

## 二酸化窒素に対する置換エタン類の相対反応性

若林孟茂\*・吉田忠雄\*・難波桂芳\*

四塩化炭素中 162°C で NO<sub>2</sub> と置換エタン類との反応を行った。置換基定数  $\sigma^*$  に対して NO<sub>2</sub> に対するエタン類の相対反応性をプロットすると Hammett 則を満足し、 $\alpha$ -位に置換された塩素は反応性を増大させることが観測された。従ってこの反応は  $\beta$ -位に置換された塩素の誘起効果及び  $\alpha$ -位に置換された塩素の共鳴効果の影響を受ける。

エタン類の水素原子上及びモデル化されたプロトン化エタン類のプロトン上の電子密度を CNDO/2 を用いて計算した処、基底状態に於いては  $\alpha$ -位及び  $\beta$ -位塩素の誘起効果が、遷移状態に於いては  $\alpha$ -位塩素の共鳴効果が重要であることが示された。

## 1. はじめに

置換エタン類と二酸化窒素との反応を四塩化炭素中 162°C で行い、二酸化窒素大過剰下で擬一次速度定数を求めて、置換基効果を検討した。

ラジカル的な水素引抜き反応に於ける置換基効果は芳香族側鎖からの水素引抜きをモデル反応として、多くのラジカルについて研究されている。二酸化窒素による水素引抜き反応の置換基効果は、ベンゼン及び四塩化炭素中で置換ベンズアルデヒド<sup>1)2)</sup>、環置換トルエン<sup>3)4)</sup>  $\alpha$ -置換トルエン<sup>5)</sup> について検討されている。上記三ヶの系に於ける置換基効果は Hammett 則で整理され、それぞれ  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  及び  $\sigma_p^+$  で最も良く相関づけられることが示されている。

一方、脂肪族化合物についての極性置換基のラジカル的な水素引抜き反応の速度に及ぼす効果は Tedder ら<sup>6)</sup>、右田ら<sup>7)</sup> によって検討されている。脂肪族化合物の場合はそのコンフォメーションが固定されないので、置換基効果の解釈が一般には難しい。

水素引抜き反応に影響を及ぼす主な因子として、誘起効果、共鳴効果、立体効果が挙げられるが、置換ベンゼンあるいは特に構造の異った化合物についての相対反応性を検討する以外は、立体効果の影響は無視できる。従って、誘起効果と共鳴効果について考えなければならぬが、この二種の効果の経験的な分離解析法として現在では次の四種が考えられている。

イ) Taft の式<sup>8)</sup>

$$\log(k/k_0) = \sigma_I \rho_I + \sigma_R \rho_R$$

相対反応性は誘起効果と共鳴効果で与えられ、 $m$ -位と  $p$ -位の誘起効果が等しいと仮定することによって、 $m$ -位に於いて  $\rho_I/\rho_R=3$ 、 $p$ -位に於いて  $\rho_I/\rho_R=1$  とした。

ロ) 湯川一都野式<sup>9)</sup>

$$\log(k/k_0) = (\sigma + \gamma(\sigma^* - \sigma))\rho$$

前記の Taft はある置換位の  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R$  が決まれば、誘起効果と共鳴効果の割合は  $p$ -位か  $m$ -位かによってのみ変化し、攻撃試薬の違いによらないと考えたが、湯川一都野はこれを不合理と考え、親電子反応に於ける置換基定数  $\sigma^*$  は次式で表されるとした。

$$\sigma^* = \sigma_I + \sigma_R + f(\rho) \Delta \sigma_R$$

即ち、Taft と同様に相対反応性は誘起効果と共鳴効果の和によって示されるが、更に同じ置換基でも反応によってその共鳴効果は一部変化する。この取扱いをうると、従来 Hammett 則に適用され得なかつた多くの反応が適用される様になり、実験結果との一致は非常に良い。

ハ) Dewar の式<sup>9)</sup>

$$\log(k/k_0) = (F/r_{1j} + M_{qj})\rho$$

場効果(誘起効果)とメソメリー効果が重要な因子と考え、上記の様な理論式を導入した。

ニ) Swain の式<sup>10)</sup>

$$\log(k/k_0) = (fF + \gamma R)\rho$$

従来の置換基定数を統計的に場効果と共鳴効果に分け、その割合について考察しているが、実験結果との一致はあまり良くない。

以上、誘起効果と共鳴効果の取扱い方四種について述べたが、いずれの場合にも相対反応性は誘起効果と

昭和48年10月30日受理

\* 東京大学工学部応用化学科 113 東京都文京区本郷 7-3-1

共鳴効果で表わされ、且つその割合は置換基、反応によって変化する。これはベンゼン環を含む分子についてであるが、同様なことが脂肪族炭化水素に於いても期待されよう。実際、塩素ラジカルによる置換エタン類からの水素引抜き反応に於いて、主な反応分子はβ-置換の誘起効果、β-置換の誘起及び共鳴効果であり、α-置換の誘起効果と共鳴効果の割合は反応によって変化する事が明らかになっている。

小杉、右田<sup>6)</sup>は塩素置換エタン類の塩素及びt-ブトキシラジカルによる塩素化を行い、次の整理を行った。

置換エタン類で反応位置に対してβ-位の炭素に結合している水素を塩素で置換すると、α-炭素に結合した水素の反応性は Taft の  $\sigma^*$  で相関づけられる。即ち、β-位の誘起効果の影響を受ける。このときの  $\rho$  値は負で、その絶対値  $|\rho|$  はα-位の水素がメチル、クロルメチル、ジクロルメチルとなるに応じて減少する。α-水素を塩素で置換すると、塩素の電子吸引力によって、その反応性が低下することが期待されるが、実際には低下と増加が観測される。β-位に電子吸引力の強い基が導入されている場合は増加し、弱い基の場合は低下する。この現象は右田らによって次の様に説明されている。

塩素に対して置換エタン類の反応性が高い場合(β-位の置換基の電子吸引力は弱い)は Hammond の仮説<sup>11)</sup>によって遷移状態は原系に近いので、塩素の電子吸引力誘起効果が重要な因子となり、α-置換によって反応性は低下する。一方、反応性が低い場合は遷移状態は生成系に近いので、α-位の塩素の孤立電子対による共鳴効果が重要となり、α-置換によって反応性は増大する。即ち、上記反応に於いてα-位に置換された塩素原子は誘起効果と共鳴効果の二種を遷移状態に及ぼし、この相対的な割合がβ-置換によって変化する。

本研究ではラジカルとして二酸化窒素を用いて、四塩化炭素中で置換エタン類からの水素引抜き反応を行い、誘起効果、共鳴効果について検討を行った。

## 2. 実験

### 2-2 試薬

反応基質あるいはガスクロマトグラフィー用内部標準物質には市販の特級あるいは一級品をそのまま用いた。溶媒に用いた四塩化炭素は和光純薬製クロマトグラフィー用を用いた。二酸化窒素は製鉄化学(株)製(純度 99% 以上)のものをトラップ間で蒸留して用いた。

### 2-2 方法及び分析条件

基質約 0.01 mole・*l*<sup>-1</sup> 及びガスクロマトグラフィー

用内部標準物質(ヘキサクロルエタンまたは 1, 1, 2, 2-テトラクロル, 1, 2-ジフルオロエタン) 約 0.005 mole・*l*<sup>-1</sup> を含む四塩化炭素溶液 25 ml をホールピペットで小さな口の付いた内容積約 80 ml のガラス容器に採り、あらかじめドライアイスで冷却した注射器を用いて二酸化窒素 1 ml を注入した。ただちにシリコンゴムの蓋をしてよく混ぜ、ドライアイス雰囲気中で固化しない程度に冷却した。この溶液を内容積約 2 ml の硬質ガラス製アンプルに 1 ml 入れ、脱気後封じて、シリコン油槽中に浸漬し、162°C で反応を行わせた。

適当な時間間隔でアンプルを取り出し、水で冷却後開封した。内容物を水で洗ってからガスクロマトグラフィーで基質濃度の変化を測定した。用いたガスクロマトグラフィーは日立 FID 063 型であり、3 mmφ×1.5 m のステンレスカラムを用い、充填剤の固定液相には PEG 1,000 (10%) あるいはスクワランとビス-2-エチルヘキシルセバケートの混合物(各 5%)を用いた。(担当はいずれも Chromosorb P (60~80 mesh)) 分離温度は 46~110°C であった。

## 3. 結果

ガスクロマトグラフィーによる基質濃度の変化の測定から、既報<sup>12)</sup>の方法に準じて次式で表わされる擬一次速度定数を得た。

$$-\frac{d[\text{RH}]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{RH}] \\ = k'[\text{RH}] \quad \because [\text{NO}_2] \gg [\text{RH}]$$

結果を Table 1 に示す。

Table 1 Pseudo-first order rate constant ( $k'$ ) of hydrogen abstraction by  $\text{NO}_2$  in  $\text{CCl}_4$  at 161.8°C

Substrates	$k'$ [min <sup>-1</sup> ]
$\text{C}_2\text{Me}_6$	$1.92 \pm 0.06 \times 10^{-2}$
$\text{CMe}_2\text{Cl}_2$	$2.54 \pm 0.31 \times 10^{-4}$
$\text{Cl}_3\text{CCH}_3$	$3.36 \pm 0.97 \times 10^{-5}$
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$2.94 \pm 0.03 \times 10^{-3}$
$\text{C}_2\text{HCl}_3$	$4.10 \pm 0.16 \times 10^{-4}$
$\text{Cl}_2\text{HCCH}_2\text{Cl}$	$2.20 \pm 0.01 \times 10^{-3}$
sym- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$2.49 \pm 0.07 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}_2\text{CHCH}_3$	$8.33 \pm 0.15 \times 10^{-3}$
asym- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$1.50 \pm 0.10 \times 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$	$7.07 \pm 0.09 \times 10^{-3}$
sym- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	$2.52 \pm 0.02 \times 10^{-3}$
sym- $\text{C}_2\text{D}_4\text{Br}_2$	$4.35 \pm 0.16 \times 10^{-4}$

## 4. 考察

### 4-1 $\sigma^*$ を用いた Hammett 則の適用

小杉らは塩素に対する置換エタン類の相対反応性を  $\sigma^*$  に対してプロットする場合、塩素化物の生成比を以って相対反応性とした。二酸化窒素と置換エタン類との反応に於いては、生成アルキルラジカルの約35~40%は比較的安定なニトロ化合物になるが、大半は不安定な硝酸エステルになる。従って、生成物比から相対反応性を知ることはできないので、基質の減少速度から計算した。この場合、活性水素が一種類ならば問題はないが、二種以上の活性水素を有する分子の各水素の反応性を知る適当な方法が今のところない。そこで次の様な方法を用いた。

一種類の活性水素を有するヘキサメチルエタン、2,2-ジクロロプロパン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジブロムエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン及びペンタクロロエタンの活性水素一ヶ当りの相対反応性(ヘキサメチルエタンを1とする)を  $\sigma^*$  に対してプロットすると、Fig. 1 に於いて○印の各点が得られる。メチル水素(A)に対して三点( $\sigma^* = -0.395(-\text{CMe}_2\text{CMe}_3)$ ,  $1.89(-\text{CCl}_2\text{Me})$ ,  $2.65(-\text{CCl}_3)$ )、ジクロロメチル水素(C)二点( $\sigma^* = 1.94(-\text{CCl}_2\text{H})$ ,  $2.65(-\text{CCl}_3)$ )、ブロムメチル水素(D)一点( $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Br}} = 1.00$ )、クロロメチル水素(B)一点( $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 2.65$ )である。図から、メチル水素の相対反応性と  $\sigma^*$  との間には直線関係(A)が成り立つことが解る。そこでこの直線関係を利用して、二種以上との活性水素を有する分子の各水素の相対反応性を推定した。例えば、ブロムエタンはメチル水素

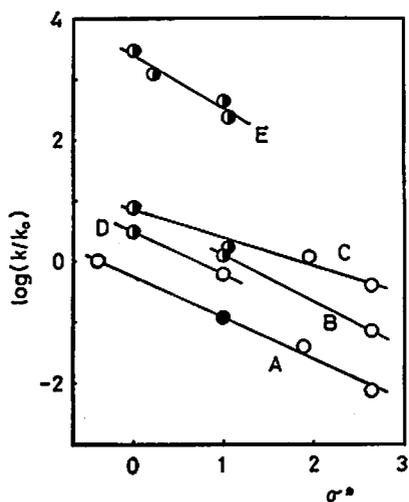
三ヶとブロムメチル水素二ヶを有するが、ブロムメチル基の  $\sigma^*$  と上記直線関係からメチル水素の相対反応性を知ることができる。(図中  $\sigma^* = 1$  に於ける●印) 従って、実験で得られた減少速度からメチル水素に相当する部分を減ずれば、その残りはブロムメチル水素の関与する部分に相当する。この様にして、各水素の相対反応性を求めて  $\sigma^*$  に対してプロットすると●印の各点が得られる。ブロムメチル、クロロメチル水素については各々二点しか得られないので議論はできないが、ジクロロメチル水素については良好な直線関係(C)が得られた。

●印の基名及び  $\sigma^*$  値は以下の通りである。直線Bに於いて  $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Br}} = 1.0$ , C に於いて左より  $\sigma^*_{\text{CH}_3} = 0.0$ ,  $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Cl}} = 1.05$ , D に於いて  $\sigma_{\text{CH}_3}$ , E に於いて左より  $\sigma^*_{\text{CPh}}$ ,  $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Ph}} = 0.215$ ,  $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Br}}$ ,  $\sigma^*_{\text{CH}_2\text{Cl}}$  である。

水素引き抜き剤として塩素を用いた小杉らの結果と二酸化窒素を用いた Fig. 1 とを比較する。第一の相違点は小杉らの結果では三本の直線が交叉しているが、Fig. 1 では少なくとも図の  $\sigma^*$  範囲内では交叉していないことである。同じ  $\sigma^*$  の置換基を持ち乍らメチル、クロロメチル、ジクロロメチル水素の反応性が異なるのは、塩素原子の誘起効果と共鳴効果によるためであり、遷移状態が原系に近いか、生成系に近いかによってその割合が変化することは前に述べた。この様な考えによれば、直線が交叉していることから塩素原子に対する置換エタン類の反応性については、 $\beta$ -位に極性の強い置換基が導入されるに従い遷移状態はより生成系に近くなり、 $\alpha$ -位の塩素の主な作用が誘起効果から共鳴効果に変化すると考えることができる。一方、二酸化窒素に対する反応性については、二酸化窒素が弱いラジカルであることから遷移状態は生成系に近いと考えられ、更に直線が交叉せず、且つ  $\alpha$ -位に塩素を導入した場合の方が反応性が高いことから、この場合は常に共鳴効果が主として作用していることが推察される。

二酸化窒素、塩素及び *t*-ブトキシラジカルを水素引き抜き剤に用いたときの各活性水素についての  $\rho$  値を Table 2 に示す。同じ活性水素について、攻撃ラジカルを変えた場合の  $\rho$  値の変化は攻撃ラジカルの電子親和力、水素との結合解離エネルギーあるいは温度等の影響を受けるため、表の値を直接比較できない。ここでは同じ攻撃ラジカルに対するメチル、クロロメチル、ジクロロメチル水素等の  $\rho$  値の変化について述べる。

$\beta$ -位に極性置換基を導入するに従い反応性が低下し遷移状態は生成系に近づく。メチル水素は置換基の



A:  $\text{CH}_3\text{-X}$ , D:  $\text{CH}_2\text{Br-X}$   
 B:  $\text{CH}_2\text{Cl-X}$ , E:  $\text{CH}_2\text{Ph-X}$   
 C:  $\text{CHCl}_2\text{-X}$ , X: substituted methyl

Fig. 1 Relative reactivity of substituted ethanes toward  $\text{NO}_2$  versus the  $\sigma^*$  constant

Table 2 The values of  $\rho$  for hydrogen abstraction

Attacked group	Radical		
	NO <sub>2</sub> (161.8°C)	Cl (40°C)	<i>t</i> -BuO (40°C)
CH <sub>3</sub> -	-0.68	-0.96	-0.69
ClCH <sub>2</sub> -	-0.75	-0.69	-0.12
Cl <sub>2</sub> CH-	-0.46	-0.45	-0.17
BrCH <sub>2</sub> -	-0.72	—	—
PhCH <sub>2</sub> -	-0.88	—	—

\* M. Kosugi, T. Migita, Y. Nagai, Nippon Kagaku Zasshi, 92, 477 (1971)

影響を受け、置換基の  $\sigma^*$  値が大きくなると共に反応性は低下する。そしてある  $\rho$  値が与えられる。メチル水素の $\rho$ 値を塩素で置換したクロルメチル水素についても上記と同様、置換基の影響を受け  $\sigma^*$  の値と共に反応性は低下する。しかしこの場合には、先に述べた様に  $\alpha$ -位の塩素が誘起効果と共鳴効果の二種の効果を反応に及ぼす。反応性が高い場合即ち  $\sigma^*$  値が小さいときには遷移状態はより原系に近いので誘起効果がより強く作用し、低い場合即ち  $\sigma^*$  値が大きいたときには遷移状態はより生成系に近づくので共鳴効果がより強く作用する。親電子性の塩素、二酸化窒素に対して誘起効果は反応を非活性化、共鳴効果は活性化するので、 $\alpha$ -位の塩素は  $\beta$ -位の置換基定数  $\sigma^*$  に対して正の  $\rho$  値を与える様に作用する。実験で得られるクロルメチル水素の  $\rho$  値は  $\beta$ -位の置換基によるものと、それと逆の作用を及ぼす  $\alpha$ -位の塩素によるものと和であるから、絶対値を比較した場合、メチル水素の値に比べて小さくなる。同様にジクロルメチル水素の値はクロルメチル水素の値に比べて小さくなるであろう。

Table 2 から塩素ラジカルについての  $\rho$  値の変化は上記考察とよく一致していることが解る。二酸化窒素については、クロルメチル及びブロムメチル水素についてはプロット数が二点しかないので議論の対象にすることはできないが、メチル及びジクロルメチル水素については期待通りの結果が得られている。*t*-ブトキシラジカルのクロルメチル、ジクロルメチル水素については、原報<sup>6)</sup>の結果から計算したものであるが、非常にばらつきが大きいのでここで議論するのは適当でないであろう。

ベンジル水素についても、メチル水素、クロルメチル水素等と同様な取扱いを行った。(Fig. 1) いずれもベンジル水素以外の活性水素を有するが、これらは反応性が低いので考慮しなかった。なお、162°C では反応が速すぎて追跡できなかったため、40~140°C で得

られた速度パラメーターから計算して求めた。

ベンジル水素の値の絶対値 0.88 はメチル水素の値 0.68 に比べて大きい、これは次の様に考えられる。ベンジル水素はフェニル基による共鳴安定のためメチル水素に比べて著しく活性であるから遷移状態はより原系に近い。従って、反応に於ける結合解離エネルギーの効果は相対的に低下し、代って置換基効果がより強くなり、 $\rho$  値の絶対値が大きくなる。

先にクロルメチル水素の  $|\rho|$  値がメチル水素のそれより小さくなる理由を述べ、今ベンジル水素のそれは大きくなることを述べた。これらを総合的に取扱うと次の様になる。塩素、フェニル基及び水素の置換基定数  $\sigma^*$  は 2.94, 0.64, 0.49 であるから、塩素及びフェニル基は水素に比べて電子吸引性を有するが、塩素のそれは大きく、フェニル基のそれは極めて小さい。メタン、トルエン、クロロホルムの炭素-水素の結合解離エネルギーは 104, 78, 95.7 kcal·mole<sup>-1</sup> であるから、フェニル基、塩素の共鳴安定化エネルギーは 26 および約 4 kcal·mole<sup>-1</sup> である。ベンジル水素、クロルメチル水素の結合解離エネルギーはメタンの例からメチル水素のそれより小さいことが予想され、従って反応への結合解離エネルギーの寄与は小さくなるので  $|\rho|$  値はメチル水素の値より大きくなるであろう。但し、クロルメチル水素の場合は結合解離エネルギーの差が小さいことから、この影響は極めて小さい。この様にフェニル基、塩素は遷移状態での共鳴安定効果を有すると共にその電子吸引性は水素に比べて強いので、先に述べた様に  $|\rho|$  値を減ずる性質を有する。但し、ベンジル水素の場合は遷移状態での結合の伸びが大きくないことから、この効果は大きくない。従って、ベンジル水素、クロルメチル水素の  $|\rho|$  値はフェニル基、塩素の作用の違いによって、大きくなる効果と小さくなる効果を受けるが、その大小関係によって、Table 2 の様な結果が得られたものと考えられる。

#### 4-2 分子軌道法を用いた計算による考察

前節で置換エタン類の反応性は誘起効果と共鳴効果の割合の変化によることを示したが、本節では分子軌道法 (CNDO/2) による計算を基に検討を試みた。

吉田ら<sup>12)</sup>によれば、環置換トルエンのメチル水素、置換ベンズアルデヒドのホルミル水素の CNDO/2 電子密度は  $\sigma$  と良好な相関関係があり、環置換エチルベンゼンの  $\beta$ -メチル水素のそれは  $\sigma^0$  と良好な相関関係がある。また、モデル的な配置のプロトン化置換トルエン\*の水素の電子密度は  $\sigma^*$  と、置換ビシクロオク

\* 以下本論で用いるプロトン化の意味は通常とは異なり、プロトンが水素に近づいた状態を指す。

タンの水素の電子密度は  $\sigma_1$  と良好な相関をもつことが解っている。以上から、CNDO/2 に水素原子上の電子密度は与えられた構造に於ける電子の移動を比較的忠実に反映し、反応性の一ケの指針となり得る可能性がある。

ここではまず塩素置換エタン類について計算を行った。計算に用いた分子の原子間距離、結合角及び二面体角は Pople によって選ばれた標準的な値を用いた<sup>13)</sup>。コンフォーメーションは立体的に最も安定と思われる型を採用した。計算は Pople, Dobosh のプログラム<sup>14)</sup>を用いた\*。計算結果を Table 3 に示す。

Table 3 The charge densities (electron unit) on  $\alpha$ -hydrogens of substituted ethanes

adjacent group \ $\alpha$ -hydrogen	$\text{H}_3\text{C}$	$\text{ClH}_2\text{C}$	$\text{Cl}_2\text{HC}$
	$\text{CH}_3$	0.9977	0.9750
$\text{CClH}_2$	0.9857	0.9634	0.9455
$\text{CCl}_2\text{H}$	0.9783	0.9563	0.9363
$\text{CCl}_3$	0.9683	0.9527	—

塩素が  $\alpha$ -位、 $\beta$ -位のいずれに置換されても水素の電子密度が減少するのが解り、塩素の電子吸引力をよく表わしている。従って、遷移状態が原系に近いならば、塩素をどちらの炭素に置換しても親電子ラジカル

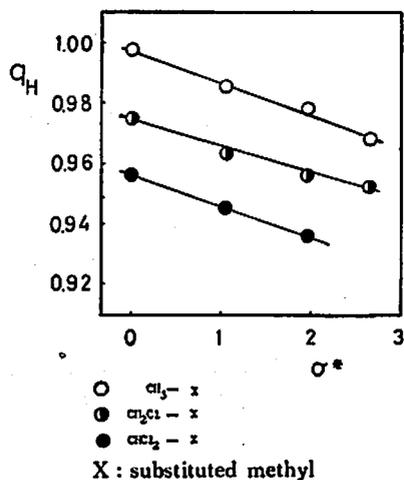


Fig. 2 The charge densities (electron unit) on  $\alpha$ -hydrogens of substituted ethanes versus the  $\sigma^*$  constant

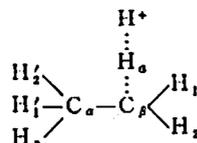
\* 実際にはこのプログラムを中村, 幸田, 吉田の各紙がガードにパンチし, HITAC 5020 用に翻訳し, 更に吉田によって改良され, HITAC 8,800/8,700 用に直されたものを用いた。

に対する反応性が低下すると考えられ, これは小杉らの実験結果とも一致する。得られた電子密度を置換定数  $\sigma^*$  に対してプロットすると, Fig. 2 に示される様に各活性水素について直線関係が得られ, 勾配もほぼ同じである。この結果から,  $\alpha$ -位の塩素と  $\beta$ -位の塩素は活性水素に対して互いに独立に電子吸引効果を及ぼしていることが解る。従って, 実験で得られた三種の活性水素の各  $\rho$  値が互いに異なるのは, 前節で述べた様に塩素の共鳴効果が関与し, 且つそれが変化していることを意味する。

塩素の孤立電子対による共鳴効果は遷移状態が生成系に近いとき, 顕著に表われることは前に述べた。この状態では, 水素を引抜かれる炭素はその正四面体構造がかなり崩れ, 残りの三原子(炭素と二ケの  $\alpha$ -位の水素あるいは塩素)と共に平面に近い構造をとるものと考えられる。そこで本研究に於ける遷移状態のモデル計算では極限構造として平面を採用した。

引抜き試剤はラジカルが好ましいが, 現段階では計算法の近似がラジカルに対して充分でないので, ラジカル反応のモデルそのものは採用できなかった。置換トルエンからの水素引抜き反応のモデルとして採用されたプロトン化置換トルエンと類似のモデルをここでも採用した。

計算を行ったモデルは次の様なものである。 $\text{C}_\alpha, \text{C}_\beta, \text{H}_1, \text{H}_2$  は同一平面上にあり,  $\text{H}_\alpha$  は引抜かれる水素である。 $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}'_1, \text{H}'_2$  は塩素に置換され得る。



炭素間距離, 炭素-水素間距離等は先に挙げた文献値<sup>14)</sup>を用いることができるが,  $\text{C}_\alpha - \text{H}_\alpha, \text{H}_\alpha - \text{H}^+$  の各距離は求めなければならない。本来は各置換エタン類に対して個別に決める必要があるが, モデルの特異性, 計算の近似の度合を考えると, 個別に計算して求める必要性は認め難い。そこでプロトン化メタンをこのモデルに適用, 適当と思われる  $\text{C}_\alpha - \text{H}_\alpha, \text{H}_\alpha - \text{H}^+$  距離を求め, 置換エタン類にそのまま用いた。

プロトン化メタンについて  $\text{C}_\alpha - \text{H}_\alpha, \text{H}_\alpha - \text{H}^+$  の各距離を変化させ, 全エネルギーを計算すると, プロトンは活性化エネルギー零でメタンに接近, ある状態 ( $\text{C}_\alpha - \text{H}_\alpha = 1.2 \text{ \AA}, \text{H}_\alpha - \text{H}^+ = 0.78 \text{ \AA}$ ) で最も安定となり生成系に移行しない。この理由として次の二ケが考えられる。第一は, プロトンは水素を引抜かず付加するため, 第二は, CNDO/2 で計算されるエネルギーの値はあまり信頼度が高くなく, 更に原子間距離が伸

びた状態ではそれが特に著しいため、この様な結果が得られたものと考えられる\*。

本節で検討を行おうとしているのは、ラジカルによる水素引抜き反応の遷移状態であり、モデル計算に用いているのは遷移状態を有さないプロトンの付加反応である。両モデルは明らかに異なるが、次の様に考えることによって、付加モデルの最安定状態と引抜き反応の遷移状態とを関係づけることができる。

プロトンはメタンに近づくに従ってメタンとの相互作用を強めるが、最安定状態での電子の移動が反応性の一ケの指針となるであろう。水素引抜き反応に於いては遷移状態での電子移動が反応性の一ケの指針と考えられる。従ってエネルギー的には両者の間に、違いが認められるが、電子移動については共に反応性の指針を与えるものである。

このプロトン化モデルは遷移状態が生成系に近いときの共鳴効果を観察するためのものである。平面構造をモデルに採用したことから、生成系に近い状態はある程度満たされるであろうが、共鳴効果についてはどうであろうか。そこでメタンの水素の一ケを適当な極性基で置換、置換基の共鳴効果を表わす( $\sigma^+-\sigma$ )に対してプロトンの電子密度をプロットすると Fig. 3 が得られる。比較的良い相関が得られることから、このプロトン化モデルは共鳴効果を表わすのに適当と考えられる。

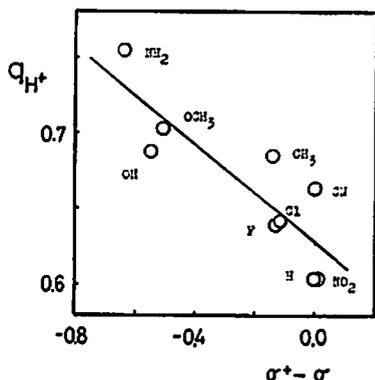


Fig. 3 The charge densities (electron unit) on protons of protonated methanes versus the ( $\sigma^+-\sigma$ ) constant

このプロトン化モデルを置換エタン類に適用した場合のプロトンの電子密度の計算結果を Table 4 に示す。 $\beta$ -位に電子吸引性の塩素が導入されてもプロト

ンの電子密度は殆んど変化せず、 $\alpha$ -位への導入は電子密度の増加をもたらす。即ち生成系に近い遷移状態では誘起効果は殆んど作用せず、共鳴効果のみが強く作用していることが明らかになった。

Table 4 The charge densities (electron unit) of protons of protonated ethanes

adjacent group \ proton	H <sub>3</sub> C $\bar{C}$ H <sup>+</sup>	ClH <sub>2</sub> C $\bar{C}$ H <sup>+</sup>	Cl <sub>2</sub> H $\bar{C}$ H <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub>	0.6850	0.7135	0.7378
CClH <sub>2</sub>	0.6937	0.7213	0.7381
CCl <sub>2</sub> H	0.6928	0.7193	0.7388
CCl <sub>3</sub>	0.6917	0.7191	—

親電子ラジカルに対する置換エタン類の反応に於いて、反応性は $\beta$ -位の誘起効果、 $\alpha$ -位の誘起効果及び共鳴効果の割合が変化すると考え、またそれによって $\rho$ 値の変化を説明してきた。この様な考えはプロトン化モデルのプロトンの電子密度の計算結果によっても支持される。

#### 文 献

- 1) 吉田忠雄, 難波桂芳, 工火誌, 29, 353 (1968)
- 2) 吉田忠雄, 若林孟茂, 難波桂芳, *ibid.*, 投稿中
- 3) 吉田忠雄, 山本富士男, 難波桂芳, 工化, 73, 519 (1970)
- 4) 吉田忠雄, 若林孟茂, 難波桂芳, 工火誌, 投稿中
- 5) H. Singh, J. M. Tedder, J. Chem. Soc. B, 1966, 605
- 6) 小杉正紀, 右田俊彦, 水井洋一郎, 日化, 92, 478 (1971)
- 7) P. R. Wells, S. Ehrenson, R. W. Taft, "Progress in Physical Organic Chemistry" Vol. 6, Interscience, New York, 1968, p. 111; R. W. Taft, in M. Newman, "Steric Effects in Organic Chemistry", John Wiley, New York, 1956, p. 587; R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3120 (1952); R. W. Taft, I. C. Lewis, *ibid.*, 80, 2436 (1958); *ibid.*, 81, 53243 (1959); R. W. Taft, S. Ehrenson, I. C. Lewis, R. E. Glick, *ibid.*, 81, 5352 (1959); R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Anderson, C. T. Davis, *ibid.*, 85, 3150 (1963)
- 8) Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 960, 965, 971 (1959); 湯川泰秀, 都野雄甫, 日化, 86, 873 (1965); 化学の領域増刊, 85, 87 (1968); 有合化, 23, 631 (1965)

\* この他メタンの構造を一律に平面にしたことも考えられるが、そのエネルギー値は四面体とあまり変わらず、大きな理由とは考えられない。

- 9) M. J. S. Dewar, P. J. Grisdale, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3539, 3548 (1962)
- 10) C. G. Swain, E. C. Lupton, *ibid.*, **90**, 4328 (1968)
- 11) G. S. Hammond, *ibid.*, **77**, 334 (1955)
- 12) 吉田ら, 未発表データ
- 13) J. A. Pople, M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 4253 (1967)
- 14) J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970
- 15) 若林孟茂, 吉田忠雄, 藤波桂芳, 工火誌, 投稿中

---

**The relative reactivity of substituted ethanes towards  
nitrogen dioxide**

by Takeshige Wakabayashi, Tadao Yoshida  
and Keiho Namba

The reactions of substituted ethanes with nitrogen dioxide have been carried out in carbon tetrachloride at 162°C. The relative reactivity of ethanes towards nitrogen dioxide versus the  $\sigma^*$  constant can be plotted in the form of the Hammett equation and it was found that  $\alpha$ -substituted chlorine atoms increase the reactivity of ethanes. Then, the reactions of nitrogen dioxide with ethanes are considered to be influenced by both inductive effect of  $\beta$ -substituted chlorine atoms and resonance effect of  $\alpha$ -substituted ones.

The charge density on hydrogen atoms of ethanes and on protons of protonated ethanes has been calculated using CNDO/2 all valence SCF MO method.

These calculated results show that the inductive effect of both  $\alpha$ -substituted chlorine atoms and  $\beta$ -substituted ones is dominant at the original states and that the resonance effect of  $\alpha$ -substituted chlorine atoms is dominant at the transition state.

(Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering, The University  
of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan)

---