トルエン誘導体およびスチレン誘導体のイオン化電圧

(昭和 42 年 8 月 2 日 受理)

簗野 昌弘^{*1}・田村 紀義^{*2}・神原 周^{*3}

p-置換トルエンの電子受容体との電荷移動吸収帯を、ジクロルメタン溶液または四塩化炭素溶液中で測定した。この測定結果より、電子親和力が求められていない電子受容体の電子親和力を求め、電子親和力 E_A と電荷移動エネルギー $h\nu_{CT}$ との間に直線関係が成立することを確認した。また、次の式を用いて *p*-置換トルエンのイオン化電圧 I_p を求めた。同様の方法で、*p*-置換

$$h\nu_{CT} = I_p - E_A - C$$

スチレンのイオン化電圧をスチレンのイオン化電圧を基準として求め、そのイオン化電圧値と Brown の σ^+ 値との間の相関性を検討した。 E_A 値の大きい電子受容体を用いる場合には上記の式からの逸脱が大きくなる。その原因について推論を加えた。

1 緒 言

重合開始過程に、電荷移動型錯体の形成が関与している重合反応^{*4}に関する研究は最近数多く報告されているが^{1,2)}、その大部分は現象論的研究にとどまっている。そこで、このような重合反応における電荷移動型錯体の形成、それに付随するイオン対の形成などを量子化学的見地から研究する必要がある。

電荷移動重合が行なわれる単量体として *N*-ビニルカルバゾール^{3a)~3i)}、*N*-ビニルインドール³ⁱ⁾、*N*-ビニルピロール³ⁱ⁾、ケテンジエチルアセタール^{3j)}、および *p*-アミノスチレン⁴⁾ などがあるが、この電荷移動重合をする単量体の必要条件は、まだ不明である。もし、電荷移動型錯体の形成がこの種の重合反応に不可欠であれば、単量体のイオン化電圧が低いほど電荷移動重合をひきおこしやすいものと期待され、また Wurster 型イオンの形成が重合反応に含まれるのならば Wurster 型イオンを形成しやすい構造的要因も存在するはずである。

本報告では単量体として種々の *p*-置換スチレンをとりあげ、各種電子受容体との間に生成する電荷移動型錯体の電子スペクトルを観測し、いわゆる電荷移動エネルギーを推算しその結果からスチレン誘導体の未知のイオン化電圧を推定した。そして、上に

あげた電荷移動重合をしうる単量体の必要条件、すなわちイオン化電圧と構造的要因について考察を加えた。

なお、電子供与体として挙動する *p*-置換スチレン誘導体について測定を行なう前に、ビニル基をメチル基に置きかえた種々の *p*-置換トルエン誘導体に関し、電子受容体との間に生成する電荷移動吸収帯を観測し、種々の基礎的知見をえた。

2 実 験

2.1 各種電子受容体の精製法

本研究で使用した電子受容体は下記のものである。

2,3-ジシアノ-5,6-ジクロル-*p*-ベンゾキノン (DDQ)

テトラシアノエチレン (TCNE)

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ)

p-クロルアニル (CA)

2,5-ジクロル-*p*-ベンゾキノン (DBQ)

p-ベンゾキノン (BQ)

1,3,5-トリニトロベンゼン (TNB)

ヨウ素 (I_2)

なお、各化合物の略号をそれぞれ化合物名の後に記した。

2.1.1 DDQ British Drug House 社製のものをそのまま使用した。

2.1.2 TCNE Carboni⁵⁾ の方法で合成し、クロルベンゼンから3回再結晶し、その後3回昇華精製した。

2.1.3 TCNQ Acker⁶⁾ の方法で合成し、精製アセトニトリル³ⁱ⁾ から4回再結晶した。

2.1.4 CA 和光純薬製の分析用試薬をそのまま使用した。

2.1.5 DBQ 市販の GR 級の試薬をアセトンから3回再結晶した後、1 回昇華精製した。

2.1.6 BQ 市販品を *n*-ヘキサンから3回再結晶した後、1 回昇華精製した。

2.1.7 TNB 市販の 40% 含水 TNB をメタノールを用いて、3 回再結晶した後、1 回昇華精製した。

2.1.8 I_2 市販のヨウ素を *n*-ヘキサンから2回再結晶した後、昇華精製した。

2.2 各種電子供与体の合成法と精製法

p-置換トルエン誘導体はそれぞれ常法に従い精製し、それぞれ窒素ガス中に保存した。また、スチレン誘導体の合成法は次のとおりである。

5) R. A. Carboni, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2775 (1958).

6) D. S. Acker, *ibid.*, 84, 3370 (1962).

*1 Masahiro HATANO 東北大学非水溶液化学研究所：仙台市片平丁。

*2 Noriyoshi TAMURA 三菱油化株式会社溝の口研究所：川崎市久本鴨居町。

*3 Shu KAMBARA 東京農工大学工学部：東京都小金井市中野。

*4 この種の重合反応を“電荷移動重合”と呼ぶ。

1) 簗野昌弘, 高分子, 16, No. 8 および No. 9 (1967).

2) E. M. Kosower, "Progress in Physical Organic Chemistry", Vol. 3, S. G. Cohen ed., Interscience Publishers, New York (1965), p. 81.

3) a) A. Chapiro, *J. Chim. Phys.*, 59, 998 (1962); b) J. W. Breitenbach, Ch. Srna, *Polymer Letters*, 1, 263 (1963); c) H. H. Scott, M. M. Labes, *ibid.*, 1, 413 (1963); d) O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, *ibid.*, 2, 685 (1964); e) H. Scott, T. P. Konen, M. M. Labes, *ibid.*, 2, 689 (1964); f) H. Scott, G. A. Miller, M. M. Labes, *Tetrahedron Letters*, No. 17, 1073 (1963); g) I. P. Ellinger, *Polymer (London)*, 5, 559 (1964); 6, 549 (1965); h) K. Tsuji, K. Takakura, M. Nishi, K. Hayashi, S. Okamura, *Polymer Letters*, 4, 2028 (1966); i) H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, *ibid.*, 4, 261, 623 (1966). j) H. Noguchi, S. Kambara, *ibid.*, 3, 271 (1965).

4) 簗野昌弘, 田村紀義, 神原 周, 工化, 70, 2019 (1967).

2.2.1 *p*-アミノスチレン *p*-ニトロケイ皮酸の脱炭酸反応でえた *p*-ニトロスチレンを塩化第一スズ・塩酸系で還元して合成した。 $n_D^{20.0}=1.6265$ (文献値⁷⁾ $n_D^{21}=1.6265$)

元素分析 測定値 C 80.79, H 7.73, N 11.48%

計算値 C 80.63, H 7.45, N 11.75%

ここに合成した *p*-アミノスチレンの紫外吸収は文献⁸⁾とまったく一致した。蒸留して精製した後、窒素下冷却して保存した。

2.2.2 *p*-オキシスチレン *p*-クマル酸のキノリン溶液を 230℃ に加熱した銅粉上へ滴下し、生成する留出物を直ちにドライアイス・メタノール系で冷却して捕集した⁹⁾。生成した *p*-オキシスチレンを *n*-ヘキサンから再結晶¹⁰⁾して精製した後、窒素下冷却して保存した。白色板状結晶。mp 69.5℃。

元素分析 測定値 C 79.19, H 6.99, O 13.82%

計算値 C 79.97, H 6.71, O 13.32%

2.2.3 スチレンおよびその他のスチレン誘導体 市販品を常法に従い精製し、窒素下冷却して保存した。

2.3 測定実験

電荷移動吸収帯の測定には溶媒として四塩化炭素またはジクロルメタンを用い、 $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保持された 10 mm 石英セルを用いてスペクトルの観測を行なった。使用した分光器は、島津自記分光光度計 SV-50 A 型である。電子受容体の濃度を $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/l, 電子供与体の濃度を $10^{-2} \sim 10^{-1}$ mol/l に調節し、Benesi-Hildebrand の方法¹⁰⁾で、電荷移動錯体生成反応の平衡定数 K , 電荷移動吸収帯の吸光係数 ϵ を決定した。

3 実験結果

3.1 各種電子受容体の電子親和力 (E_A)

各種電子受容体の電子親和力として数多くの値が報告されているが¹¹⁾, I_2 ・ベンゼン系の双極子能率から求めた I_2 の E_A 値を 1.80 eV として基準にしている Lyons の一連の E_A 値¹²⁾が最も妥当な値と考えられ、他の文献^{13,14)}の値ともよく対応している。

Lyons の値には DDQ と TCNQ の E_A 値がないので、本実験でえた電荷移動吸収帯の値から $E_A(\text{DDQ})=2.9_e \text{ eV}$, $E_A(\text{TCNQ})=2.8_e \text{ eV}$ をえた。これらの値を表 1 に併記した。

3.2 電荷移動吸収帯の確認

各組合せの電子受容体・電子供与体系について Benesi-Hildebrand プロットを行なうとよい直線性がえられ、スチレン・CA 系, *p*-メトキシスチレン・CA 系での K 値は 0.32, 0.25 であり, ϵ 値は 770, 1590 で、通常の電荷移動吸収帯にみられる K および ϵ 値とくらべて、矛盾のない値である。また、表 1 および表 2 に示した電荷移動吸収帯から求めた電荷移動エネルギー

7) S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 842 (1929).

8) A. Burwoy, *Tetrahedron*, 5, 340 (1959).

9) 熊野谿從他, 高分子学会第 15 年会講演, 1966 年.

*5 室温で *n*-ヘキサンに溶解し, ドライアイス・メタノールで冷却して結晶を析出させ, 低温で別した.

10) H. A. Benesi, T. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703 (1949).

11) G. Briegleb, "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe", Springer-Verlag (1961).

12) L. E. Lyons, *Nature*, 196, 573 (1962).

13) W. B. Person, *J. Chem. Phys.*, 38, 109 (1963).

14) J. Jortner, V. Sokolov, *Nature*, 190, 1003 (1961).

図 1 電荷移動エネルギー ($h\nu_{CT}$) と電子受容体の電子親和力の関係 (その 1)

溶媒: CH_2Cl_2 温度: $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$

●: *p*-トルイジン ●: *p*-クレゾール ○: トルエン

図 2 電荷移動エネルギー ($h\nu_{CT}$) と電子受容体の電子親和力の関係 (その 2)

溶媒: CH_2Cl_2 温度: $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$

●: *p*-メトキシトルエン, ◐: *p*-キシレン, ○: *p*-クロルトルエン

表 1 トルエン誘導体の電荷移動エネルギー (eV)

R- -CH ₃	DDQ	TCNE	TCNQ	CA	DBQ	BQ	TNB	I ₂
電子親和力 (eV)	2.99	2.89	2.86	2.59	2.41	2.02	1.86	1.80
R=NH ₂	—	—	1.79	2.10	2.34	2.72	2.91	—
OH	2.08	2.26	2.34	2.53	2.75	3.29	3.37	3.46
OCH ₃	1.98	2.20	2.24	2.46	2.81	3.28	3.30	3.41
CH ₃	2.38	2.46	—	2.88	3.20	3.70	3.97	4.05
H	2.71	3.01	—	3.16	3.42	3.84	4.02	4.12
Cl	2.56	2.86	—	3.10	3.32	3.80	4.03	4.17

溶媒: CH_2Cl_2 , 温度: $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

表 2 スチレン誘導体の電荷移動エネルギー (eV)

R- -CH=CH ₂	DDQ	TCNE	CA	DBQ	BQ	TNB
R=NH ₂	—	—	2.00	2.26	2.82	2.87
OH	2.04	2.25	2.45	—	—	3.30
OCH ₃	1.88	2.05	2.37	2.66	3.17	3.20
CH ₃	2.19	2.37	2.64	2.98	—	3.35
H	2.34	2.58	2.91	3.24	—	3.46
Cl	2.31	2.57	2.88	3.22	—	3.48

溶媒: CH_2Cl_2 , 温度: $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

$h\nu_{CT}$ 値と E_A 値との間の関係は図 1 および図 2 のようによい直線関係を示した。

3.3 電荷移動エネルギー

電荷移動吸収帯の測定はトルエンについていくつか報告されている。TCNE を電子受容体とする場合の結果を示すと次のとお

りである。溶媒は CH_2Cl_2 ，文献のカッコ内は使用溶媒を示す。

p-メトキシトルエン 565 $\text{m}\mu$, 393 $\text{m}\mu$,
文献値¹⁵⁾ 562 $\text{m}\mu$, 395 $\text{m}\mu$ (CH_2Cl_2)

p-キシレン 505 $\text{m}\mu$, 420 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁶⁾ 460 $\text{m}\mu$ (CH_2Cl_2)

p-クロロトルエン 434 $\text{m}\mu$, 340 $\text{m}\mu$,
文献値¹⁵⁾ 450 $\text{m}\mu$, 369 $\text{m}\mu$ (CH_2Cl_2)

トルエン 412 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁶⁾ 406 $\text{m}\mu$ (CH_2Cl_2)

スチレン 480 $\text{m}\mu$, 396 $\text{m}\mu$,
文献値¹⁵⁾ 483 $\text{m}\mu$, 397 $\text{m}\mu$ (CH_2Cl_2)

また, TNB を電子受容体とする場合は,

p-アミノトルエン 426 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁷⁾ 424 $\text{m}\mu$ (CHCl_3)

p-キシレン 312 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁷⁾ 312 $\text{m}\mu$ (CHCl_3)

トルエン 306 $\text{m}\mu$,
文献値^{17,18)} 303 $\text{m}\mu$ (CCl_4), 306 $\text{m}\mu$ (CHCl_3)

スチレン 359 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁸⁾ 332 $\text{m}\mu$ (CCl_4)

一方, I_2 の電子受容体とする場合は,

p-キシレン 306 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁹⁾ 304 $\text{m}\mu$ (CCl_4)

トルエン 301 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁹⁾ 302 $\text{m}\mu$ (CCl_4)

スチレン 325 $\text{m}\mu$, 文献値¹⁹⁾ 330 $\text{m}\mu$ (CCl_4)

である。 I_2 ・スチレン誘導体については岡村らの結果²⁰⁾も報告されているが,

p-メトキシスチレン 325 $\text{m}\mu$

p-メチルスチレン 306 $\text{m}\mu$

p-クロルスチレン 306 $\text{m}\mu$

スチレン 300 $\text{m}\mu$

このイソオクタン中の測定結果は, 単量体の種類によってあまり吸収帯がシフトしていないので, この値は, むしろカルボニウム・イオンの吸収と考えられる²¹⁾。著者らの結果は岡村ら²⁰⁾の結果と異なり, *p*-メトキシスチレン・ I_2 系では 370 $\text{m}\mu$, *p*-メチルスチレン・ I_2 系では 350 $\text{m}\mu$, *p*-クロルスチレン・ I_2 系では 320 $\text{m}\mu$ に, それぞれ電荷移動吸収帯と考えられる吸収帯を確認したが, 不明確なショルダーとして観測されたので, 表2の総括からははぶいた。また, TCNQ・スチレン誘導体系も不明確な吸収帯なので表2の総括からははぶいた。このようにして求めた各組合わせの電荷移動吸収帯の測定結果より電荷移動エネルギー $h\nu_{\text{CT}}$ を算出して, 表1および表2にそれぞれの値を総括的に示した。

3・4 *p*-置換トルエンのイオン化電圧 I_p

p-置換トルエンのイオン化電圧は, 今までに Kearns²²⁾ や, Watanabe²³⁾ によって, それぞれ電子衝撃法, 光イオン化法で求められている。

光イオン化法による Watanabe の値²³⁾ が妥当と考え, トルエンに対する $I_p=8.82 \text{ eV}$ を基準にして, *p*-置換トルエンの I_p を

求めた。

ここで, 電荷移動エネルギー $h\nu_{\text{CT}}$ は式 (1) で近似される。

$$h\nu_{\text{CT}} = I_p - E_A - C \quad (1)$$

C = 一定を仮定すれば, 基準物質の電荷移動エネルギー $(h\nu_{\text{CT}})_0$ とイオン化電圧 $(I_p)_0$ とから, 式 (2) によって I_p が求まる。

$$I_p = (I_p)_0 + h\nu_{\text{CT}} - (h\nu_{\text{CT}})_0 \quad (2)$$

C = 一定の条件をみたすためには, できる限り極性の小さな溶媒を使用する必要がある。式 (2) の計算を行なう実験には四塩化炭素を溶媒として使用した。また, 電子受容体としては E_A 値が比較的大であり, 電荷移動吸収帯を測定しやすい *p*-クロロアニルを用いた。その結果を表3に示す。

表3の結果に式 (2) を適用して求めた各供与体の I_p の値を表4に総括した。

表3 *p*-置換トルエン・CA 系の電荷移動吸収帯

電子供与体	CT-バンド(CCl_4)	CT-バンド(CH_2Cl_2)
	$\text{m}\mu$ eV	$\text{m}\mu$ eV
<i>p</i> -トルイジン	595 (2.08)	590 (2.10)
<i>p</i> -メトキシトルエン	500 (2.48)	503 (2.53)
<i>p</i> -クレゾール	485 (2.56)	490 (2.46)
<i>p</i> -キシレン	429 (2.89)	430 (2.88)
<i>p</i> -クロロトルエン	388 (3.20)	400 (3.16)
トルエン	372 (3.34)	393 (3.10)

表4 *p*-置換トルエンのイオン化電圧

化合物名	本研究の値 (eV)	Watanabe の値 (eV)
<i>p</i> -トルイジン	7.5 ₆	—
<i>p</i> -メトキシトルエン	7.9 ₆	—
<i>p</i> -クレゾール	8.0 ₄	—
<i>p</i> -キシレン	8.3 ₇	8.4 ₄ ± 0.01
<i>p</i> -クロロトルエン	8.5 ₈	8.6 ₀ ± 0.01
トルエン	8.8 ₂	8.8 ₂ ± 0.01

3・5 *p*-置換スチレンのイオン化電圧

p-置換スチレンについても 3・4 と同様にスチレンの $I_p=8.47 \text{ eV}$ とした Watanabe の値²³⁾ を基準にして計算した。

表5 *p*-置換スチレンの電荷移動吸収帯*6とイオン化電圧

電子供与体	CT-バンド(CCl_4)	CT-バンド(CH_2Cl_2)	I_p
	$\text{m}\mu$ eV	$\text{m}\mu$ eV	eV
<i>p</i> -アミノスチレン	620 (2.00)	620	7.5 ₆
<i>p</i> -メトキシスチレン	521 (2.38)	524	7.9 ₂
<i>p</i> -オキシスチレン	507 (2.45)	507	8.0 ₆
<i>p</i> -メチルスチレン	466 (2.66)	470	8.2 ₀
<i>p</i> -クロルスチレン	425 (2.93)	431	8.4 ₆
スチレン	423 (2.93)	427	8.4 ₇

4 考 察

4・1 イオン化電圧の評価

本研究でえた I_p は電荷移動吸収帯を用いた液相系中での測定であるから, 光イオン化法など気相での測定による I_p とは若干意味が異なり, 特にイオン化エネルギーと呼ぶべきであるが, もし分子間の相互作用が近似的に等しければ, 基準として用いた光イオン化法による I_p 値との相対値として, 意味あるイオン化電圧値を示すものと理解できる。

そこで, 式 (1) で C = 一定としたことの妥当性を検討するために, 式 (1) で I_p 値を Watanabe の値を用い $h\nu_{\text{CT}}$ 値とから, 各組合わせでの C 値を求め, 表6に総括した。この結果, E_A 値の大きい電子受容体との組合わせでは, ほぼ C = 一定としてさしつかえないことが示された。

*6 電子受容体: *p*-クロロアニル。

15) E. M. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3611 (1964).

16) R. E. Merrifield, W. D. Phillips, *ibid.*, 80, 2778 (1958).

17) A. Bier, *Rec. trav. chim.*, 75, 866 (1956).

18) G. Briegleb, J. Czekalla, A. Hauser, *Z. physik. Chem., N. F.*, 21, 114 (1959).

19) L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4500 (1952).

20) S. Okamura et al., *Makromol. Chem.*, 47, 19 (1961).

21) S. Nagakura, *Tetrahedron*, 21, 2441 (1965).

22) G. L. Kearns, *J. Phys. Chem.*, 66, 436 (1962).

23) K. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, 26, 542 (1957).

表 6 式 (1) の C 値の検討

電子供与体 電子受容体	トルエン ($I_p=8.82$ eV) (eV)	p -クロロトルエン ($I_p=8.69$ eV) (eV)	p -キシレン ($I_p=8.44$ eV) (eV)
DDQ ($E_A=2.9_0$ eV)	3.03	3.14	3.07
CA ($E_A=2.5_0$ eV)	2.89	2.90	2.97
DBQ ($E_A=2.4_1$ eV)	2.95	2.86	2.84
BQ ($E_A=2.0_2$ eV)	2.88	2.74	2.67
TNB ($E_A=1.8_0$ eV)	2.91	2.75	2.57
I_2 ($E_A=1.8_0$ eV)	2.89	2.76	2.58

そこで、 $h\nu_{CT}$ と I_p との関係を求めたが、上にのべた結論から当然期待されるように、 E_A 値の大きい電子受容体と各種供与体との間には直線関係があるが、 E_A 値の小さい電子受容体との組み合わせでは図 3 および図 4 に示すように、直線性からの逸脱が生ずる。

この原因として二つのことが考えられる。(1) 電子受容体の E_A が小さくなると、電荷移動型錯体の形成によって電子受容体

図 3 p -置換トルエン誘導体の I_p と電荷移動エネルギー ($h\nu_{CT}$) との関係 (NH_2 などは置換基を示す)

溶媒: CH_2Cl_2 温度: $25.5 \pm 0.5^\circ C$

①: DDQ ②: TCNE ③: TCNQ ④: クロロアニル
⑤: DBQ ⑥: BQ ⑦: TNB ⑧: I_2

図 4 p -置換スチレン誘導体の I_p と電荷移動エネルギー ($h\nu_{CT}$) との関係 (NH_2 などは置換基を示す)

①: DDQ ②: TCNE ③: TCNQ ④: クロロアニル
⑤: DBQ ⑥: BQ ⑦: TNB ⑧: I_2

の最低空準位といわゆる CT-excited configuration との間に相互作用を生じ、見かけ上 $h\nu_{CT}$ の低下が観測される。この例は、テトラシアノベンゼンを電子受容体として用いた場合について報告されている²⁴⁾。(2) 置換基の共鳴効果は本質的なものであるが、誘起効果は相対的なものであるから、電子供与体の強さが小さい場合には (I_p が大きい場合には)、相手の電子受容体の強さによりその電子供与性に影響する置換基の誘起効果が低下する。この二つの原因のうち主として (1) の原因が優先的に働いているものと考えられる。かかる相対的影響は p -クロロアニルを電子受容体として用いた場合には、トルエン系にもスチレン系にも図 3 および図 4 に示すように認められぬので、ここで求めた I_p 値は意義あるものとみなされる。

4.2 イオン化電圧に対する置換基効果

Kearns²²⁾ は I_p と Brown の σ^+ ²⁵⁾ との間に直線関係があることを報告している。そこで、 p -置換スチレンの I_p と Brown の σ^+ の間の関係も検討した。その結果を、図 5 に示す。また、Jaffe²⁶⁾ は σ^+ を誘起項 σ_I と共鳴項 σ_R とにわけて論じている。ここに求めた p -置換スチレンの I_p と σ_R とをプロットしたのが図 6 である。図 5 と図 6 とから、 σ^+ と I_p との相互関係がよい直線関係を示すことが認められる。したがって、 σ_I と σ_R の双方を I_p に関して考慮すべきであろう。

ベンゼン誘導体について I_p に対する置換基効果を取りあつた研究として Orgel²⁷⁾, Voigt²⁸⁾ の研究をあげることができ

図 5 p -置換スチレン誘導体の I_p と σ^+ との関係 (NH_2 などは置換基を示す)

図 6 p -置換スチレン誘導体の I_p と σ_R との関係 (NH_2 などは置換基を示す)

24) S. Iwata, S. Nagakura, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 894 (1966).

25) H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4969, 4972, 4979 (1958).

26) H. H. Jaffe, *ibid.*, **81**, 1635 (1959).

27) L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1352 (1955).

28) E. M. Voigt, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3611 (1964).

る。

母体分子 R の π -電子軌道と置換基 X の π -電子軌道の相互作用を論ずるとき、分子間の電荷移動現象と同様の考え方が成立する。このように考えれば、本来 σ^+ は置換基 X に対してパラ位にある炭素原子の反応性を示すパラメーターであるが、 σ^+ を母体分子の電子状態への置換基 X の効果を示すパラメーターと考えれば、母体分子の電子状態と相関性のあるその分子のイオン化電圧と σ^+ とが関連を有するという結論は誤りではないであろう。

4.3 スチレン誘導体の電荷移動重合とそのイオン化電圧

I_p の小さいスチレン誘導体は電荷移動型錯体を形成しやすい。

この電荷移動型錯体が Wurster 型イオンへ解離することが、電荷移動重合の開始に欠くことができないかどうかは問題であるけれども、 $h\nu_{CT}$ の小さい組合わせ程 *N*-ビニルカルバゾールの重合反応が速く進行するという事実³¹⁾ から、 $h\nu_{CT}$ 値が最も小さい *p*-アミノスチレンは最も電荷移動重合をしやすい単量体といえよう。たしかに、*p*-アミノスチレンに電子受容体を加えると図 7 のように、いずれもいちじるしい経時変化を示す。そして、後報²⁹⁾ に示すように *p*-アミノスチレンは *p*-クロロアニルなどによって重合することが見いだされた。また、この I_p 値はスチレン

29) 篠野昌弘, 田村紀義, 神原 周, 工化, 70, 2019(1967)。

図 7 *p*-アミノスチレン-DBQ 系の電子スペクトルの経時変化 (図中の時間は混合後の時間)

溶媒: CH_2Cl_2 温度: $25.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$

のビニル基の電子密度とも関連があり²⁸⁾、種々のイオン重合のしやすさを示す尺度とみなすことができよう。

本研究の遂行にあたり、種々御助言を賜った東京大学物性研究所、長倉三郎教授に厚く御礼申し上げる。また、スチレン誘導体の合成法について御教示いただいた東京大学、熊野谿助教授に感謝申し上げます。

p-置換スチレン誘導体のヒュケル型分子軌道の計算

(昭和 42 年 8 月 2 日 受理)

篠野 昌弘^{*1}・田村 紀義^{*2}・神原 周^{*3}

ヒュケル型の分子軌道の計算によって種々の *p*-置換スチレンの π -電子準位を求めた。置換基とベンゼン核間のクーロン積分、共鳴積分の補正パラメーターとして α および l を用いた。パラメーター α は最高被占準位と最低空準位間のエネルギー差が測定された最低の π -電子励起エネルギーに等しくなるように定め、パラメーター l は Streitwieser の提案した値を採用した。このようにして求めた最高被占準位がイオン化電圧に相当するものとみなし、種々の *p*-置換スチレンのイオン化電圧を算出した。このようにして算出した値と電荷移動エネルギーから求めたイオン化電圧とよく一致した。また、分子軌道の計算結果を基礎として、親電子試薬に対するフロンティア電子密度を求め、この種の *p*-置換スチレンの重合反応の機作との関連に推論をこころみた。

1 緒 言

スチレンなどの分子軌道に関する研究は、単純ヒュケル型分子軌道 (HMO) 法¹⁾、antisymmetrized MO 法²⁾、自己無障着場 (SCF) 法³⁾ などによって行なわれているが、広く種々の置換スチレンの分子軌道を計算し、相対的比較をした研究は、ほとんどない。

著者らはスチレン誘導体についてかかる分子軌道を研究する手始めとして、まず単純 HMO 法で種々の *p*-置換スチレンの分子軌道を研究し、それぞれのスチレン誘導体の最高被占準位と最低空準位を計算し、さらに電荷移動吸収帯の観測によって求めた各スチレン誘導体のイオン化電圧⁴⁾ などと比較検討した。また、岡村ら⁵⁾ は *o*- および *p*-メトキシスチレンのフロンティア電子密度を研究しているが、電荷移動重合の可能性との対応をフロンティア電子密度に関して行ない、比較考察した。

2 理 論

p-置換スチレンにおいて置換基 X とビニル基はベンゼン核と同一平面上にあり、かつビニル基は X 基を含むベンゼンの対称軸にあると仮定すれば、*p*-置換スチレンの対称性は C_{2v} 群に属する。

*1 Masahiro HATANO 東北大学非水溶液化学研究所: 仙台市片平丁。

*2 Noriyoshi TAMURA 三菱油化株式会社溝の口研究所: 川崎市久本嶋居町。

*3 Shu KAMBARA 東京農工大学工学部: 東京都小金井市中野。

1) H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 619 (1960).

2) R. L. Hummel, K. Ruedenberg, *J. Phys. Chem.*, 66, 2334 (1962).

3) J. R. Hoyland, L. Goodman, *J. Chem. Phys.*, 33, 946 (1960); J. A. Pople, *J. Phys. Chem.*, 61, 6 (1957).

4) 篠野, 田村, 神原, 工化, 70, 2012 (1967).

5) Y. Imanishi, S. Matsushita, T. Higashimura, S. Okamura, *Makromol. Chem.*, 70, 68 (1964).