

ビニル化合物のエネルギー準位と電極における反応性

Energy Levels and Reactivities at Electrode of Vinyl Compounds

浅原 照三・妹尾 学・土屋 満

Teruzo ASAHARA, Manabu SENŌ and Mitsuru TSUCHIYA

1. 緒 言

有機化合物の電極反応によって、フリーラジカル、カルボニウムイオン、あるいはカルバニオンが生成し、その生成主反応は電極電位によって規定され、その生成速度は電流密度によって規制される。有機合成の目的に電極反応を利用する企ては、コルベ反応を代表として数多く試みられたが¹⁾、近年オレフィンの電解還元二量化反応²⁾³⁾、電極反応開始による重合反応⁴⁾が積極的に試みられ、実用的にも関心をもたれている⁵⁾。オレフィンの電解還元による二量体の収率は、ビニル基につく置換基により大きく影響されるが、これは置換基の電子効果によって説明されるものであろう。この立場から多くのビニル化合物について単純分子軌道法による π 電子エネルギーを計算し、電子親和力、 π 結合次数を求めて、これらビニル化合物の電極における反応性を検討した。

2. ビニル化合物のエネルギー準位

対象としたビニル化合物は表2に示すようなもので、各ビニル化合物のエネルギー準位を単純な Hückel 分子軌道法によって計算した*。計算に使用した各種パラメータを表1に示す。結果を最高被占軌道エネルギー

$$E_{ho} = \alpha + \chi_{ho}\beta$$

および最低空軌道エネルギー

$$E_{lv} = \alpha + \chi_{lv}\beta$$

および π 結合次数で表わし、表2に示した。

表1 Hückel LCAO MO のパラメータ

クーロン積分 $\alpha_X = \alpha_C + h\beta$
 共鳴積分 $\beta_{XY} = k_{XY}\beta$
 X と結合する C のクーロン積分 $\alpha = \delta h\beta$

X	h	δh	k_{XC}	k_{XN}
C (エチレン)	0.0	0.0	1.1	
C (芳香核)	0.0	0.0	1.2	
-N≡	0.5	0.05	1.05	1.10
-N<	1.0	0.05	0.8	
-N≡	0.666	0.067	2.0	
=C-(C≡N)	0.0	0.0	0.888	
O=	1.0	0.1	1.0	
-O-	1.0	0.1	1.0	

計算の妥当性を検討するために、最低遷移エネルギーと、電子スペクトルの長波長側吸収極大の位置**とを比較し、結果を表3に示した。長波長に吸収を示すものほど最低遷移エネルギーは小さく、ほぼ予期した結果が得られる。

表3 電子スペクトルと最低遷移エネルギー

ビニル化合物	最低遷移エネルギー (計算値) β 単位	吸収最大波長 (測定値) m μ	吸収係数
CH ₂ =CHCN	1.9423	196	1.7×10 ⁴
CH ₂ =C(CH ₃)CN	1.8747	195.5	4.6×10 ⁶
CH ₃ CH=CHCN	1.8627	206.5	3.7×10 ⁵
CH ₂ =CHCOOC ₂ H ₅	1.5267	196.5	9.4×10 ⁴
C ₆ H ₅ CH=CHCN	1.4655	275	—

表2 ビニル化合物の π 電子エネルギー準位と炭素炭素二重結合次数および電解還元二量化収率

番号	ビニル化合物	χ_{ho}	$-\chi_{lv}$	π 結合次数	収率 ²⁾ , %	電極電位 ²⁾ , vsSCE
1	CH ₂ =CHCN	1.0580	0.8843	0.9585	75~100	1.81~1.91
2	CH ₂ =C(CH ₃)CN	1.0074	0.8673	0.9423	75	2.01~2.05
3	(CH ₃) ₂ C=CHCN	0.9596	0.8378	0.9224	87~93	2.08~2.11
4	CH ₃ CH=CHCN	1.0041	0.8586	0.9396	87	2.08~2.11
5	C ₂ H ₅ CH=CHCN	1.0580	0.8843	0.9585	58	1.97~2.20
6	CH ₂ =CHCOOC ₂ H ₅	1.0000	0.5267	0.8949	74~87	1.85
7	(CH ₃) ₂ C=CHCOOC ₂ H ₅	0.9913	0.5059	0.8548	66	2.10~2.18
8	C ₂ H ₅ OCH=CHCOOC ₂ H ₅	0.6093	0.7380	0.7244	57	2.22
9	trans CHCOOCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ CH ₃	1.0000	0.2057	0.8226	80	1.22
10	CH ₃ CH=C(COOC ₂ H ₅) ₂	1.0000	0.3933	0.7883	90	1.41~1.68
11	C ₆ H ₅ CH=CHCOOC ₂ H ₅	0.8120	0.4086	0.8071	28	1.57~1.61
12	C ₆ H ₅ CH=CHCN	0.7896	0.6759	0.8889	60	1.42~1.60
13	C ₆ H ₅ CH=C(COOC ₂ H ₅) ₂	0.8411	0.2994	0.7186	45	1.38~1.47

* 計算は東京大学計算センターの大型電子計算機を用いて行なった。御助力いただいた理学部化学教室黒田晴雄氏に感謝する。

** 水を溶媒とし、島津自記分光光度計 MPS-50 により測定した。

研 究 速 報

3. 電極における反応性

表 2 に示したビニル化合物について Baizer ら²⁾ は水銀を陰極として電解還元二量化反応を行なっている。支持塩として tetraalkylammonium *p*-toluenesulfonate (McKee 塩), 溶媒として水を主として, ジメチルホルムアミド, アセトニトリルなどを共溶媒として用いた。この実験による電解電位と水添二量体の収率を表 2 に示す。水添二量体の収率は, モノマーが二電子還元をうけるとして所要電気量から算出されたもので, モノマー/水組成比, モノマー濃度, 支持塩濃度に依存するが³⁾, これらの条件をほぼ一定に保った場合, 得られた結果を相互に比較することができると考えられる。また反応時の電解電位はポーラログラフの半波電位と正確には一致せず, それより多少高く保たれるが, 電極における主電子移行反応を円滑に推進するために必要な電位であり, モノマーの電子親和力に強く依存する量と考えられる。図 1, 図 2, 図 3 にこれらの間の関係を示した。

4. 考 察

以上示したように, 最低空軌道エネルギーと電極電位, 二量体収率, および π 結合次数と二量体収率との間に, 二, 三の例外があるけれども, ほぼ直線的な関係が認められる。

最低空軌道エネルギーの符号を変えたものが電子親和力 A であり, 電解電位はほぼポーラログラフの半波電位 $E_{1/2}$ に相当するので, よく知られた関係⁶⁾

$$E_{1/2} = A + C = -\chi_{1s}\beta - \alpha + C$$

が, ニトリルを除いて成り立つことを, 図 1 は示している。直線のこう配から β (ベンゼンの C-C 共鳴積分) として -1.94 eV が得られる*。ニトリルについてこの関係が成立しない理由は明らかでないが, 溶媒とエネルギー C あるいはエントロピー項の寄与が無視できないことが一つの理由と考えられる。

電解還元二量体の収率は, 最低空軌道エネルギーが低いほど (または電子親和力の大きいほど), 一般に大きくなる。このことは電極における電荷移行で生成するアニオンラジカルの安定性が, 二量化反応を支配していることを示している。収率はまた π 結合次数が大きいほど, 小さくなる傾向を示す。このことも二量化反応が π 結合の開裂を含むことから期待されることである。

(1966 年 12 月 6 日受理)

* この値はアクリロニトリルのイオン化ポテンシャルの質量分析計による実測値 11.1 eV と計算値 ($\alpha_C = 4.1\beta$ とおく) 5.16β との比較から得られる $\beta = -2.15$ eV とはほぼ一致する。

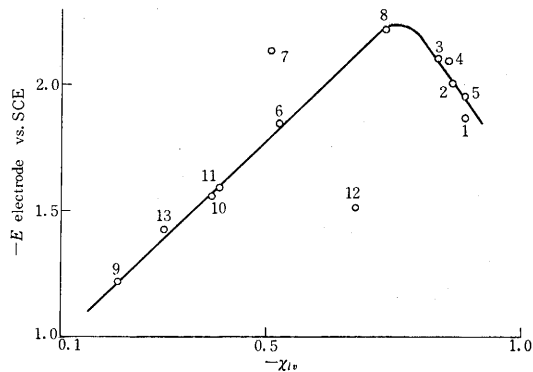


図 1 電解電位と最低空軌道エネルギーとの関係

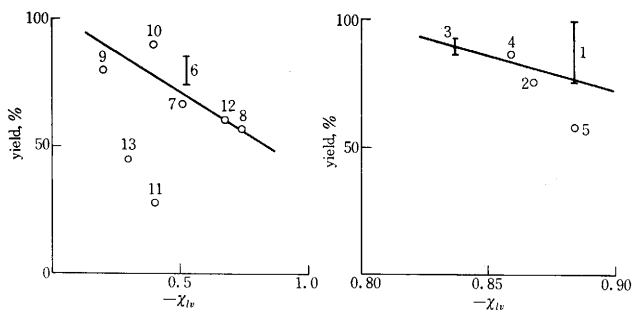


図 2 還元二量体収率と最低空軌道エネルギーとの関係

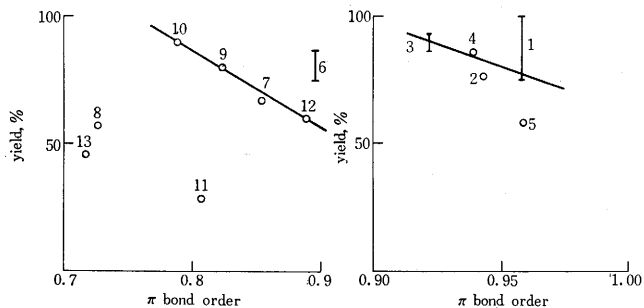


図 3 炭素-炭素二重結合次数と還元二量体収率との関係

文 献

- 1) M. J. Allen, "Organic Electrode Processes", Reinhold Publ. Co., New York (1958).
- 2) M. M. Baizer et al, J. Electrochem. Soc., **111**, 215, 223 226 (1964); J. Org. Chem., **29**, 1670 (1964); **30**, 1645, 1348, 1351, 1357 (1965).
- 3) 浅原, 早野, 妹尾, 新井, 化工, 投稿中
- 4) B. L. Hunt et al, J. Polymer Sci., **62**, 359 (1962); **A 2**, 865(1965); **3 A**, 4191 (1965); 浅原, 早野, 妹尾, 新井, 第 15 回高分子討論会, 大阪 (1966).
- 5) Chem. & Eng. News, July 26, p. 42 (1965).
- 6) A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 173 (1961).