P との間に直線関係が成立する(図4)。一方電気は電子または正孔によって輸送されるが、この実験では試料間にこれら濃度の不整が起り σ と P との間にはまったく相関が見られない(図5)。 σ はむしろ熱起電力 α との間に相関をもつ(図6)。

4) この実験では p 型の半導体である $PbTe$ 焼結体の κ - P 関係は直線であるが(図7), κ には数%のキャリア(正孔)からの寄与 $\kappa_c = LT\sigma$ が混在するので、これを分離して格子からの寄与 κ_l と P との直線関係(図8)が得られる。一方 α からの計算によれば、試料の一部に正孔濃度 n_h の不整が見られ(図10)、同時に σ (または正孔移動度 μ_h)と P との関係にも乱れが起る。しかし n_h がほぼ一定な試料間では、 σ - P (または μ_h - P)関係は直線が実現する(図9, 図11)。

5) 以上、粉体焼結系の熱または電気伝導率を ζ で表わすとき、同質(たとえば固相のキャリア濃度についても同一)の試料について室温では一般につぎの実験式が成立する。

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = 1 - \varepsilon P \quad (16)$$

ここに ζ_0 は、 ζ の $P=0$ における外挿値、 ε は熱または電気

の(フォノンをも含む広義の)キャリアの性質、気孔の大きさと形によるパラメータである。なおこの結果は、Kingery らが多孔性の酸化アルミニウムについて熱伝導率を観測して得た結果⁸⁾、

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = 1 - P_c \quad (17)$$

とやや異なる。 P_c は熱流方向に垂直な面内での気孔の断面積である。この式は、熱流が直進するとし気孔の熱伝導率を無視した場合に相当するので⁸⁾、酸化アルミニウムにおける熱流(フォノン)が直進することを示す。金属(電子は迂回性が大きい)については式(17)が成立しないと考えられる。

終りに、実験にあたって御指導をいただいた富士電機中央研究所の難波正治氏、実験に御協力をいただいた同研究所の箕輪信一氏に真しんで感謝の意を表します。なお、この実験は富士電機製造株式会社中央研究所において行なわれた。

(1964 年 4 月、日本化学会第 17 年会(一部)講演)

8) J. Franci, W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 99(1954).

*4 文献 1) の p. 713 式(6)および p. 721 式(56)参照。

2,5-ジ置換および 2,3,5,6-テトラ置換ニトロベンゼン類の赤外吸収

スペクトルと双極子モーメント

(昭和 39 年 12 月 11 日 受理)

衣笠 俊 男・中島 路 可村

芳香族ニトロ化合物の N-O 伸縮振動と、これらの化合物の双極子モーメントとの相関関係を調べた。

N-O 逆対称伸縮振動と双極子モーメントとの関係は 1 本の直線関係で示されるが、N-O 対称伸縮振動との関係では、ハロゲン系とアルキル系で、それぞれ異なった直線関係を示し、N-O 逆対称伸縮振動と双極子モーメントとが同じ極性効果をうけていることを明らかにした。

1 緒 言

これまで報告してきた芳香族ニトロ化合物の赤外吸収スペクトル^{1)~6)}、および双極子モーメント^{2,3,7)}の結果を比較し、ニトロ基の o -位置換基の立体障害と極性効果のようすを知ろうとした。

また、双極子モーメントとの比較から N-O 伸縮振動の挙動についても明らかにしようとした。

2 結果と考察

これまでの赤外吸収スペクトルの考察から得られた結論を要約すると表 1 のようであって、ハロゲン置換ニトロベンゼン類では、N-O 逆対称および対称伸縮振動のいずれもが、 o -位置換基

表 1

ハロゲン系の ニトロベンゼン	$\nu_{N-O}(\text{cm}^{-1})$ J_{as} J_s		アルキル系 ニトロメタン	$\nu_{N-O}(\text{cm}^{-1})$ J_{as} J_s	
	0	0	36	29	
	6	5		-3	0
	20	19		-1	21
	16	17		-8	17
	31	28		0	30

注 a) クロル, ブロム, ヨードの値の平均値を用いた。

† Toshio KINUGASA 神戸大学理学部化学科, 神戸市灘区六甲台町
村 Ruka NAKASHIMA 現在 京都大学工学部合成化学科, 京都市左京区吉田本町

1) 衣笠, 中島, 日化 **82**, 1473(1961).

2) R. Nakashima, S. Watarai, T. Kinugasa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1740(1961).

3) 中村, 中島, 日化 **83**, 226(1962).

4) 衣笠, 森会, 日化 **83**, 476(1962).

5) 中島, 日化 **83**, 1173(1962).

6) 衣笠, 中島, 日化 **84**, 365(1963).

7) 中島, 日化 **83**, 672(1962).

による立体障害をよく示す。アルキル系では N-O 対称伸縮振動はハロゲン系と同じ挙動を示すが、N-O 逆対称伸縮振動の波数変化は複雑である。

表 2

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
$\mu(D)$	3.97	3.89	3.67	3.67	3.60	3.57	3.48	3.43	3.12
$\Delta\mu$	0	0.08	0.30	0.30	0.37	0.40	0.49	0.54	0.85
$\nu_{N-O_{as}}(\text{cm}^{-1})$	1527	1528	1527	1520	1527	1524	1541	1536	1550
$J_{as}(\text{cm}^{-1})$	0	1	0	-7	0	-3	14	9	23
$\nu_{N-O_s}(\text{cm}^{-1})$	1348	1347	1367	1364	1378	1389	1350	1351	1371
Δs	0	-1	19	16	30	41	2	3	23

	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
$\mu(D)$	3.18	3.12	3.01	3.35	3.31	3.26	3.21	3.69	3.15
$\Delta\mu$	0.79	0.85	0.96	0.62	0.66	0.71	0.76	0.28	0.82
$\nu_{N-O_{as}}(\text{cm}^{-1})$	1553	1554	1558	1543	1542	1548	1549	1524	1563
$J_{as}(\text{cm}^{-1})$	26	27	31	16	15	21	22	-3	36
$\nu_{N-O_s}(\text{cm}^{-1})$	1374	1364	1376	1384	1382	1398	1399	1372	1377
Δs	26	16	28	36	34	50	51	24	27

ここに見られるハロゲン系とアルキル系の違いは置換基の極性効果によるものと結論した⁹⁾。これらの結果は、Brown⁹⁾ および Kross⁸⁾ によって示されたように、N-O 逆対称伸縮振動と Hammett 定数および双極子モーメントとの間に直線関係の成立すること、あるいは測定条件の違いによる N-O 逆対称伸縮振動のシフトなどからも支持される⁹⁾。

表2に今回の比較検討を行なうために用いたニトロベンゼン類の赤外吸収スペクトルと双極子モーメントの測定結果を示す。

これらの2,5-ジ置換および2,3,5,6-テトラ置換ニトロベンゼン類では、ベンゼン環の正六角形構造を仮定すると、対称構造のため、形式上置換基のモーメントは相殺しあっており、近似的に無視できる。

図1、図2に J_{as} と $\Delta\mu$ および Δs と $\Delta\mu$ の関係を示した。ここで、 J_{as} 、 Δs はニトロベンゼンの逆対称および対称伸縮振動の値を基準にして、それとの差を求めたものである。また $\Delta\mu$ はニトロベンゼンのモーメントとそれぞれのニトロ化合物のモーメントとの差である。図1で明かなように、 $J_{as}-\Delta\mu$ の間には、ハロゲン系、アルキル系を含めて直線関係が成立しており、一方図2の $\Delta s-\Delta\mu$ ではアルキル系とハロゲン系で二つの直線にわかれ、アルキル・ハロゲンの混合系では当然予想されるように、いずれの直線にも属せず2本の直線の中間的な位置にプロットされる。 $J_{as}-\Delta\mu$ に1本の直線関係が成立することは、 σ -位置置換基による立体障害をうけている場における置換基の極性効果が N-O 逆対称伸縮振動と双極子モーメントに同じように影響しているためであろう。

$\Delta s-\Delta\mu$ で2本の直線関係になることは、 Δs は置換基の立体効果をよくあらわし、 $\Delta\mu$ は置換基の極性の影響をうけやすいので、アルキル系、ハロゲン系の極性の差によって、大きく二つのグループにわかれたのであろう。たとえば、ニトロジェレンと

●: ハロゲン系, ○: アルキル系, △: 混合系,
○: ニトロベンゼン, ニトロメタン, 9-ニトロアントラセン

図1 $J_{as}-\Delta\mu$ の関係

2,3,5,6-テトラブromニトロベンゼンは、 Δs はそれぞれ30, 28 cm^{-1} でほとんど同じ程度の立体障害効果をニトロ基におよぼしているが、 $\Delta\mu$ ではそれぞれ0.37, 0.96Dを示し、いちじるしい違いが見られる。

ハロゲン系とアルキル系ニトロベンゼン類では、たとえば、メチル基とブrom原子の作用半径¹⁰⁾はほぼ同じであるにもかかわらず、双極子モーメントに大きな違いが見られるのは、

1) ニトロ基とハロゲン原子あるいはアルキル基との間の電気的反発の違い、2) アルキル基とハロゲン原子の電子供与性の違い、3) 置換基間の立体障害に基づく結合モーメントの寄与、などによって説明できよう。

8) J. F. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6341(1955).

9) R. D. Kross, V. A. Fassel, *ibid.* **78**, 4225(1956).

10) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" Cornell Univ. Press, New York(1959) 3rd ed. p. 260.

●: ハロゲン系, ○: アルキル系, △: 混合系,
⊗: ニトロベンゼン, ニトロメタン, 9-ニトロアントラセン

図 2 $J_s - J\mu$ の関係

1)ではハロゲン原子の方がアルキル基よりも電気的反発は大きい。

2)では, アルキル基の場合にはアルキル基の電子供与性により, ベンゼン環の方に電子を追いやり, ニトロ基のイオン構造を増加させるが, ハロゲン原子では電子供与性が小さいため, ニトロ基のイオン構造はあまり増えないと考えられる。

3)については, 置換基間の立体障害により, アルキル基およびハロゲン原子は立体障害の少ない方向にまげられ(右図, 矢印の方向), 相互に p -位にある置換基のモーメントが相殺できなくなり, ちょうどニトロ基の p -位に置換基をもつものと同じ効果が期待され, アルキル系では双極子モーメントが大きくなるのに反して, ハロゲン系ではニトロ基と逆方向のモーメントがあらわれるため全体のモーメントは減少すると考えられる。

また $J_{as} - J_s$ (図 3) についても, ハロゲン系, アルキル系でそ

れぞれ異なった直線関係が見られる。これはやはり著者らがすでに述べた J_s が立体効果の影響を受けやすく, J_{as} が極性の影響を受けやすいことを支持するものと考えられる。

●: ハロゲン系, ○: アルキル系, △: 混合系,
⊗: ニトロベンゼン, ニトロメタン, 9-ニトロアントラセン

図 3 $J_{as} - J_s$ の関係

3 実 験

3.1 赤外吸収スペクトル

既報と同じ方法により測定した。

3.2 双極子モーメント

既報に述べた。

3.3 試 料

今回使用した試料についてはそれぞれ文献にしたがって合成した。詳細については既報に述べた。

終りに, 種々御討論いただいた大阪市立大学理学部西本吉助博士, また実験を手伝って下さった長谷川幸教学士に厚くお礼申し上げます。

(1961 年 10 月, 構造化学討論会講演)