有機反応機構

直線自由エネルギー関係について

湯川 泰 秀*

Organic Reaction Mechanism

On the linear Free Energy Relation

Yasuhide YUKAWA

有機反応機構という大きな題目をあてられた紙数にまとめることは私などのよくするところではない。最近の研究の傾向といっても各方面にわたっているが、反応機構一般に共通した問題をひろい上げてみると反応自由エネルギーの直線関係の成立、反応の溶媒因子、反応速度同位元素効果などが考えられる。近着の Hine の“*Physical Organic Chemistry*”の新版をひもといてみると、反応中間体としてカルベンの一章と反応速度および平衡の定量的関係の一章が新しく独立している。前者は合成反応としても重要であるがすでに多くの総説がある。後者は構造と反応性の定量的関係として反応自由エネルギーの直線関係を取上げたものでハメット関係が最近かなり掘り下げて研究されている。溶媒因子は極性因子、立体因子の考察が一段落した現在、焦点の1つであるが、これについては最近戸倉氏のすぐれた総説¹⁾があるから参照されたい。反応速度同位元素効果は遷移状態の手がかりを得る異色ある手段として報告は加速度的に増しつつあるが今回は紙数の都合で直線自由エネルギー関係のみを取上げることでお許し願いたい。

構造と反応性の関係を求めるとき、反応速度定数と反応の活性化自由エネルギー ΔF との間には

$$\Delta F = -RT \ln k$$

の関係があるから ΔF を用いて反応速度を比較するのが便利である。一つの反応系において反応物質を変化させたときたとえば置換基の導入の反応速度の変化が、他の反応系において同様の変化を行なった場合の速度変化と同じ傾向にあるとき、両反応が同一の因子によって影響されると考えるのは自然である。これを定量的に求める

となれば一つの反応系における相対活性化自由エネルギーと他の反応系におけるそれとを比較すればよい。両者の間に簡単な関係が存在しないとしても不思議ではないが特定の場合この間にしばしば直線関係が見出される。すなわち速度定数の対数の間に次の関係があるとき自由エネルギーの直線関係 linear free energy relation と呼んでいる。

$$\log k_A = \rho \log k_B + C$$

k_0 を基準物質の速度定数とすれば

$$\log (k/k_0)_A = \rho \log (k/k_0)_B = \rho \sigma$$

一方の $\log (k/k_0)_B$ を基準反応の値とすれば、これは(構造)変化に対応する一つの経験的定数 σ となる。また理論的に相対活性化自由エネルギーに対応するとして計算された定数 σ_{calc} に次の関係が成立すれば、その理論値の実験的証明となる。

$$\log (k/k_0) = \rho \sigma_{\text{calc}}$$

m -, p -置換フェニル系におけるハメット則はこの関係の代表的なものであり、 σ は m -, p -置換安息香酸の 25°C の水中における解離定数を基準としたことは有名である²⁾。そのほかハロゲン化アルキルの加溶媒分解反応速度における溶媒の変化についての Grunwald-Winstein の式³⁾や Swain の式⁴⁾、芳香環の親電子置換反応における試薬の反応性とメタパラ生成比に関する Brown の式⁵⁾、あるいはハメット則より古くから知られた酸塩基触媒反応に関する Brønsted の式⁶⁾や、求核性と塩基性に関する Edward の式⁷⁾など経験則が多い重合反応における Price⁸⁾ の e , Q 式もその1つで e はハメットの σ と直線関係にある。また最近 Streitwieser は芳香族炭化水素の塩基性としてフッ化水素との平衡定数を基準とし、

* 大阪大学産業科学研究所 (大阪府堺市北花田町)

これと芳香環電子置換反応との間に直線関係をまとめ、さらに分子軌道法による反応指数との間の直線性を検討している⁹⁾。ここでは基本的なハメット関係について最近の動向を述べ、これに関連する Streitwieser の σ_r について述べよう。

ハメット則は m -, p -置換フェニル系の平衡定数、反応定数のみならず、赤外吸収の波数や吸収強度、紫外吸収極大の波長、酸化還元電位など多くの物理定数、化学定数に成立し、Jaffé はこれらの多くのデータから統計的に σ を再計算しており¹⁰⁾、現在よく用いられる σ の値は Jaffé のものである。しかしこれらの多数の例においては σ 必ずしも一定とはみなし難く、いいかえれば精密な直線関係が得られる例よりもかなりの偏差を持って直線関係が成立することが多い。もちろん実験の誤差もふくまれるが、著しいのは置換基と反応中心の間に共役が存在するときであり、ついで溶媒の変化に伴う変動である。前者は反応機構に関連するもので後述するが、後者は置換基個々についてその変動の程度の差が大きい。水溶液中で水酸基やアミノ基などが pH によって変動するのは当然であるが、溶媒との水素結合の生成するときもいちじるしく、溶媒和によって変動する。Wepster はむしろ σ は一般には一定でありえないとの立場を取り、ただ置換基と反応中心の間に共役が存在しない反応について σ_m のうちいくつかが溶媒によっても変動がみとめられないから、この変動の少ない σ_m を σ^n と呼んで σ^n との直線関係のみられる反応について p -置換基の σ^n を検討している¹¹⁾。Taft もほとんど同時に同様な見解から変動の少ない σ_m を選び σ_m^0 と呼んでいる¹²⁾。表 1 の

表 1

	σ_m	σ_m^n	σ_m^0
N(CH ₃) ₂	-0.21	-0.05 ± .09	-0.15
NH ₂	-.16	-.04 ± .03	-.14
OCH ₃	.11	.08 ± .04	.13 ^a (.06 ^b)
OH	-.12	.09 ± .03	.04 ^b
CH ₃	-.07	-.07	-.07
H	0.00	0.00	0.00
F	.34	.34	.35
Cl	.37	.37	.37
Br	.39	.39	.38
I	.35	.35	.35
COCH ₃	.39	.37	.34
CO ₂ CH ₃	.36	.32 ± .04	.36
CN	.56	.61 ± .03	.62
NO ₂	.71	.71	.70

a) 水溶液 b) 非水溶液

σ_m はハメットによる値であるが アンダーラインを引いたものが変動の少ない σ_m^n , σ_m^0 , としうて用いられている値である。

一方置換基と反応中心の間に共役が存在するときは σ が大きく変動することはすでにハメット自身が置換フェノールや置換アニリンの解離定数の場合 p -ニトロ, p -シアノなどについて認めて、これらにはもう一組の σ を提出している。この場合のように反応中心が置換基に求核的共役をおこすときの σ を求核置換基定数 σ^- と呼び、反応中心に対しパラ位置にある電子求引性共役をおこしうる置換基にのみ考えられる。

逆に反応中心が親電子の共役をおこす場合の σ を親電子置換基定数 σ^+ と呼び、 p -メトキシのような電子供給性共役をおこす p -置換基にのみあたえられる。

表 2

	σ_p	σ_p^n	σ_p^0
N(CH ₃) ₂	-0.83	-0.17 ± .07	-0.44
	-.66	-.17 ± .03	-.38
OCH ₃	-.27	-.11 ± .02	-.12 ^a (.16 ^b)
OH	-.37	-.18 ± .04	-.13 ^b
CH ₃	-.17	-.13 ± .04	-.15
H	0.00	0.00	0.00
F	.06	.05 ± .03	.17
Cl	.23	.24 ± .03	.27
Br	.23	.26 ± .03	.26
I	.18	.30 ± .03	.27
COCH ₃	.50	.50	.46 ^a (.40 ^b)
CO ₂ CH ₃	.45	.39 ± .04	.46
CN	.66	.67	.69 ^a (.63 ^b)
NO ₂	.78	.78	.82 ^a (.73 ^b)

a: 水溶液 b: 非水溶液

σ^+ については Brown-Okamoto が m -, p -置換フェニルジメチルカルビニルクロライドの 80% アセトン-水による加溶媒分解の速度定数から求めた値が有名で芳香環親電子置換を始め、遷移状態で反応中心の親電子共役、(置換基からの電子供給性共鳴) が原系よりも増加する多くの反応に適用される¹³⁾。しかし最初に Pearson¹⁴⁾ が m -, p -置換アセトフェノン オキシムの硫酸によるベクマン転位について提出した σ^+ は Brown のそれにくら

べて、 σ よりの偏りはさらに大きい。また Deno¹⁵⁾ が *p*-置換トリフェニルメチルアルコールの硫酸中における解離定数から求めた σ^+ は Brown の σ^+ と σ との中間であり、そのほか置換ベンゼンのブロム化から求めた Miller の $\sigma^{+16)}$ 、*p*-置換ベンジルトシレートのアセトリシスから求めた Hammond の $\sigma^{+17)}$ と多くの σ^+ が提出されたが、これらはいずれもそれぞれの反応以外への応用性は限られている。

表 3

	σ_p^+ ^{a)}	$\Delta\sigma_R^+$
N(CH ₃) ₂	-1.60	-1.00
NH ₂	-1.40	-0.74
NHCOCH ₃	-0.60	.58
OH	-.92	.56
OCH ₃	-.76	.50
OC ₂ H ₅	-.74	.49
OC ₆ H ₅	-.54	.51
CH ₃	-.30	.13
C ₂ H ₅	-.29	.14
<i>i</i> -C ₃ H ₇	-.28	.12
F	-.07	.13
Cl	.12	.10
Br	.15	.08
I	.13	.14

a) 文献 13 の Brown-岡本によるもの

表 4

	σ_p^- ^{a)}	$\Delta\sigma_R^-$
COCH ₃	0.87	0.37
COOH	.73	.47
CO ₂ CH ₃	.64	.19
SO ₂ CH ₃	1.05	.32
CN	1.00	.34
NO ₂	1.27	.49

a) 文献 2 の Hammett によるもの

σ^+ に多くの組の値が存在するということは σ^+ が一定の値を取らないことであり、反応中心と置換基の間の共役の程度は反応によってことなるからむしろ当然の結果であって、Wepster は前述の σ^+ の決定に当って、このような反応では置換基定数が不定となりハメット関係を適用できないことを主張している。

Wepster の報告より少し前に湯川-都野はジアゾアセトフェノン誘導体の加溶媒分解の研究に当って、多くの σ^+ の組の相互間に次の関係の成立することを見出した¹⁸⁾。

$$(\sigma_A^+ - \sigma) = C(\sigma_B^+ - \sigma)$$

σ_A^+ , σ_B^+ はそれぞれの基準反応から得られた σ^+ であって、任意の組の σ^+ と σ の差の間に直線関係が成立することを示している。この関係から遷移状態で親電子共役の増大する反応では次式があたえられる。

$$\log(k/k_0) = \rho\{\sigma + r(\sigma_0^+ - \sigma)\} = \rho(\sigma + r\Delta\sigma_R^+)$$

σ_0^+ は基準にとった組の σ^+ であって、その基準反応については $r=1$ である。 σ^+ として Brown-Okamoto の値が用いられる例が多いから、便宜上この σ^+ を基準として計算した $\Delta\sigma_R^+ = \sigma_p^+ - \sigma$ を表 1 に示しておく。メタ置換基にも σ^+ と σ の間に厳密には若干の差が認められているが実用的には $\sigma_m^+ = \sigma_m$ としても実験誤差の範囲内である。また σ^+ は置換基の電子供給性共鳴によるからこのような共役をおこし得ない *p*-ニトロ、*p*-シアノなどでは σ に一致する。

r は原系と遷移状態における共役の差の程度を示しており、 $r=0$ は安息香酸の解離であり、ベンゼンボロン酸の臭素分解では $r=2.29$ に達する。ハメットの基準とした安息香酸の解離自身も原系と生成系とでは共役の差が存在するが、その程度が小さいために多くの適用例が見出されたわけである。*p*-メトキシ安息香酸では *p*-メトキシ基とカルボニルとの共役があり、カルボキシル間の

共役の程度は弱い。カルボン酸陰イオンの側ではカルボキシル共役が強く、*p*-メトキシ基との共役は弱い。この場合 *p*-メトキシ基の電子供給性は酸の解離を弱めるが、同時に *p*-メトキシ安息香酸における共役安定化も解離を弱める。すなわちカルボン酸陰イオンの塩基性の側から見れば一種の σ^+ の性質をもつことになる。(酸の解離定数とは ρ の符号が逆になる)。

Taft はこのような共役の差の関与しない系として置換フェニル酢酸の解離定数などから σ_p^0 を求めており(表 2)、置換基と反応中心の間の共役が原系と遷移状態(あるいは生成系)とで変化しない場合の置換基定数、すなわち X-Ph-基の inductive effect を示す置換基定数としては σ^0 または σ^n を用いればよい^{*)}。

一方 Norman¹⁹⁾ らは芳香環親電子置換において Brown の σ^+ が必ずしもよい直線性を与えず、 ρ が増大すると σ^+ が増大する傾向をみとめた。試薬が活性であるほど遷移

*) σ^0 は基準となる反応の ρ が小さいために精度がよくないし、 σ^n も基準とする σ_m^n による線の勾配の決定に誤差を生ずる可能性があり、 σ や σ^+ ほど精度がよくない。

状態は原系に近く付加共役の程度が小さくなり、 ρ も試薬が活性であるほど電子要求の程度が小さいから値が小になる。試薬が非常に活性であればパラ位の partial rate factor f_p は通常のハメット関係が成立する。

$$\log f_p = \sigma_G \phi$$

試薬が不活性であれば遷移状態は Wheland の中間体に近似し、付加共役が大きくなるから次式であらわされる。

$$\log f_p = \sigma_G \phi + \sigma_R \phi$$

付加共役を示す σ_R は前述したように ρ (ここでは ϕ) に関係するから σ_P を置換基の分極率とすると

$$\sigma_R = \sigma_P f(\phi)$$

経験的にこの関係を求めると近似的に次式が得られた。

$$\log f_p = \sigma_G \phi + \sigma_P \phi^2$$

この Norman の式は Brown の partial rate factor 式

$$A \log f_p = \log (p/m)_f$$

が親電子置換反応の一般に成立しないことを意味するので、Brown は ハロベンゼンの反応などの検討を行って Norman の式を用いる偏差の方が Brown の σ^+ を用いるときより大きいことを指適し、これは ρ が電子要求の程度を示すとの仮定に誤があり湯川-都野式の方が有効であるとしている²⁰⁾。最近 Norman は 7 種の親電子芳香置換について湯川-都野式の r を計算し、 r が ρ と直線性を有し

$$\log f = \rho \{ \sigma + r(\sigma^+ - \sigma) \} = \rho \{ \sigma_p + (ar + b)(\sigma^+ - \sigma) \}$$

となり、Norman 式を支持していると報告した²¹⁾。しかし親電子置換に限っても r と ρ の直線性はよくないし、一般の反応には適用できない。

つぎに電子密度の変化による ρ と共鳴安定化による ρ の符号が反対の場合がある。たとえば m -, p -置換ベンズアジドのトルエン中での Curtius 転位²²⁾ではメタ置換基に対してはハメット関係が成立しその ρ は小さいが負である。しかし p -メトキシ、 p -メチルなどの電子供給性共鳴基の置換では速度が非常におそくハメット直線からはるかに外れる。これは律速段階である窒素の脱離には電子供給性 I 効果の置換基はわずかに反応を促進するが、 p -メトキシ基では原系でカルボニルと共役同時に N₃ 結合内の共役を保持して安定化させ速度をおそくする。このような場合湯川-都野式の r が負の値として直線関係が得られる。上の場合 $r = -1.51$, m -, p -置換ジアゾアセトフェノンの Wolff 転位²³⁾では $r = -2.66$ である。

Eaborn はベンゾフェノンのオキシム化反応についてハメット関係以外に原系の共役安定化にもなう部分は σ^+ に比例すると仮定し次式を提出した²⁴⁾。

$$\log (k/k_0) = \rho \sigma + \rho' \sigma^+ = \rho (\sigma - x \sigma^+)$$

ベンゾフェノンのオキシム化では $x = 1.1$, ベンズアルデヒドのセミカルバゾン生成では $x = 0.8$, ベンズアジドの Curtius 転位やベンゼンジアゾニウム塩の分解では $x = 0.75$ と評価した。この式は次のごとく湯川-都野の式と同形になるのでこれ以上の発展を中止している²⁴⁾

$$\begin{aligned} \rho (\sigma - x \sigma^+) &= \rho \{ (1-x) \sigma - x(\sigma^+ - \sigma) \} \\ &= \rho (1-x) \left\{ \sigma + \frac{-x}{1-x} (\sigma^+ - \sigma) \right\} \end{aligned}$$

次に σ^- についてはハメットの σ^- 値の適用されるフェノール、アニリン、チオフェノールの解離定数などのほかにあまり実験例がないが、 σ^+ と同様に一定値でなく次式で示されることが予期される。

$$\log (k/k_0) = \rho \{ \sigma + r(\sigma^- - \sigma) \} = \rho (\sigma + r d \sigma_R^-)$$

吉岡²⁵⁾は N - p -置換フェニルスルファニルアミドの解離定数が $r = 0.54$, N - p -置換フェニルスルファミドの解離定数が $r = 0.68$ でよい直線性を示すことを見出しており、また p -置換フェニルアセチレンの側鎖プロトンの N. M. R. 化学シフトでは $r = 0.7$ と評価される²⁶⁾。

ラジカル反応についても極性なラジカルでは極性と付加共役の寄与が考えられ、次式が予期されるが未だ十分のデータが出されていない。

$$\log (k/k_0) = \rho (\sigma + r d \sigma_R^{\cdot})$$

$d \sigma_R^{\cdot}$ の評価が問題であるが m -置換体のラジカル反応が測定されていないので評価が困難である。一応電子供給性共鳴基には $d \sigma_R^+$, 電子求引性共鳴基には $d \sigma_R^-$ を用いればよいと思われる。過酸化ベンゾイルの分解では σ と直線性を示し $\rho < 0$ であるが、トリクロルメチルラジカル²⁸⁾やコハク酸イミドラジカル²⁹⁾による置換トルエンからの水素ラジカル引きぬき反応では σ^+ ($r = 1$) と直線性を示しやはり $\rho < 0$ である。山本は m -, p -置換フェニルアゾトリフェニルメタンの熱分解反応において、 m -置換体では $\rho < 0$ で直線関係が成立するが p -置換体はいずれも反応性小さく $d \sigma_R^+$ を用いて次式がよい直線性を示すことを見出している³⁰⁾。

$$\log (k/k_0) = -0.92 (\sigma - 0.9 d \sigma_R^+)$$

ベンゼンジアゾニウム塩の分解と同様、原系における共役安定化が示されているが、 p -電子求引性共鳴基は特に安定化をおこさない点興味がある。

以上は置換フェニル基と反応中心との間の共役に注目して取扱ってきたが、置換基とフェニル環との間の共役の面から考察したのが Taft の立場である。 m -, p -置換フェニル系では相対自由エネルギーを取れば、極性以外の因子が共通で消去されるが、一般には極性以外に立体

因子など消去されないために直線関係は成立しない。Taft はカルボン酸エステル XCH_2COOR の塩基触媒加水分解の速度定数 k_B と酸触媒加水分解の定数 k_A から次式によって X の極性置換基数 σ^* を求めた³¹⁾。

$$\log(k/k_0)_B - \log(k/k_0)_A = \rho^* \sigma^*$$

k_0 を酢酸の場合の定数とすると、酢酸では $\sigma^*=0$ である。 ρ^* は $(\rho_B - \rho_A)$ として *m*-, *p*-置換安息香酸エステルのハメット反応定数の差 2.48 を基準に用いた。

σ^* は X の極性が CH_3 を介して $COOR$ の反応中心に伝達されるのであるから inductive の評価であり、これを芳香環の σ と同じ scale に直した σ_I は次式で得られる³²⁾。

$$\sigma_I \equiv \left(\frac{1}{6.23} \right) [\log(k/k_0)_B - \log(k/k_0)_A]$$

σ_I は Pauling の電気陰性度には比例しないが Branch, Calvin の Inductive constant と直線関係にある¹²⁾。 σ が X-Ph 間の Inductive effect による部分 σ_I と X-Ph 間の Resonance effect による部分 σ_R に分けて考えられると仮定すると σ_R は $\sigma - \sigma_I$ として評価される。Taft はメタとパラにおける σ_I は同一であると仮定して

$$\sigma_R^{(p)} = \sigma_p - \sigma_I \quad \sigma_R^{(m)} = \sigma_m - \sigma_I$$

この場合には次の関係にある

$$\sigma_R^{(m)} \div 0.36 \sigma_R^{(p)}$$

表 5

	σ_I	σ_R	σ_R^0
$N(CH_3)_2$	0.10	-0.93	-0.54
NH_2	.10	-.76	-.48
OCH_3	.25	-.52	-.37
OH	.25	-.62	-.38
CH_3	-.05	-.12	-.10
C_6H_5	.10	-.11	-.10
H	0.00	0.00	0.00
F	.52	-.46	-.35
Cl	.47	-.24	-.20
Br	.45	-.18	-.19
I	.41	-.23	-.12
$COCH_3$	.28	.22	.22
CO_2CH_3	.30	.15	.15
CN	.58	.08	.08
NO_2	.63	.15	.15

前述したように σ では X-Ph と反応中心の間の付加共役も若干ふくまれるので σ^0 を用いて再計算すると

$$\sigma_R^0 = \sigma^0 - \sigma_I$$

このとき

$$\sigma_R^0(\text{meta}) \div 0.5 \sigma_R^0(\text{para})$$

σ_R の値についてはまた Rohert, Jaffe は次の関係からデータを統計的に計算して値を求めているが Taft の値と大体一致する³³⁾。

$$\begin{cases} \sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_R \\ \sigma_p = \sigma_I + \sigma_R \end{cases}$$

このように σ を σ_I と σ_R に分けて考えると、 σ_I にくらべて σ_R が大きく影響する条件も存在することが予期される。*m*-, *p*-置換フルオルベンゼンのフッ素 NMR 化学シフトには次の関係が見出された¹²⁾。

$$\begin{cases} \delta_p^F = 6.1 \sigma_I + 29.7 \sigma_R^0 + c \\ \delta_m^F = 6.1 \sigma_I + c \end{cases}$$

パラでは通常の σ よりも σ_R の寄与が大きいのに反しメタでは σ_I のみに関係している*)。この立場からは次の一般式の成立が考えられ、種々の例が知られつつある。

$$\Delta F = \alpha \sigma_I + \beta \sigma_R^0$$

σ^+ もこの立場から $\sigma_I + \sigma_R^+$ とおけば $\sigma_R^+ - \sigma_R$ は σ^+ に外ならない。 σ_R の大きい置換基では σ_R^+ も大きいことが予想され、両者の間にほぼ直線関係がみられるが Taft は F. O. N 原子の置換基について直線性をみとめ、他は炭素とヘテロ原子間の結合の混成の相違によって偏ると考えている。

以上をまとめると原系と遷移状態において置換基と反応中心間の共役の程度がことなるときは通常のハメット置換基数 σ との直線関係は成立しないが、湯川-都野式, Norman 式, Eaborn 式によって直線関係が得られ、一方置換基の inductive part, mesomeric part に分けて考察すると、両者の寄与のことなる系の直線関係が得られる。また σ の基準値については一応の目安としては Jaffé の統計値でよいが、さらに解析を行なうには Wepster の σ^0 あるいは Taft の σ^0 が必要である。

ハメット関係は本来置換ベンゼン誘導体の側鎖上の反応について見出されたが、前述のように置換ベンゼンの親電子置換反応についても自由エネルギーの直線関係が得られるようになった。これらはいずれも置換基の極性効果によるものであるがこれに対し置換基のない種々の芳香環炭化水素の親電子置換反応では共鳴効果のみによって支配され、分子軌道法など π 電子エネルギーの理論的研究の対象になっている。この分野に対して Streitwieser が直線自由エネルギー関係を検討している。芳

*) δF_m はむしろ σ_m^0 と直線関係が予想されるので Taft 自身も puzzling としている¹²⁾。

†) Taft はフッ化ベンゼンのメタ, パラ置換基によるフッ素原子の mesomeric charge perturbation として m.c.p. を定義し

$$m.c.p. = -(\delta F_p - \delta F_m)$$

これは基底状態の分子における置換基による共役電子移動の order を示すものとして研究が進められている³⁴⁾。

香環親電子置換反応の遷移状態は σ -complex に近い構造と推定されているが、芳香族炭化水素のフッ化水素との平衡は

炭化水素とその共役酸である σ -complex との平衡であって、プロトンは炭化水素のもっとも反応性の高い位置に付加する。この平衡の相対自由エネルギー、すなわち炭化水素の相対塩基性は重水素交換反応、無水酢酸中のニトロ化、酢酸中の塩素化などの相対活性化自由エネルギーと直接関係にあるので Streitwieser は炭化水素の相対塩基性を σ_r と呼び次式が成立することをみとめた⁹⁾。

$$\log (k/k_0) = \rho \sigma_r$$

ここで k_0 にはナフタリンを選び、炭化水素の HF 中の相対塩基性について $\rho=1$ とする。CF₃COOD-H₂SO₄-CCl₄ 中の重水素交換反応では $\rho=0.47$ 、0°C における無水酢酸中のニトロ化では $\rho=0.26$ 、25°C における酢酸中のクロル化では $\rho=0.64$ である。 σ_r は表 6 に示す。

表 6 σ_r (Streitwieser)⁹⁾

炭 化 水 素	位置	σ_r	炭 化 水 素	位置	σ_r
ベ ン ゼ ン	1	-7.8	トリフェニレン	1	-0.8
ナ フ タ リ ン	1	0.0		2	-2.3
	2	-3.4	フェナントレン	1	-0.2
ア ン ト ラ セ ン	1	1.1		2	-2.5
	2	0.0		3	-0.5
	9	8.1		4	-2.7
ビ フ ェ ニ ル	2	-1.7		9	0.5
	4	-1.7	テ ト ラ セ ン	5	9.8
ビ レ ン	1	6.1	コ ロ ネ ン	1	1.7
ペ リ レ ン	3	8.4	アントアントレ	6	10.0
ク リ セ ン	6	2.6	ン		

一方分子軌道法によって反応性に対応する種々の量が計算されており、いずれも炭化水素の反応位置と定性的に対比されていたが、これらと σ_r の関係を見ることは興味がある。静的取扱によって自由原子価 F_r 、自己分担率 π_{rr} 、また フロンティア電子理論による Super delocalizability S_r 、Brown の charge transfer による反応指数 Z 、動的取扱による陽イオン局在化エネルギー L_r^+ 、Dewar の NBMO 法による反応指数 N_r などとの間には次の関係が見出された。

$$\sigma_r = 108.9 F_r - 47.6$$

$$\sigma_r = 98.5 \pi_{rr} - 42.7$$

$$\sigma_r = 23.1 S_r - 22.5$$

$$\sigma_r = 32.1 Z_r - 46.8$$

$$\sigma_r = -25.7 L_r^+ + 60.4$$

$$\sigma_r = -12.9 N_r + 24.4$$

これらの直線関係の偏差を見ると $F_r > \pi_{rr} > S_r > Z_r < L_r^+ > N_r$ の順であって Dewar の反応指数 N_r がもっともよい。Dewar の N_r は NBMO 法の近似で非常に簡単に計算される近似値であるが L_r^+ との直線性がよく、 σ_r との直線関係が一番よい点から見て実用的に有用な値である。

またベンジン形炭素陽イオンの生成反応において種々の溶媒を用いると ArCH_2Cl 、あるいは ArCH_2OTs の Ar を種々の芳香環炭化水素基に変化したときの相対活性化エネルギーの間に直接関係が見られる。

$$\log (k/k_0) = \rho \cdot \sigma$$

k_0 をベンジル基にとり、塩化ベンジルの 50° における 80% 水性エタノール中の加溶媒分解速度の ρ を 1 とすると種々の芳香環炭化水素基 Ar について ArCH_2^+ 生成加溶媒分解の σ が求められる (表 7)。この σ に対する MO 法によるベンジル形陽イオンと炭化水素との π エ

表 7 ベンジン形炭素陽イオンの加溶媒分解における σ

ArCH_2^-	σ
フェニル	0.00
2-ナフチル	$0.31 \pm .03$
2-フェナントリル	$.30 \pm .04$
3-フェナントリル	$.46 \pm .05$
2-アントラニル	$.67 \pm .03$
3-トリフェニル	$.31 \pm .03$
2-ビレニル	$.15 \pm .06$
1-ナフチル	$.68 \pm .01$
1-フェナントリル	$.52 \pm .02$
9-フェナントリル	$.56 \pm .03$
6-クリシル	$1.09 \pm .19$
4-ビレニル	$.70 \pm 0.6$
1-ビレニル	2.2

ネルギー差との間には未だ簡単な直線関係はえられていない。

このように種々の系における直線自由エネルギー関係が見出されて行けば、それらの反応系に及ぼす種々の因子の推定、また理論的計算によるその説明が行なわれ、反応機構が解明される。

文 献

- 1) 戸倉仁一郎, 化学
- 2) L. P. Hammett, *Chem. Revs.* **17** 125 (1935)
- 3) E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 846 (1948)
- 4) C. G. Swain, R. B. Mosely, D. E. Brown, *J.*

- Am. Chem. Soc.* **77** 3731 (1955)
- 5) H. C. Brown, K. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 6292 (1953)
- 6) J. N. Brønsted, *Rec. trav. chim.* **42** 718 (1923)
- 7) I. O. Edward, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 1540 (1954); **78** 1819 (1956)
- 8) C. C. Price et al., *J. Polymer Sci.* **2** 101 (1947); **40** 457 (1959)
- 9) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* p. 328, John Wiley & Sons (1961)
- 10) H. H. Jaffé, *Chem. Revs.* **53** 191 (1953)
- 11) H. V. Bekkum, P. E. Verkade, B. M. Wepster, *Rec. trav. chim.* **78** 815 (1959)
- 12) R. W. Taft, Jr., *J. Phys. Chem.* **64** 1805 (1960)
- 13) H. C. Brwn, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 1913 (1957)
- 14) D. E. Pearson, J. F. Baxter, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **17** 1511 (1952); D. E. Pearson, J. D. Burton, *ibid.* **19** 957 (1954)
- 15) N. C. Deno, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3051 (1955); N. C. Deno, W. L. Evans, *ibid.* **79** 5804 (1957)
- 16) J. Miller, *Australian J. Chem.* **9** 61 (1959)
- 17) J. K. Kochi, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3445 (1953); G. S. Hammond et al., *ibid.* **80** 553 (1958)
- 18) 湯川, 都野, 有機反応機構の進歩 第1集 p. 1 (1958) 槇書店; Y. Yukawa, Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 972 (1960)
- 19) J. R. Knowles, R. O. C. Norman, G. K. Radda, *J. Chem. Soc.* **1960** 4885
- 20) L. M. Stock, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1668 (1962)
- 21) R. O. C. Norman, G. K. Radda, *Tetrahedron letters* No. 4 p. 125 (1962)
- 22) Y. Yukawa, Y. Tsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5530 (1957)
- 23) 湯川, 井畑, 未発表
- 24) C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* (1959)
- 25) 吉岡, 私信
- 26) 湯川, 山田, 日本化学会第14年会講演
- 27) C. G. Swain et al., *J. Am. Chem. Soc.* **72** 5426 (1950)
- 28) E. S. Huyser, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 394 (1960)
- 29) G. A. Russel, *J. Org. Chem.* **23** 1407 (1958)
- 30) 山本, 日化 **83** 844 (1962)
- 31) R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3120 (1952)
- 32) R. W. Taft, Tr., *ibid.* **75** 4231 (1953); *J. Chem. Phys.* **26** 93 (1957); *J. Am. Chem. Soc.* **80** 2436 (1958)
- 33) J. L. Roberts, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1635 (1959)
- 34) I. R. Fox, P. L. Levins, R. W. Taft, Jr., *Tetrahedron letters* No. 7 pp. 249 (1961) および私信