

溶媒極性綜報

堀 卓 也

Polarity of Solvents

Takuya HORI

This paper contains recent reports of the solvent effect on reaction rate. As a measure of solvent polarity, for example, dielectric constant ϵ and dipole moment μ , have been of wide use in organic chemistry. These parameters, however, are not appropriate for organic reactions from the theoretical point of view; which is ascertained in many experiments. Accordingly, a kinetic measure of this effect, the Y - values of Winstein, are introduced with success by means of the solvolysis rate of alkyl halides. The usage of them is restricted for fact that these reactions cannot be carried out in a variety of solvents. A new independent parameter is proposed by Kosower on the spectroscopic method; which is based on the transition energy derived from the band position of the charge-transfer absorption of 1-alkyl-4-carbomethoxy pyridinium iodide complex. It is indicated that there is a linear correlation between the Kosower's Z and the Winstein's Y values.

The meaning and application of them are explained in some detail theoretically. Other solvent parameters, such as Ω , S, E and δ , are all correlated with both Y and Z values. Then, these indices of the solvent polarity should be utilized for the organic reaction in solution, especially giving the deep insight to reaction mechanism and interaction between solute and solvent molecules.

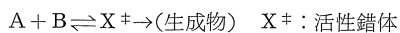
1. ま え が き

化学反応について構造と反応性¹⁾, 反応生成物の分布²⁾, 触媒作用³⁾ などについては古くから定性定量両面に亘ってかなりくわしく研究が進められてきた。しかし反応が行われる環境について特に溶媒の影響について重要性が認められたのはもう少し遅れてからである。ここでは簡単な例をあげるにとどめよう。アルキルハライドの色々な溶媒中のソルボリシス反応は溶媒により反応機構が異なる⁴⁾。またバックマン転位反応は極性の大きな溶媒の方が反応が早い⁵⁾。溶媒効果については化学平衡に対するものと反応速度に関するものとあり前者は熱力学の対象であり後者は統計熱力学の応用と言えるがここでは後者について特に溶媒極性について考えてみたい。

2. 溶媒極性の表示

速度論を考える場合塩化銀沈殿の生成, コロイド粒子の凝析などのような単純な拡散によって決まる形式の反応は除いていわゆる速度論によって決まる (kinetically controlled) 反応を対象とすることにする。速度論を取扱う方法としては気相反応で成功を収めた気体運動に

基づく衝突理論と液相にも適用される遷移状態理論⁶⁾ とがあるがここでは後者を考えの中心におく。遷移状態理論によると



$$K^\ddagger = \frac{a_{X^\ddagger}}{a_A a_B} = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \cdot \frac{r^\ddagger}{r_A \cdot r_B}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K^\ddagger: \text{平衡定数, } a: \text{活量} \\ r: \text{活量係数} \end{array} \right.$$

$$K = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) K^\ddagger \frac{r_A r_B}{r^\ddagger}$$

$$= \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta F^\ddagger/RT} \cdot \frac{r_A r_B}{r^\ddagger}$$

$$= \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot \frac{r_A r_B}{r^\ddagger}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K: \text{速度定数} \\ \kappa: \text{透過係数} \end{array} \right.$$

反応物, 活性錯体の活量係数が問題となるわけである。

溶媒極性の尺度としてつぎの順序で考察を進めることにする。

- ① 誘電率(ϵ)と双極子モーメント(μ)
- ② Winstein の速度論的尺度 (Y値)⁷

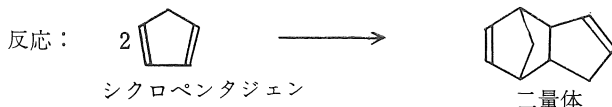
③ Kosower の分光学的尺度 (Z 値)⁸

④ その他の尺度

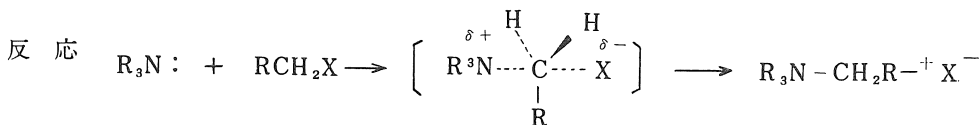
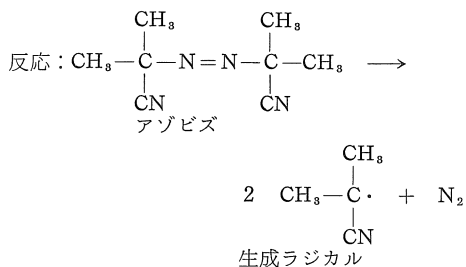
ここでは①②③, 特に③を中心として述べよう。

① 誘電率(ε)と双極子モーメント(μ)

溶媒の極性の指標として誘電率εが用いられてきたがこれが不十分なことは以下の考察から明かとなるだろう。双極子モーメントμも定常状態にある分子構造の説明には有効であるが不安定な遷移状態にある活性錯体については明確な判断を下だすことが困難である。しかしつぎの分類に従って誘電率εの効用はどこまでであるか調べることにする。



重合反応開始剤としてよく用いられるアゾビスイソブチルニトリルの分解反応¹⁰⁾もこの分類に入る。



メンシュトキン反応の活性錯体

これから導かれる一般的法則は、極性の大きくなる活性錯体をつくる分子間反応は、イオン生成反応も含めて、溶媒の極性の大きなる程遷移状態を安定化するので反応速度を大きくすると言える。この場合溶媒極性の尺度としては溶媒分子の双極子モーメントが適すると思われる。事実後述するように $\log k$ (k は速度定数)と $\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right)$ との間に大体直線関係があり、分子の全分極 P は $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \cdot \frac{M}{\rho}$ (M :分子量, ρ :密度) に等しいことから以上の関係は理解できるであろう。これらの定性的な考えはさらに Kirkwood¹²⁾ により定量的取扱いを受けているがそれによると、極性分子の自由エネルギーは下式で与えられる。

$$\Delta F = -\frac{\mu^2}{r^3} \left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \right)$$

- (a) 中性分子間の反応
- (b) イオンと中性分子の反応
- (c) イオン間の反応

(a) 中性分子間の反応

中性分子間反応はさらに二つに細分される。第一は遷移状態も同じく極性のない場合で溶媒効果が見られない。シクロペンタジエンの二量化反応がこの例で気相反応でもエタノール、酢酸、ニトロベンゼン、ベンゼン、四塩化炭素中、純液体の反応でも活性化エンタルピー ΔH^\ddagger , 活性化エントロピー ΔS^\ddagger , 速度定数 k (50°C) は実験誤差の範囲内で一定の値を示す⁹⁾。

これら中性分子間反応の溶媒効果については Hildebrand 等の液体の「内部圧」による理論¹¹⁾があり定性的には実験とのよい一致を見せている。

第二の場合は遷移状態が中性分子より大きな極性を示す時でメンシュトキン (Menschutkin) 反応はよく研究されている。

- ΔF : 誘電率εと誘電率1の媒体中の自由エネルギー差
- μ: 双極子モーメント
- r: 球状と考えた分子半径

ただしファン・デル・ワールス力は無視して静電力のみ考えて導出した。

この式を希薄溶液と仮定して活量係数項を無視した遷移状態理論式

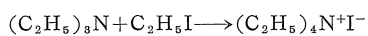
$$K = \kappa \left(\frac{kT}{h} \right) e^{-\Delta F^\ddagger/RT}$$

を考えに入れると、反応 $A+B \rightleftharpoons X^\ddagger$ については下のような関係式がえられる。

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{1}{kT} \left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \right) \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu^\ddagger^2}{r^\ddagger^3} \right)$$

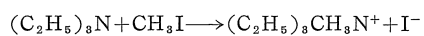
Kとεとの関係がはっきりしたわけである。

(表1) メンシュトキン反応の溶媒効果¹³⁾

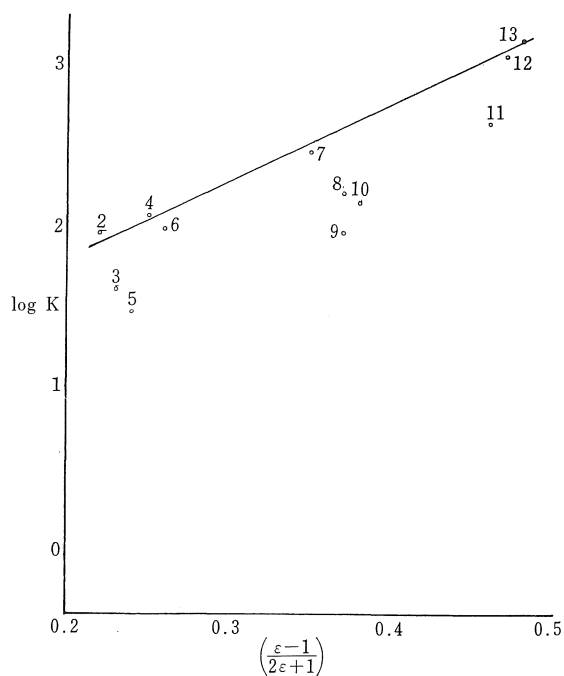


溶 媒	$k \times 10^6 (100^\circ)$	ϵ_{25}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
ヘ キ サ ン	0.5	1.9	15.3	-42
ジ オ キ サ ン	89.2	2.2	12.0	-41
ベ ン ゼ ン	39.8	2.3	10.7	-47
ジフェニルエーテル	116	2.5 (75°)	11.0	-44
ト ル エ ン	25.3	2.4	12.3	-43
ジフェニルメタン	96.3	2.6	11.1	-44
ヨードベンゼン	263	4.6	11.2	-41
ブロムベンゼン	160	5.4	11.8	-40
フロムベンゼン	91	5.4	11.0	-44
クロルベンゼン	138	5.6	11.2	-43
ア セ ト ン	422	21	11.5	-39
ベンゾニトリル	1120	25	11.2	-38
ニトロベンゼン	1380	35	10.9	-39

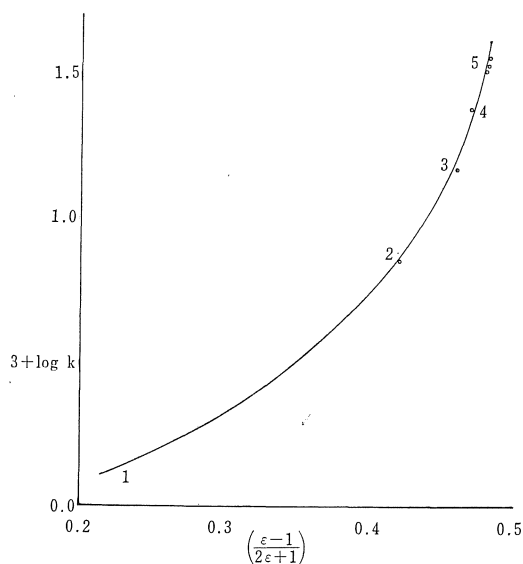
(表2) メンシュトキン反応の溶媒効果¹⁴⁾



溶 媒	$k \times 10^3 (25^\circ)$	ϵ_{25}	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
ベ ン ゼ ン	1.40	2.27	9.1	-41
25% ニトロベンゼン	7.75	8.9	8.9	-38
50% ニトロベンゼン	14.8	17.5	9.2	-36
75% ニトロベンゼン	24.4	26.1	9.4	-34
90% ニトロベンゼン	32.1	31.3	9.2	-34
100% ニトロベンゼン	33.5	34.8	9.1	-35

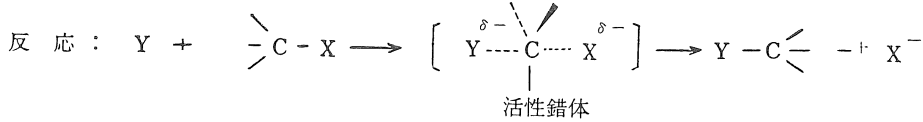


(第1図) 誘電率と速度定数との関係



(第2図) 誘電率と速度定数との関係

第1図に示すように速度定数 k と $\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right)$ とのプロットより溶媒の種類が異なると余りよい関係が見られない。これに反し第2図に見られるように混合溶媒ではかなり良い関係が示されているが他のメンシュトキン反応



活性錯体では電荷の分散が起るので上の反応は極性の低い溶媒の方が反応速度は大きいと推定される。これは多くの実験事実と一致する¹⁶⁾。ボルン (Born) の方程式¹⁷⁾によればイオンについて、

$$\Delta F_{el} = \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon r} \begin{cases} \Delta F_{el} : \text{静電的自由エネルギー} \\ \epsilon : \text{誘電率} & Ze : \text{荷電} & r : \text{イオン半径} \end{cases}$$

活性化自由エネルギー ΔF^\ddagger の中で静電力が一番重要性質があると考えて

$$\Delta F_{el}^\ddagger = \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon} \left(\frac{1}{r^\ddagger} - \frac{1}{r} \right)$$

ゆえに $\ln K = \ln K_0 + \frac{Z^2 e^2}{2\epsilon k T} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^\ddagger} \right)$

$r^\ddagger > r$ だから 誘電率 ϵ の小さい溶媒の方が反応速度は大きくなること分るのであろう。しかし今までの議論は少し簡単すぎるようだ。誘電率 ϵ の小さな溶媒ではイオンは単独で存在しないで集合体「イオン対」の形をとっていることがある。イオン対は S_N 置換反応を行わないと考えられているので異常な溶媒効果が見られることがある¹⁸⁾。また逆に誘電率 ϵ の大きな溶媒では後に述べる塩効果が介入してくることがある。ゆえに前の中性分子間の反応の場合と同じく二成分混合溶媒中の反応についてのみ理論と実験とのよい一致が見られるにすぎない。

(c) イオン間の反応

希薄溶液で塩効果が無視できる場合には、

$$\Delta F_{el}^\ddagger = \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon r^\ddagger} \quad \text{ゆえに} \quad \ln K = \ln K_0 - \frac{Z_A Z_B e^2}{\epsilon k T r^\ddagger}$$

$K_0 : \epsilon = \infty$ の溶媒中の速度定数

この式から同じ荷電のイオン間の反応は誘電率 ϵ の大きな溶媒中の方が反応速度が大となり、異符号のイオン間の反応ではこの逆になることが予測できる。さらに定量的に速度定数 K は $\frac{1}{\epsilon}$ に比例することも判明するであろう。

事実これは実験的にも確かめられている¹⁹⁾。

また $-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_P$ を用いて

$$\Delta S_{el}^\ddagger = \frac{Z_A Z_B e^2}{r^\ddagger} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \text{ がえられる。}$$

ΔS : 標準エントロピーの変化

静電的な活性化エントロピー値が実験と大体一致することも知られた²⁰⁾。

でも同様の結果がえられている¹⁵⁾

(b) イオンと中性分子の反応

この反応の代表は S_N2 置換反応である。

塩効果についてはデバイ・ヒュッケル(Debye-Hückel)理論より

$$-\ln r_i = \frac{Z_i^2 \alpha \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}} \text{ がえられる。}$$

- α, β : 溶媒, 温度により決まる定数,
- r_i : i 成分の活量係数
- a : イオンの半径
- μ : イオン強度 $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$

$$K = K_0 \frac{r_A r_B}{r^\ddagger}, \quad K = \ln K_0 + \ln r_A + \ln r_B - \ln r^\ddagger$$

ここで $a_A \approx a_B \approx a^\ddagger$, $Z^\ddagger = Z_A + Z_B$ として デバイ・ヒュッケル式を代入すると $\ln K = \ln K_0 + \frac{2Z_A Z_B \alpha \sqrt{\mu}}{1 + \beta a \sqrt{\mu}} \approx \ln K_0 + 2Z_A Z_B \alpha \sqrt{\mu}$

ゆえに $Z_A = Z_B$ (同符号) の時はイオン強度 μ の増加は反応速度を大きくすることが分る。希薄溶液ではなくかなり濃い溶液の場合はデバイ・ヒュッケル式は用いられないので活量係数 r の算出には別の実験式を使わねばならない。

②ウインシュタイン (Winstein) の Y 値

誘電率 ϵ と速度定数 K との関係は混合溶媒系では成功したが異なる溶媒ではよい結果がえられなかった。そこでウインシュタイン, グルンワルト (Winstein, Grunwald) はアルキルハライド, アルキルトシレートなどのソルボリス反応の沢山のデータをもとにして下の式を提出した²¹⁾。

$$\log \left(\frac{K}{K_0} \right) = mY$$

- K : ある化合物のある 溶媒中の ソルボリス反応の速度定数
 - K_0 : 同じ化合物の 80% エタノール水溶液 (標準溶媒) 中の ソルボリス反応の速度定数
 - Y : 溶媒のイオン力を示す尺度 (Y 値)
 - m : 物質の溶媒に対する感度を示す尺度
- 標準物質として t -ブチルクロライドを選びこの $m=1.00$ とした。

このようにして S_N1 反応につき 各種の物質の m 値, 各種溶媒の Y 値を決定した。 Y 値と $\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right)$ との間にはかなりよい関係があるが両者をプロットした図にはバラツキも見られる。

(表 3) ウインシュタイン・グルンワルトのm値とY値²¹⁾

化 合 物	T	m	溶 媒	N _{H₂O}	Y
t ブチルクロライド	25	1.00	Vd. 100% エタノール	0.00	-1.974
t ブチルプロマイド	〃	0.940	80% 〃	0.448	0.000
t アミルプロマイド	〃	0.90	60% 〃	0.684	1.139
α フェネチルクロライド	50	1.195	40% 〃	0.829	2.151
ネオペンチルジメチルカルビニルクロライド			メタノール		-1.052
	25	0.858	水		3.56
ベンズヒドリルクロライド	〃	0.757	ギ酸		2.08
			酢酸		-1.633

この興味ある試みも S_N2 反応では求核性が無視されていること S_N1 反応でも違った 混合溶媒系では異なった log K 対 Y 直線を与えること、用いる溶媒の種類に限られることなどのため適用は制限されざるをえない。

③ コソワ (Kosower) の Z 値²²⁾

Kosower はピリジニウムヨウ化物の紫外吸収スペクトルを研究²³⁾している中に 1-アルキルピリジニウムヨウ化物の電荷移動錯体につきこの化合物の紫外吸収帯の位置は溶媒の性質に甚だ敏感であることを発見した。メチルアルコール-水, エチルアルコール-水, アセトン-水の混合溶媒を用いて測定された遷移エネルギー E_T は前に述べた Winstein-Grunwald の速度論的に決められた Y 値にきれいに比例することが分った。

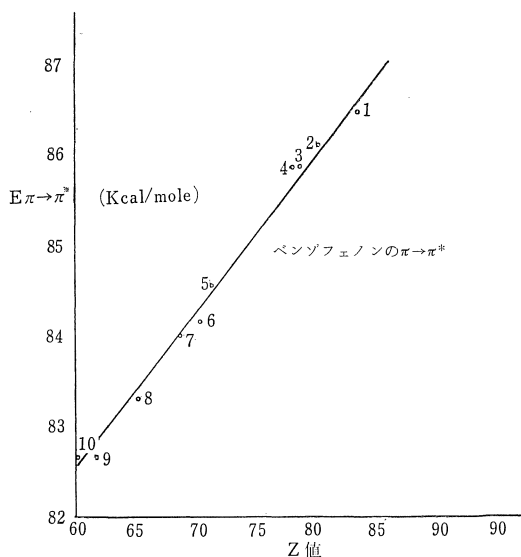
Kosower は Kcal/mol 単位で表わした遷移エネルギーを溶媒の極性を示す尺度と考えて Z 値と呼んだ。この分光学的測定法は非常に興味深い方法である。Winstein-Grunwald の Y 値は用いることのできる溶剤に限られる上に測定方法が困難であるのに反して Kosower の Z 値は測定が比較的容易であり水からイソオクタンまで極性の異なる多数の溶媒について値を求めることが可能である。勿論複雑多岐にわたる溶媒につき完全な記述をすることは容易でないことは明かであるが Z 値の有効性はその適用に不満足な点があるにせよ成功を収めたものと言えよう。実験の詳細は原報にゆずってえられた Z 値を表に記そう。

(表 4)

溶 媒	Z 値	溶 媒	Z 値
水	94.6	クロロホルム (0.13 M エチルアルコール中)	63.2
メチルアルコール	83.6	アセトン	65.7
エチルアルコール	79.6	ジメチルホルムアミド	68.5
n プロピルアルコール	78.3	アセトニトリル	71.3
n ブチルアルコール	77.7	ピリジン	64.0
i プロピルアルコール	76.3	イソオクタン	60.1
t ブチルアルコール	71.3	ジメチルスルホキシド	71.1
エチレングリコール	85.1	酢 酸	79.2
テトラフルオールプロピルアルコール	86.3	塩化メチレン	64.2

Z 値の適用例としては分光学的なもの、反応速度論への応用、反応機構の推定など溶液中反応の場合溶媒分子と溶質分子との微視的な相互作用に関係のある現象なら何でも用いられる。この中で分光学的データとの関係²⁴⁾はもっともすぐれていることは理解できる。例えばヨウ化メチルと放射性ヨウ素イオンとの交換反応²⁵⁾ CH₃I + I*⁻ → CH₃I* + I⁻ につき、水、メタノール、エチレ

グリコール、エタノール、アセトンの 5 種類の溶媒中の活性化エネルギー E_a と Z 値との間にきれいな直線関係がある。ベンゾフェノンの紫外吸収スペクトルの n → π* π → π* 遷移エネルギーと Z 値との間にも直線関係が見られる²⁴⁾この中 E_{n → π*} 対 Z の関係を示したのが第 3 図である。



(第3図) ベンゾフェノンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギー $E_{\pi \rightarrow \pi^*}$ と溶媒パラメーター Z 値との関係

溶媒 1. メチルアルコール 2. エチルアルコール 3. n-プロピルアルコール 4. n-ブチルアルコール 5. アセトニトリル 6. ジメチルスルホキシド 7. ジメチルホルムアミド 8. エチルエーテル 9. シクロヘキササン 10. n-ヘキササン

反応速度論への応用としてはピリジンとヨウ化エチルのメンシュトキン反応²²⁾について $\log K$ と Z 値をプロットすると直線がえられるがアセトンのみがこの直線より予想されるよりも大きな k を示す。この原因については活性エントロピー効果、つまり遷移状態における活性錯体と極性をもつアセトン分子との相互作用によるものと考えている。反応機構推定の例としてはトリp-ニトロフェニル・メチルヨウ化物の反応の多様性²⁶⁾がある。アルキルハライドのソルボリス反応についてウインシュタイン (Winstein) が提案²⁷⁾した「イオン対」の考えがヨウ化ピリジニウム錯体と構造が類似している点に注意することにより反応の多様性をたくみに説明している。

(表5) トリp-ニトロフェニルヨウ化物

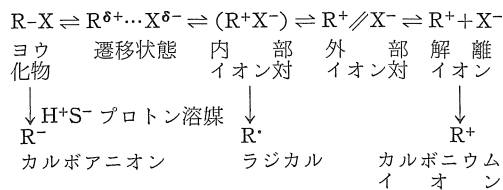
溶媒	生成物
Z 値 小	R·
Z 値 中	R ⁺ R· R ⁻
Z 値 大	R ⁺

R⁺: カルボニウムイオン

R·: ラジカル

R⁻: カルボアニオン

反応機構としては下のよう考えられる。



低い Z 値の溶媒中では内部イオン対よりラジカル R[·] の生成が有利であるが、高い Z 値の溶媒では解離イオンよりカルボニウムイオンの生成が主となる。中間の Z 値を持つ溶媒中では上の二反応の他に S_N2 形式によりカルボアニオン R⁻ の生成も併行すると考えるわけである。細かい点では検討の余地があるが興味ある考え方であろう。さらにピリジニウムヨウ化物が酢酸中で解離が遅いこと、この溶媒中の「Internal Return」現象²⁸⁾ (イオン対から反応物へ戻ること) と関係づけすることができる。酢酸は会合性といわれるゆえんである。

これまで述べたように溶媒の極性を示す尺度として Kosower の Z 値は有意義であるがやはり化学反応速度と関係づけるためには疑問がないわけではない。「遷移状態」という意味が分光学的と反応速度論的では異なることが多いためである。分光学で電子励起により遷移が起る場合はフランク・コンドン (Franck-Condon)²⁹⁾ 原理によって原子核振動の周期 ($\sim 10^{-13}$ 秒位) より非常に早い。つまり電子配置のみの異なる不安定な励起状態に移るのに必要なエネルギー値が問題となる。これに反して反応論では遷移状態といわれるのは反応行程プロファイルの標準自由エネルギー差 ΔF^\ddagger と関連があり、反応物と活性錯体とは原子核の位置は同じではない。フランク・コンドン (Franck-Condon) 原理には従わないわけである。それにもかかわらず $\log K$ と Z とかほぼ直線性を示すのは活性錯体と光学的励起状態との構造は類似性を示すことは明かであろう。さらに分光学的測定技術上溶媒の Z 値が求めにくい場合が多い。後述するように中性分子の溶解度をもとにした「内部圧」 δ による溶媒極性の表示は 37 種に及ぶが現在知られている Z 値は 13 種にすぎない。いずれにしても Z 値は第一近似としては注目すべき尺度である。

④ その他の尺度

Winstein の Y 値, Kosower Z 値の他溶媒極性のランキングを示す尺度がいくつか提案されている。テトラアルキル錫化合物のソルボリスによる X 値³⁰⁾、シクロペンタジェンとアクリル酸メチルのジールス・アルダー (Diels-Alder) 付加反応における生成物の endo/exo 形の分布より出せる Ω 値³¹⁾、 S 値³²⁾、 E_T 値³³⁾、 δ 値³⁴⁾ など報告されている。これらの値は平行関係にあることが示されているので下に表で示そう。

(表 6) 溶媒極性パラメーター (25°)

溶 媒	δ	Y	Ω	Z	S	$E_{T_{20}}$
水	23.4	3.493		94.6	0.1540	
エチレングリコール	14.5			85.1	0.0679	51.1
メタノール	14.45	-1.090	0.830	83.6	0.0499	50.8
エタノール	12.9	-2.033	0.749	79.6	0	46.9
ニトロメタン	12.6		0.688		-0.134	
1-プロパノール	12.0			78.3	-0.0158	45.6
アセトニトリル	11.8		0.703	71.3	-0.1039	41.4
メチレンヨウ化物	11.8				-0.043	
2-プロパノール	11.5	-2.73		76.3	-0.0413	40.4
1-ブタノール	10.7			77.7	-0.0240	45.6
メチレン臭化物	10.7				-0.095	
プロモホルム	10.6				-0.042	
ピリジン	10.6		0.595	64.0	-0.1970	37.3
t-ブチルアルコール	10.5	=3.26		71.3	-0.1047	37.4
ニトロベンゼン	10.4				-0.218	
アセトフェノン	10.4					
二硫化炭素	10.0				-0.240	
1,2-ジクロロエタン	9.91				-0.151	
メチルヨウ化物	9.9		0.604		-0.170	
メチレン塩化物	9.88			64.2	-0.1890	37.3
ジオキサン	9.73				-0.179	34.2
アセトン	9.66			65.7	-0.1748	37.9
クロルベンゼン	9.50		0.616		-0.182	35.0
テトラヒドロフラン	9.32					35.1
テトラクロルエチレン	9.3				-0.263	
クロロホルム	9.24			63.2	-0.200	36.1
ベンゼン	9.15				-0.215	33.2
酢酸エチル	9.04				-0.210	35.4
トルエン	8.91				-0.237	33.0
メシチレン	8.8				-0.217	
四塩化炭素	8.58				-0.245	
シクロヘキサン	8.18				-0.324	
エチルエーテル	7.74				-0.277	
ヘプタン	7.42				-0.337	
ヘキサン	7.24				-0.337	
イソプロピルエーテル	7.14				-0.229	
イソオクタン	6.85			60.1		
(気 相)	0				-0.556	

これらの間の関係式は、 (r は相関係数)

$$\begin{aligned}
 Y &= -8.75 + 0.524\delta & r &= 0.9998 \\
 \Omega &= 0.133 + 0.471\delta & r &= 0.952 \\
 Z &= 32.3 + 3.60\delta & r &= 0.912 \\
 S &= -0.624 + 0.046\delta & r &= 0.919 \\
 E_{T_{20}} &= 5.98 + 3.13\delta & r &= 0.948
 \end{aligned}$$

δ はヒルデブランド (Hildebrand) の内部圧³⁵⁾で溶液中の活量係数と関係のある量である。

以上溶媒極性の尺度は一応示されたわけであるが、複雑な有機化学反応を取扱うにはまだ満足すべきではない。水酸溶媒のアニオンに対する水素結合の問題、芳香族化合物溶媒の分極率の問題、ニトロメタンのような極性の大きい ($\epsilon=39$) 溶媒がイオン溶解力の小さいのは分子構造によるもので、もっと一般化して言えば立体化学の問題ともなるであろう。いずれにしても「直線自由エネルギー関係」をもとにする溶媒溶質相互作用が出発

点となると思われる。液体論の発展がさらに望まれるわけである。

3. あ と が き

溶媒効果については、立体化学との関係、ラジカル反応の溶媒効果、溶媒効果のない反応など、なお多数の問題が残されているがこれらについては総報³⁶⁾にゆずることとする。1925年頃完成された量子力学を遷移状態理論に適用したアイリング (Eyring) の名著「The Theory of Rate Processes (1941)」を見ると、最近の目覚ましい発展がすべてこの線にそって行われていることは驚くべきことである。新しい測定技術の発展により研究のスピードアップ化は著しいものがあり実験データの蓄積も膨大なものになってきた。研究の深さも前とは比べものにならない位であるという。溶媒効果についてももっと詳細な理論がうち立てることであろう。反応の行われる環境、溶媒、温度、圧力、触媒などについてもっと理解されるようになることと思われる。環境の重要性は人間社会と同じく反応について言えることである。最後に調査研究の便を与えられた浅田教授を始め化学教室の方々に深く感謝致します。

文 献

- 1) L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1940 p. 184
- 2) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, 1953, p. 350
- 3) J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed. McGraw-Hill, 1962 p. 104
- 4) E. S. Gould, *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, Holt, Rinhart 1959, p. 253
- 5) 文献 1) p. 322
- 6) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring: *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941, p. 153
- 7) E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948) S. Winstein, E. Grunwald, H. W. Jones, *ibid.*, **73**, 2700 (1951)
- 8) E. M. Kosower, *ibid*, **80**, 3253 (1958) それ以後の論文
- 9) A. Wasserman, *Monatsh.*, **83**, 543 (1952)
- 10) R. C. Petersen, J. H. Markgraf, S. D. Ross, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** 3819 (1961)
- 11) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd ed. Reinhold, 1950
G. Scatchard, *Chem. Revs.*, **8** 321 (1931)
- 12) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351i (1934)
- 13) H. G. Grimm, H. Ruff, H. Wolff, *Z. physik. Chem.*, **B13**, 301 (1931)
- E. Tommila, P. Kauranen, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1152 (1954)
- K. B. Wiberg, *Physical Organic Chemistry*, John Wiley, 1964, p. 380
- 14) H. C. Raine, C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 9 1378.
- 15) E. Tommila, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 622 (1959)
- 16) E. Bergmann, M. Polanyi, A. Szábo, *Z. physik. Chem.*, **B20**, 161 (1933); E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1571
R. D. Heyding, C. A. Winkler, *Can. J. Chem.*, **29**, 790 (1951).
- 17) M. Born, *Z. physik*, **1**, 45 (1920)
- 18) J. W. Hackett, H. C. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4962 (1950)
- 19) E. S. Amis, V. K. La Mer, *ibid*, **61**, 905 (1939)
C. V. King, J. J. Joseph, *ibid* **66**, 767 (1944)
- 20) A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, John Wiley 1961. 2nd ed. p. 144.
- 21) E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 846 (1948)
- 22) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 3253 (1958)
E. M. Kosower. *ibid*. **80**, 3261 (1958)
E. M. Kosower, *ibid*. **80**, 3267 (1958)
- 23) E. M. Kosower, *ibid*. **77**, 3883 (1955)
E. M. Kosower, *ibid*. **82**, 2191 (1960)
E. M. Kosower, *ibid*. **82**, 2195 (1960)
- 24) W. L. Dilling, *J. Org. Chem.*, **34** (4) 1045 (1966)
- 25) E. R. Swart, L. J. Roux, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 406
- 26) E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3270 (1958)
- 27) S. Winstein, G. C. Robinson, *ibid.*, **80**, 169 (1958)
- 28) W. G. Young, S. Winstein, H. L. Goering, *ibid.*, **73** 1958 (1951)
- 29) J. Franck, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, 536 (1925)
E. U. Condon, P. M. Morse, *Quantum Mechanics*, McGraw-Hill 1929, p. 164
- 30) M. Gielen, et al., *J. Organometal. Chem.*, **1**, 173 (1963)
- 31) J. A. Berson, Z. Hamlet, W. A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** 297 (1962)
- 32) S. Brownstsin, *Can. J. Chem.*, **38**, 1590 (1960)
- 33) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann*, **661**, 1 (1963)

- 34) H. F. Herbrandson, F. R. Neufeld, *J. Org. Chem.*, **31** (4), 1140 (1966)
- 35) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular Solubilities*, Prentice Hall 1962.
J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubilities of Nonelectrolytes*, 3rd ed. Reinhold, 1950
A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2nd ed. John Wiley, 1961, p. 131
- 36) 戸倉仁一郎, *工化*, **69**(5) 862 (1966)
C. Recharadt, *Angew. Chem., Intern., Ed.*, **4**, 29 (1965)
E. T. Austin, H. F. Austin, *Chem. Eng.*, **1**, 91 (1964)
戸倉仁一郎, 理論有機化学, 化学増刊 14, 化学同人, 1964, p. 87