu_{\text{all}} = -1.98$ (1-chloro-2-methylpropane)¹⁾ $\mu_{\text{calc}} = -1.42$ $\mu_{\text{obs}} = -1.82^{12)}$

	298°K		
	%	$\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\}\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge $\times$ 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

12) Holleman, Vermeulen and de Mooy, *Rec. trav. chim.*, 33, 1 (1914).

Table 12.

Nitration of benzal chloride.¹²⁾ $\mu_{\text{all}} = -2.06$ (1,1-dichloropropane)¹⁾ $\mu_{\text{calc}} = -1.90$ $\mu_{\text{obs}} = -2.05^{12)}$

	298°K		
	%	$\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\}\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge $\times$ 10^{10} e.s.u.
o	23.3	-220	(0.0765)
m	33.8		0.0816
p	42.9	-549	0.0689
l			0.0816
X			-0.619

Table 13.

Nitration of phenyl chloroform.¹²⁾ $\mu_{\text{all}} = -1.54$ (methyl-chloroform)¹⁾ $\mu_{\text{calc}} = -1.57^{13)}$ $\mu_{\text{obs}} = -2.15^{12)}$

	298°K		
	%	$\frac{\{\epsilon_y(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\}\epsilon_H}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge $\times$ 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

13) This value is lower than the observed value, probably because of the lack of a satisfactory value for μ_{all} .

Table 14.

Nitration of cyanobenzene.⁽¹⁴⁾ $\mu_{\text{all}} = -3.4$ (ethylnitrile)⁽²⁾ $\mu_{\text{calc}} = -3.03$ $\mu_{\text{obs}} = -3.47^{\circ}$

	260°K		
	%	$\frac{\{\epsilon_p(\text{C}) - \epsilon_m(\text{C})\} \epsilon_n}{rD}$ (cal/mol)	Atomic charge x 10 ¹⁰ e.s.u.
o	17	-467	(0.124)
m	14		0.135
p	69		0.107
l			0.135
X			-0.089

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

第8~14表は上の方法にて計算せる結果である。但し第4級脂肪族炭化水素の置換体の双極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いた。此の場合に於ても μ_{calc} と μ_{obs} とはよき一致を示す。

(3) 構造電荷よりの計算

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

$$(6 + 5 \times .45) \epsilon_i = \epsilon_n(\text{X}) \quad (7)$$

なる関係を知るが故に、 ϵ_i を構造電荷 $\epsilon_n(\text{X})$ より求めることも可能である。⁽¹³⁾ 従つて (6) 及 (7) 式より電荷分布及双極子能率が求められる。然し此の計算は單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報に述べたる如く $\epsilon_n(\text{X})$ 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部分大である。(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。斯かる理由の爲、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それに略々等しく想像される。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。

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

Table 15.
Dipole moments from structural charges and o, m, p-percentages.

C_6H_5X	$\epsilon_m(C) \times 10^{10}$ c.s.u.	$\epsilon_r \times 10^{10}$ c.s.u. ⁽¹⁵⁾	$\epsilon(N) \times 10^{10}$ c.s.u.	μ_{calc}	μ_{obs}
C_6H_5F	0.136	-0.0896	-0.730	-2.11	-1.575
C_6H_5Cl	0.115	-0.0879	-0.565	-2.31	-1.737
C_6H_5Br	0.102	-0.0855	-0.470	-2.13	-1.717
C_6H_5I	0.0817	-0.0834	-0.324	-1.65	-1.309
$C_6H_5CH_3$	-0.00546	-0.0404	0.221	0.64	0.529

15) These values were obtained from the percentages in Tables 2, 4, 5, 6 and 7.

以上の何れの方法に於ても、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。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 $-2(1+0.45)\{\epsilon_o'(C) - \epsilon_m(C)\} - (1+0.45)\{\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)\}$ にて與へられる。斯かる補正を $\epsilon(N)$ 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数値と餘り變らない。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のオルソ、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_{all} 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

$$\mu_{aro} - \mu_{all} = -3(1+0.45)\epsilon_r(d_{CX} + d_H) \quad (8)$$

但し (8) 式は第Ⅰ報第 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_{all} 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れる。

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

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、Calc I 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_{all} の數値も併せて示した。此の計算法の主なる誤差は $\mu_{aro} - \mu_{all}$ 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法と實測値との一致は十分と云ふはねばならぬ。

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

Table 16.

Nitration of chlorobenzene.⁶⁾ $\mu_{\text{ali}} = -2.15$ (tertiary chlorobutane)⁷⁾ $\mu_{\text{aro}} = -1.55^{(3) 16)}$

	Atomic charge $\times 10^{10}$ e.s.u.		273°K			298°K		
			(%) calc		(%) obs	(%) calc		(%) obs
	Calc I	Calc II	Calc I	Calc II		Calc I	Calc II	
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) In Tables 16~19, the μ_{aro} values in solutions were used, when the μ_{ali} 's were solution data, while the μ_{aro} 's in gaseous state were used when the μ_{ali} 's obtained from structural charges were used instead of μ_{ali} .

Table 17.

Nitration of bromobenzene.⁶⁾ $\mu_{\text{ali}} = -2.15$ (tertiary bromobutane)⁷⁾ $\mu_{\text{aro}} = -1.53^{(3)}$

	Atomic charge $\times 10^{10}$ e.s.u.		273°K			298°K		
			($\%$) calc		- ($\%$) obs	($\%$) calc		($\%$) obs
	Calc I	Calc II	Calc I	Calc II		Calc I	Calc II	
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								

Table 18.

Nitration of iodobenzene.⁶⁾ $\mu_{\text{ali}} = -2.13$ (tertiary iodobutane)²⁾ $\mu_{\text{aro}} = -1.30^{(3)}$

	Atomic charge $\times 10^{10}$ e.s.u.		273°K			298°K		
			(%) calc		(%) obs	(%) calc		(%) obs
	Calc I	Calc II	Calc I	Calc II		Calc I	Calc II	
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	58.3	70.5	82.4	56.3
l	0.0723	0.0833						
X								

Table 19.⁽⁷⁾
Nitration of nitrobenzene.⁽⁸⁾ $\mu_{\text{all}} = -3.29$ (nitro-n-butane)⁽⁹⁾ $\mu_{\text{aro}} = -3.81^{(3)}$

	Atomic charge $\times 10^{10}$ 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) In this table, the μ_{all} and μ_{aro} values in solution were used, since the data in gaseous state give $\mu_{\text{aro}} - \mu_{\text{all}} = -0.16$, which is in the experimental error.

第16~19表に於て Calc II 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 $e_s(X)$ より核炭素上の誘導電荷 e_l が求められる。之を(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_{all} の代りに此の μ_{ind} を代入することにより Calc I 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 Calc II 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(III (3) 項参照)に述べたる如くである。

是等の計算法に於て、 $\mu_{\text{aro}} - \mu_{\text{all}}$ 及 $\mu_{\text{aro}} - \mu_{\text{ind}}$ より来る上述の如き誤差のため、之等の数値の極めて小なる場合に就ては計算を試みなかつた。此上の如き簡單なる假定の下に、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言へよう。

V 論 議

(1) 上に於て硝化剤 $X \cdot \text{NO}_2$ は活性化複合物生成に於て X^- と NO_2^+ とに解離し、後者が反応に関與するものとした。之は次の如き實驗的事實に基づくものである。Benford 及 Ingold⁽¹⁵⁾ 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、之が零次反応である事を認めた。而して之を次の如く説明して居る。硝化反応は次の一聯の反応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。



彼等は又硝化反応に對する溶媒の影響を研究し次の如き結論を得て居る。硝化剤 $X \cdot \text{NO}_2$ (以

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

上の場合に於ては $X=CH_2:NO\cdot O-$ の硝化能率は X の電子親和力の大きなる程大である。即ち $X\cdot H$ なる酸の酸度を大にする X ほど硝化剤 $X\cdot NO_2$ の能率は大である。故に $SO_3H\cdot NO_2$ が最も強き硝化剤であり、 CH_3COONO_2 , $HO\cdot NO_2$ 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 XNO_2 は活性化複合物に於て完全に電離して、 NO_2^+ のみが反応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實は硝化反応がイオン反応であることに對する一つの證據となり得る。尚ほ芳香族化合物のハロゲン化反応がイオン反応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、反応炭素以外の炭素及水素は NO_2^+ に對し何等の影響も及ぼさぬものとした。之は次の如き實驗事實に基くものである。一般に *o*, *m*, 及 *p*-化合物の百分率は溶媒の種類に無關係である。¹⁶⁾ 且つ C_6H_6 と C_6H_5N の競争的硝化に於て硝化生成物の比 a_x/a_m も溶媒に無關係である。¹⁶⁾ 若しも反応炭素以外の原子電荷が影響を行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ない。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。尚ほ以上の實驗事實は rD を溶媒の如何に拘らず、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_5N 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_5N 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共等を負と稱する。ハロゲン, CH_2Cl , $CHCl_2$, CH_2CN , OH 置換基等は感應効果負にして共鳴効果正である。

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

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

17) 文獻 4) p. 85—152 參照。

Table 20.¹⁸⁾

Charge $\times 10^{10}$ e.s.u.	Substituent					
	F	Cl	Br	I	COOH	COOCH ₃
$\epsilon_m(C)$	0.0933 (n)	0.115 (n)	0.116 (n)	0.0909 (n)	0.0638 (m)	0.0655 (m)
$\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)$	-0.090 (n)	-0.088 (n)	-0.085 (n)	-0.084 (n)	0.0460 (n)	0.0300 (n)

Charge $\times 10^{10}$ e.s.u.	Substituent					
	COOC ₂ H ₅	NO ₂	CH ₃	CH ₂ Cl	CHCl ₂	CCl ₃
$\epsilon_m(C)$	0.0649 (n)	0.164 (m)	-0.0128 (n)	0.0786 (m)	0.0816 (m)	0.0611 (m)
$\epsilon_p(C) - \epsilon_m(C)$	0.0391 (n)	0.057 (n)	-0.0404 (n)	-0.041 (n)	-0.013 (n)	0.0016 (n)

18) Here n and m represent the values obtained from the rates of nitration and dipole moments, respectively.

方向性である。之より前者に属する置換基は 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、後者に属する置換基は反対に作用するものである事が解る。即ち従来の有機化学者等の説明は正しい。然し吾人の理論は従来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與へるものである。

(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学者によりて暗示されてより、多くの理論化学者等は C_6H_5X 内の電荷分布を理論的に計算して居る。¹⁹⁾ 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^{18a)} は誘導効果に依る π 電子の分配を與へる簡單なる式を量子力學的に誘導して居る。彼等の結果によれば、誘導効果に依りて、各核炭素 (l, 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。

$$\rho_l = \frac{-1}{108} (43\delta_l - 34\delta_o)$$

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

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

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

- 19) (a) Hückel, *Z. physik. Chem.*, **B** 35, 163 (1937); (b) Wheland & Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2086 (1935); (c) Sherman & Ketelaar, *Physica*, **6**, 572 (1939); (d) Ketelaar, *Rec. trav. chim.*, **58**, 265, 311 (1939).

茲に於て δ_i は第 I 報に於けるが如く、 $\delta_i = \Delta q_i / \beta$ 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認めて居る。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、今までなされて居ない。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 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、 $\delta_o = 0.45 \delta_1$ 、 $\delta_m = 0.45^2 \delta_1$ 、 $\delta_p = 0.45^3 \delta_1$ 等の關係を用ひるならば、著者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) 合理的に考へられる二、三の假定の下に、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, 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) 以上の事實より本理論の根底をなす次の假定は正しいと結論し得る。(a) 硝化反應はイオン反應であつて、硝化剤 $X \cdot NO_2$ は活性化狀態に於て X^- 及 NO_2^+ に電離し、後者が反應に與かるものである。(b) 反應炭素と NO_2^+ との靜電作用に依り、硝化反應の活性化自由エネルギーは此の靜電作用のエネルギーだけ減少する。

(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) 尙ほ著者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し値する。

本研究は著者が在外中、Princeton 大學に於て Eyring 教授の御懇篤なる御指導の下になされたものである。茲に同教授に厚く感謝すると共に、著者の在外研究に對し種々御盡力下されし恩師堀場教授に深謝する。

THE EFFECT OF ORGANIC SUBSTITUENTS ON REACTIVITY.

II. The Orientation Effect in Mono-Substituted Benzenes.

By TAIKEI RI.

(Abstract)

(1) Using the results obtained in the preceeding paper, the author calculates the charge distributions in the molecules of mono-substituted benzenes, and the dipole moments of the latter from reaction rate data alone. These coincide very well with the observed moments.

(2) From the dipole moments of aromatic and aliphatic compounds, the ortho-, meta- and para-percentages during nitration are calculated. These also accord satisfactorily with the experimental values.

(3) It is concluded that these two facts give a quantitative basis to the usual explanation about the orienting power of substituents of benzene.

(4) The nitration of benzene is an ionic reaction: The nitrating agent $X\cdot NO_2$ dissociates into X^- and NO_2^+ in the activated complex, and the latter ion interacts with the reacting carbon. The activation free energy is reduced by the amount of the electrostatic interaction, i.e., $4.80 \cdot 10^{-10} \epsilon_y / (rD)$. Here ϵ_y is the charge on the reacting carbon, r , the distance between NO_2^+ and the reacting carbon in the activated complex, D , the dielectric constant of the medium between NO_2^+ and the reacting carbon.

(5) The author finds that $r=1.6 \text{ \AA}$ and $D=1$ approximately, independent of the nature of the reacting media.

(6) The theory of Wheland and Pauling on the orienting power of substituents of benzene is discussed.

*Institute for Chemical Research,
Kyoto Imperial University.*

(Nov. 21, 1942)