

# 電気陰性度の諸問題

山 辺 茂

## 1. 序 論

Pauling は熱化学的数値をもとにして原子の電気陰性度 (electronegativity) を定め、分子において原子がそれぞれ自分の方へ電子を引つける力 (power) の尺度とした。電気陰性度は隔離された原子についてではなく、分子中の原子に割当てられた量であるため、これをもとめることが一般に難しい。原子 (隔離された) と電子との反応ならば電極ポテンシアル<sup>\*</sup>、イオン化ポテンシアル<sup>\*\*</sup>、電子親和力<sup>\*\*\*</sup>などが、それぞれの反応において原子の電子を引つける力をあらわす。電気陰性度はこれらの量といろいろの点で関係しているけれども、分子における化学結合に関する物理量でなければならない。“フッ素はあらゆる元素のなかでもっとも電氣的に陰性である”<sup>\*</sup> ということは、 $X-F$  なる化学結合 (ただし  $X$  はフッ素以外の元素) において結合電子密度はフッ素原子の部分に大きく、したがって構造式としては  $X-F^+$  や  $X-F$  より  $X^+-F^-$  がもっとも適当であることをあらわしている。このように化学結合の状態から電気陰性度のスケールは定められるので、実験的方法によるにせよ理論的方法によるにせよ、分子の完全な電子分布図をつくることが必要な理である。しかしかんたんな分子ならとに角、こみいった分子についてこのような電子分布図をつくることはきわめて難しい問題である。それにもかかわらず、多くの研究者によって

---

\* electrode potential, 電極とこれに接する電解質溶液との間に生ずる電位差によるエネルギーで、 $A=A^+(\text{sol})+e^-$  なる反応に対応する。

\*\* ionization potential, 基底状態の原子から、1つの電子を無限遠にひきはなすに必要なエネルギーで、 $A=A^+(\text{gas})+e^-$  なる反応に対応する。

\*\*\* electron affinity, 真空中で無限遠にはなれていた原子と電子が結合して負イオンとなるときの放出されるエネルギーで、 $A+e^-=A^-$  なる反応に対応する。

電気陰性度をもとめる方法がいろいろ考案され、すでに50以上の元素についてその値がもとめられている。

さらに原子価論の進歩によって1種の元素にただ1種の値をきめるだけでは不十分なことが明らかにされた。分子中の原子はそれぞれ原子価状態 (valence state) により結合に用いられる軌道もちがうので陰性度にも差がでてくる (一般にs軌道の方がp軌道よりも陰性度が大きい)。したがって個々の原子軌道について電気陰性度の値を考えなければならない。いまABなる2原子分子 (A, Bはともに1価) についてその波動関数 $\Psi$ は、

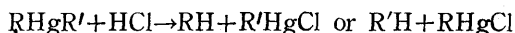
$$\Psi = \tau_1 \psi(A^+B^-) + \tau_2 \psi(A-B) + \tau_3 \psi(A^-B^+) \quad (1)$$

であらわされる。もし $\tau_1 > \tau_3$ ならば (これは分子のエネルギーを極小にする条件によってきまる)、マイナス荷電がBに行きしたがってBの電気陰性度の方がAより大きいことになる。 $\phi_A$  および  $\phi_B$  がそれぞれ原子AおよびBの結合軌道であるとき、軌道  $\phi_B$  が  $\phi_A$  より電氣的により陰性であり、したがってより多くの結合電子の分け前にあずかることになる。

このようにして原子の電気陰性度の問題は Pauling, Mulliken, Moffitt, Gordy らによっていろいろの角度からとり上げられた。これら各スケールの比較から Pritchard および Skinner は多くの元素について、もっとも適当と考えられる値 (Best Value) を選定している。

さて2原子分子より、もっと複雑な多原子分子や原子団についてはどのような取扱われるであろうか。例えばメチル基の陰性度は1個のC原子と3個のH原子の値の代数和としてよいのであろうか。またフェニルのC原子とエチルのC原子とは同じ陰性度の値をとるであろうか。これらの間に答えるには原子団の陰性度すなわち基電気陰性度 (group electronegativity) をもとめることが必要になってくる。

いま、



なる反応を考えてみよう。この反応はRとR' (いずれもアルキル基) の相対的な電気陰性度の差によってRHができたり R'Hができたりする (例えばRの方

がR'より陰性ならばRHができる)。このように有機反応を用いて基の陰性度をもとめることは、Kharasch <sup>(10)(11)</sup> らにより詳しく究研され第1表の順がえられている(ただし定性的なスケールである)。

第1表 基の電気陰性度の相対的序列

---

1. Cyanide	12. <i>o,o'</i> -Dichlorophenyl
2. $\alpha$ -Thienyl	13. Methyl
3. <i>p</i> -Anisyl	14. Ethyl
4. <i>o</i> -Anisyl	15. $\alpha$ -Propyl
5. $\alpha$ -Naphthyl	16. $\left\{ \begin{array}{l} n\text{-Butyl} \\ n\text{-Hexyl} \end{array} \right.$
6. <i>o</i> -Tolyl	17. <i>n</i> -Heptyl
7. <i>p</i> -Tolyl	18. Bensyl
8. Phenyl	19. $\left\{ \begin{array}{l} \textit{tert}\text{-Butyl} \\ \text{Neopentyl} \end{array} \right.$
9. $\left\{ \begin{array}{l} m\text{-Fluorophenyl} \\ p\text{-Chlorophenyl} \\ p\text{-Bromophenyl} \end{array} \right.$	20. Diphenylmethyl
10. <i>o</i> -Chlorophenyl	21. Triphenylmethyl
11. <i>m</i> -Chlorophenyl	

---

基電気陰性度を定量的なスケールに乗せるには、原子の陰性度をもとめたのと同じ方法がとらなければならない。しかし例えば Pauling の方法を基の陰性度の算定に用いようとしても、多原子分子における結合の解離エネルギーについてのデータが乏しい。また基のイオン化ポテンシャルと電子親和力がわかれば Mulliken の方法によって基の陰性度がもとめられるが、これらの数値が実験的にあまりもとめられていないことが大きな障害になっている。

最近になって基電気陰性度をもとめる新しい試みがいくつか発表せられた。

第1は  $X-A=B$  または  $X-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{C}}-H$  なる分子 (Xは原子団) の  $A=B$  振動数または  $C-H$  振動数が, Xの電気陰性度と比例的関係にあることから陰性度のスケールをもとめる方法で、ラマンスペクトルと赤外吸収スペクトルを用いる。第2は核磁気共鳴スペクトルによる方法で、Dailey および Shoolery によってかなり多くの原子団の陰性度をもとめられている。第3は Gordy の方法を理論的に

拡張した Wilmshurst の方法で、これはそれぞれの原子団について実測値を必要としない便利さがある。これらの方法によってもとめられた原子団のスケールは互に十分な一致をしていないけれども、すくなくとも同一スケール内での比較は妥当性があり、かついずれも定量的な基礎の上に立って定められているところに強味がある。

さいごに電気陰性度の応用を考えてみよう。陰性度は分子における結合のイオン性・双極子モーメント・解離定数・吸収スペクトル・反応速度など多くの性質に直接あるいは間接に影響をおよぼす。したがって逆に、陰性度の知識はこれらの性質の予知や数値の解釈にきわめて有用である。最近、生体作用物質とよばれる 1 群の化合物の作用が、分子の物理化学的特性と結びつけられて考察されるようになってきた。たとえばサルファ剤の抗菌活性は、酸としての解離定数および吸収スペクトル定数と一定の関係にあることが知られている。そこでサルファ剤の作用団の基電気陰性度と抗菌活性との関係をしらべてみることは、多くの点から興味がある。本論文は電気陰性度のいろいろのスケールについて、理論的および実験的知見を紹介するとともに、生体作用物質における作用団の陰性度と作用との関係について筆者の見解をのべるものである。

## 2. 原子の電気陰性度<sup>(1)</sup>

### A. Pauling のスケール<sup>(2)</sup>

原子 A および B よりなる 2 原子分子, AB における結合エネルギーを  $D(A-B)$  とすれば、これは一般に 2 原子分子,  $A_2$  および  $B_2$  の結合エネルギーの相加平均 (または相乗平均) より大きい。Pauling はその差

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)] \quad (2)$$

が A と B の電気陰性度のちがいの大なるほど著しいと考え、

$$|x_A - x_B| = 0.208 \sqrt{\Delta} \quad (3)$$

なる式によって陰性度を定義した (エネルギーの単位は Kcal/mole at 25°C)。

ここで  $|x_A - x_B|$  が A と B の電気陰性度の差をあらわす。この方法によってアルカリ金属のヨウ化物および HCl, HBr, HI については満足な値がえられたが、アルカリ金属のフッ化物と塩化物では一致が良好ではない\*。

そこで  $MX_n$  (X は 1 価原子) または  $MR_n$  (R は 1 価の基) のような多原子分子を用いる方法がとられた。M—X または M—R の平均結合エネルギーを  $\bar{E}(M-X)$  または  $\bar{E}(M-R)$  とし、その値を  $MX_n$  または  $MR_n$  の結合エネルギーの  $1/n$  と考える。したがって  $\Delta$  は、

$$\Delta = \bar{E}(M-X) - \frac{1}{2} [\bar{E}(M-M) + D(X-X)] \quad (4a)$$

$$\Delta = \bar{E}(M-R) - \frac{1}{2} [\bar{E}(M-M) + D(R-R)] \quad (4b)$$

で与えられる。このようにして 14 の元素について電気陰性度の差がもとめられたので、Pauling はスケールの基準として  $x_H = 2.1$  と定め他の元素の値をもとめた (第 2 表参照)。なお最近 Huggins<sup>(3)</sup> は新しい熱化学値をつかって Pauling スケールの改訂を行っている。しかし著しい差異はなく、とくに目立つのは Sb の  $1.8 \rightarrow 2.05$ , Ge と Sn の  $1.7 \rightarrow 1.9$  である。

なお多くの元素について  $\bar{E}(M-M)$  なる量が実験的にえられてないので、これまでのべた 14 元素以外の元素については  $MX_n$  なる分子の  $Q_f$  を用い、

$$\Delta = \frac{1}{n} Q_f \quad (5)$$

によって  $\Delta$  が計算されている。ここに  $Q_f$  は分子  $MX_n$  をその成分元素 (標準状態) からつくるときの生成熱 ( $-\Delta H_f^\circ$ ) である。この  $Q_f$  についてはしばしば固体の値が用いられているが、これは標準状態の値とは明らかに異なるものであり、ここらあたりに Pauling スケールの精度の限界が由来すると考えられる。

#### B. Mulliken のスケール<sup>(4)</sup>

結合 A—B において、原子 A の結合軌道 (bonding orbital) を  $\phi_A$  とし B のを

\* 電気陰性度のスケールは自己無撞着でなければならない。たとえば  $x_H - x_{Li} = 1.1$ ,  $x_I - x_H = 0.3$  から  $x_I - x_{Li} = 1.4$  が期待される。ところで LiI についての  $0.208/\Delta$  は 1.43 であるからよく一致している。これに反して、 $x_F - x_H = 1.9$  であるから  $x_F - x_{Li} = 3.0$  が期待されるのに、LiF についての  $0.208/\Delta$  は 2.12 で一致は良好でない。

$\phi_B$  としよう。もし  $\phi_A$  と  $\phi_B$  の陰性度がひとしいならば、式(1)の係数  $\tau_1$  と  $\tau_3$  はひとしくなる。しかし実際の結合においてはエネルギー積分、

$$\int \Psi H \bar{\Psi} d\tau \quad (H \text{ は Hamilton 演算子}) \quad (6)$$

が最小になるよう係数は定められる。<sup>(5)</sup> Moffitt によればエネルギーを最小にするとき  $\tau_1 = \tau_3$  になるのは、

$$\in(\phi_A) - \frac{1}{2}J(\phi_A; \phi_A) = \in(\phi_B) - \frac{1}{2}J(\phi_B; \phi_B) \quad (7)$$

なるときに限られる。上式の  $\in(\phi_A)$  は  $\phi_A$  の Hartree-Fock エネルギーで、 $J(\phi_A; \phi_A)$  はクーロン積分である。 $\in(\phi_A)$  は  $I_A$  にほぼ等しく、また  $\in(\phi_A) - \frac{1}{2}J(\phi_A; \phi_A)$  は  $E_A$  にほぼ等しいから、

$$\frac{I_A + E_A}{2} = \frac{I_B + E_B}{2} \quad (8)$$

が成立つ。この式が  $\phi_A$  および  $\phi_B$  の陰性度のひとしいことと対応しているのであって、Mulliken は

$$x_M(A) = (I_A + E_A)/2 \quad (9)$$

なる量をもって原子Aの電気陰性度のスケールとした。 $I_A$  は原子Aのイオン化ポテンシャルで、 $E_A$  は電子親和力であるがいずれも結合状態における値である。

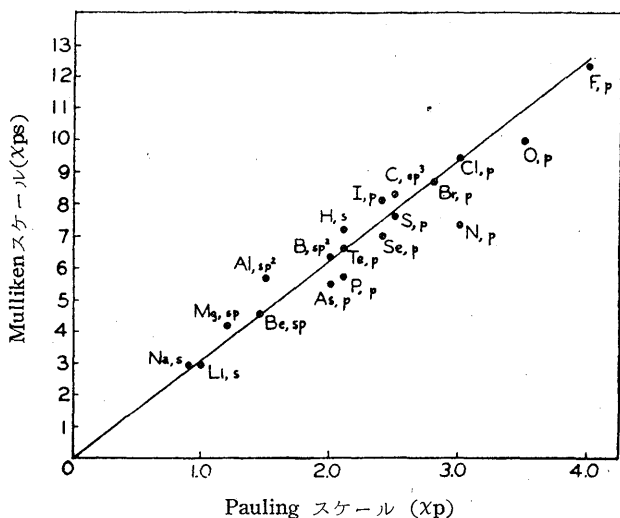
Mulliken はそのスケール( $x_M$ )が、

$$\frac{x_M(A) - x_M(B)}{2.78} = |x_A - x_B|_P \quad (10)$$

なる式によって Pauling のスケールと連絡することを明らかにした。さらに Pritchard および Skinner は

$$x_{PS} = x_M/3.15 \quad (11)$$

なるスケールが Pauling スケールと、きわめてよく一致することをみつけた。たしかに両スケールの比例関係は第1図にみられるように良いが、N原子やO原子などに直線性からのズレがいちじるしい。これにたいする説明としては例えばN原子が3価の結合をするとき、純粋なp軌道だけが用いられるのではなく、s軌道性が加わった陰性度の大きい混成軌道が用いられているので、p軌道だけについての Mulliken スケールとの比較は無理だというのである。



第1図 Pauling スケール と Mulliken スケールの比較

Mulliken のスケールでは元素の陰性度の値がそれぞれの結合条件すなわち原子価状態について定められているが、一般に混成軌道においては s 軌道性の大きいほど陰性度は大きい。例えば C 原子では、

$$sp > sp^2 > sp^3$$

の順となる。したがってアチレンの C 原子 (sp) がもっとも陰性で、ついでエチレンおよびベンゼンの C 原子 (sp<sup>2</sup>)、もっとも陰性の小なるものがメタンの C 原子 (sp<sup>3</sup>) ということになる。これらの炭化水素において、C 原子が電氣的に陰性なほど酸性的に反応するわけでこれは多くの実験事実とよく一致する。

### C. Gordy のスケール<sup>(6)</sup>

Gordy はいろいろのスケールを提案しているが重要なものが2つある。1つは理論的なもので、

$$x = 0.31 \left( \frac{n+1}{r} \right) + 0.50 \quad (12)$$

によって原子の陰性度  $x$  が定義される。 $n$  は価電子数、 $r$  は1重共有結合半径 (単位A) である。この式が基礎とするところは、原子の電気陰性度を共有結

合の境界におけるポテンシャルに等しいとおく点である。このポテンシャルは  $Ze^*/r$  であらわされるが、 $Z^*$  は原子核中心から  $r$  なるところにおいて原子価殻におよぼす有効原子核荷電である。1 個の価電子が他電子から 0.5 の screening を受けるとすれば、

$$Z^* = n - 0.5(n-1) = 0.5(n+1) \quad (13)$$

となって式(12)が導かれる。この方法によって計算せられた陰性度の値は Pauling のスケールとよく一致している (第2表参照)。

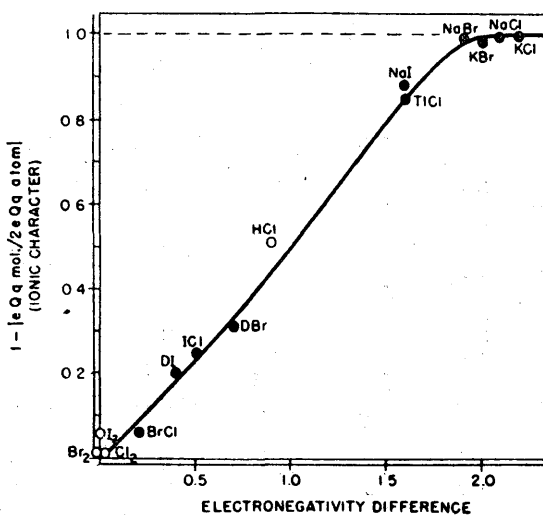
第2の方法は Townes および Dailey の “nuclear quadrupole coupling” の研究をもとにしたものである。 $\frac{1}{2}$  より大きいスピンをもつ原子核は非球状対称の核荷電分布すなわち 4 重極能率 (quadrupole moment) をもっているで、分子における電子による電場がこれに作用すると coupling をおこし、マイクロ波領域 ( $\sim 25,000$  Mc/sec) の回転スペクトルの微細構造となって観測される。

この coupling constant は球対称電子および s 軌道の価電子についてゼロであるし、d 軌道の電子も殆んど影響をあたえない。もっとも強いのは p 電子で、したがって constant から結合の p 軌道性を知ることができる。例えば Cl 原子についてそれが遊離状態では  $-110$  Mc/sec,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  では  $-83$  Mc/sec,  $\text{NaCl}$  ではゼロである。そこで  $\text{NaCl}$  分子では  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  となって荷電分布が完全な球対称をとり、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  では C-Cl 結合がイオン性を帯びること ( $\text{C}^+-\text{Cl}^-$ )、および結合軌道が s 性格をとることが考えられる。Gordy は unbalanced p-electrons の数を Up とするとき、

$$1 - \text{Up} = \frac{|x_A - x_B|}{2} \quad (14)$$

なる関係が成立つことを明らかにした。ここに  $x$  は Pauling スケールである (第2図)。





第2図  $(1-U_p)$ と  $|\chi_A - \chi_B|$ との直線性

#### D. 各種のスケールの比較

これまでのべた元素(原子)の電気陰性度の各種のスケールをまとめて第2表にしめした。Mulliken スケールでは結合に用いられる原子, 軌道または混成軌道が指定されている。これら各スケールによる値をみると大体よく一致していることがわかる。Pritchard および Skinner<sup>(1)</sup> はいろいろの条件を考へにいて、もっとも適当だと信ぜられる値(または領域)を提案した。表の Best Value がそれである。

第2表 電気陰性度 (原子) の比較と Best Value

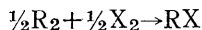
原 子	熱化学値より		力の定数 より*	式(12)より	Mulliken スケール	"Best" Value
	Pauling	Haissinsky	Gordy(i)	Gordy(ii)	$x_{ps}$	
Ag.....	—	1.8	1.9	0.91	1.36 <i>s</i>	1.7
Al.....	1.5		1.5	1.48	1.81 <i>sp</i> <sup>2</sup>	1.5
As.....	2.0		2.0	2.04	1.75 <i>p</i>	2.0
Au (I).....	—	2.3	3.1	0.92	[1.78 <i>s</i> ]	2.1
B.....	2.0		1.9	1.91	2.01 <i>sp</i> <sup>2</sup>	1.8—2.0
Ba.....	0.9	0.85	0.9	0.93	—	0.9
Be.....	1.5		1.45	1.38	1.46 <i>sp</i>	1.4—1.5
Bi.....	—	1.8	1.8	1.83	—	1.8
Br.....	2.8		2.75	2.68	2.76 <i>p</i>	2.8
C.....	2.5		2.55	2.52	2.63 <i>sp</i> <sup>3</sup>	2.5—2.6
Ca.....	1.0		1.0	1.03	—	1.0
Cd.....	—	1.5	1.1	1.13	[1.4 <i>sp</i> ]	1.4
Cl.....	3.0		2.97	3.00	3.00 <i>p</i>	3.0
Co.....	—	1.7	—	—	—	—
Cs.....	0.7		0.75	0.78	—	0.7
Cu (I).....	—	1.8	2.2	0.96	1.36 <i>s</i>	1.7
F.....	4.0		3.95	3.94	3.91 <i>p</i>	3.9
Ga.....	—	1.6	1.4	1.48	1.95 <i>sp</i> <sup>2</sup>	1.6
Ge.....	1.7		1.7	1.77	—	1.8—1.9
H.....	2.1		2.13	2.17	2.28 <i>s</i>	2.1
Hg (II).....	—	1.9	1.0	1.12	1.94 <i>sp</i>	1.9
I.....	2.5	2.6	2.45	2.36	2.56 <i>p</i>	2.5
In.....	—	1.6	1.4	1.36	[1.80 <i>sp</i> <sup>2</sup> ]	1.5
Ir.....	—	2.1	—	—	—	—
K.....	0.8		0.80	0.82	0.80 <i>s</i>	0.8
Li.....	1.0		1.0	0.96	0.94 <i>s</i>	1.0
Mg.....	1.2		1.2	1.16	1.32 <i>sp</i>	1.2—1.3
N.....	3.0		3.0	3.01	2.33 <i>p</i>	3.0
Na.....	0.9		0.9	0.90	0.93 <i>s</i>	0.9
Ni.....	—	1.7	—	—	—	—
O.....	3.5		3.45	3.47	3.17 <i>p</i>	3.5
P.....	2.1		2.1	2.19	1.81 <i>p</i>	2.1
Pb (IV).....	—	1.8	1.5	1.56	—	1.8
Pd.....	—	2.0	—	—	—	—
Pt.....	—	2.1	—	—	—	—
Rb.....	0.8		0.78	0.79	—	0.8
Rh.....	—	2.1	—	—	—	—
Ru (III).....	—	2.05	—	—	—	—
S.....	2.5		2.53	2.58	2.41 <i>p</i>	2.5—2.6
Sb.....	1.8		1.8	1.82	[1.65 <i>p</i> ]	1.9
Sc.....	1.3		—	1.3	—	1.3
Se.....	2.4	2.3	2.4	2.35	2.23 <i>p</i>	2.4
Si.....	1.8		1.8	1.82	2.44 <i>sp</i> <sup>3</sup>	1.8—1.9
Sn (IV).....	1.7	1.8	1.7	1.61	—	1.8—1.9
Sr.....	1.0		1.0	0.98	—	1.0
Te.....	2.1		2.1	2.08	2.10 <i>p</i>	2.1—2.2
Ti.....	1.6		1.6	1.57	—	1.6
Tl (I).....	—	1.5	1.3	—	—	1.4
Y.....	1.3	1.2	—	—	—	1.3
Zn.....	—	1.5	1.2	1.21	1.49 <i>sp</i>	1.5
Zr.....	1.6	1.4	1.6	1.48	—	1.5

\* これをもとめる方法はここでは割愛した。

### 3. 基電気陰性度

#### A. Pauling法の応用

Rをアルキル基などの有機原子団, Xをハロゲンまたは水素原子とすると、



なる反応(気相)において放出されるエネルギーを $\Delta$  (Kcal/mole)とすると、一定のX(例えばCl)に対する各種RX化合物の $\Delta$ 値は第3表のようになる。

Cl原子にたいするRの電気陰性度差が大きいほど $\Delta$ は小さくなると考えられる

第3表  $\frac{1}{2}R_2 + \frac{1}{2}X_2 \rightarrow RX$ の $\Delta$ 値

R	X=F	Cl	Br	I	H
H .....	64.2	22.1	12.3	1.2	0
CH <sub>3</sub> CO.....	65.4	20.2	11.4	0.3	0.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO .....	—	18.0	7.5	-2.2	(0.3)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C .....	—	16.0	7.6	-3.3	4.4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH .....	—	14.9	6.3	-3.4	3.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	11.6	3.9	-5.0	5.2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ...	—	11.1	2.4	-6.8	4.8
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ...	—	9.8	2.0	-4.2	5.5
CH <sub>3</sub> .....	—	9.5	2.2	-7.0	7.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .....	48	8.8	(1.8)	(-7.4)	1.5
CN.....	—	5.2	-2.8	-8.2	5.6

から、 $\Delta$ 値の比較によってRの序列が定められる。Xを他のハロゲンにしたときも $\Delta$ 値の序列に異動がみとめられない(ただしH原子では異なる)。そこでアルキル基についてはCH<sub>3</sub>基の方がC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基より陰性であり、フェニル基はCH<sub>3</sub>基より陰性であるといえる。CN基がもっとも陰性度の大きいことも後述の諸例とよく一致している。

#### B. Mulliken 法の応用

原子団についての電子親和力のデータが乏しいのでこの方法の応用も限られている。滴下水銀電極法によって Oldham および Hush は還元電位をもって仮に電子親和力をあらわした。

それによると, allyl (2.1単位はeV) > benzyl (1.8) > methyl (1.1) > ethyl (0.9) > isopropyl (0.5) である。

これと Stevenson<sup>(12)</sup> および Lossing<sup>(13)</sup> によるイオン化ポテンシアルの値,\* methyl (10.1単位はeV) > ethyl (8.7) > allyl (8.16) > benzyl (7.73) > isopropyl (7.5) から、Mulliken の定義にしたがって電気陰性度をもとめると,

methyl > allyl > benzyl ~ ethyl > isopropyl

の順となる。

---

\* CH<sub>3</sub> 基のイオン化ポテンシアルの直接測定値としては Hipple, Stevenson による  $10.07 \pm 0.1 \text{ eV}$  があり, また間接測定値すなわち

$$A(R_1^+) \approx D(R_1-R_2) + I(R_1)$$

によって appearance potential,  $A$  を測定し結合エネルギー,  $D$  との差から  $I$  をもとめる方法によって  $9.96 \pm 0.05 \text{ eV}$  という値が McDowell-Warren によりえられている。Lossing らは free radical mass spectrometer を用い, ジメチル水銀の熱分解により生じた CH<sub>3</sub> のイオン化ポテンシアルを直接測定した。その値は  $9.95 \pm 0.03 \text{ eV}$  である。なお allyl iodide の  $766^\circ \text{C}$  による測定から allyl のポテンシアルを  $8.16 \pm 0.03 \text{ eV}$ , benzyl iodide の測定から benzyl のポテンシアルを  $7.73 \pm 0.08$  とした。

### C. 双極子モーメントとの関係

メタンおよびベンゼンのX置換体の双極子モーメント (単位, Debye) を第4表<sup>(14)</sup>に示す。モーメントは結合間隔に荷電量をかけたものであるから、結合

第4表 メタンおよびベンゼンのX置換体の双極子モーメント

CH <sub>3</sub> -X		CH <sub>3</sub> -X		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -X		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -X	
X	$\mu$	X	$\mu$	X	$\mu$	X	$\mu$
CN	3.94	OCH <sub>3</sub>	1.31	CN	4.37	OCH <sub>3</sub>	1.16
NO <sub>2</sub>	3.54	H	0	NO <sub>2</sub>	4.24	H	0
Cl	1.87	CH <sub>3</sub>	0	Cl	1.56	CH <sub>3</sub>	-0.4
F	1.81			Br	1.53		
Br	1.80			F	1.45		
I	1.64			I	1.30		

のイオン性が高いほど大きいものと一応考えられよう。すでに1933年 Malone<sup>(15)</sup>はA—B結合のモーメント $\mu$ は、 $x_A - x_B$  (Pauling スケール) に比例することをみとめた。これはハロゲン化水素ではよく成立し、Pauling は $\mu$ の値から結合のイオン性をHF=60%, HCl=17%, HBr=11%, HI=5%と算定した\*。

しかし Malone の比例関係も KCl, KBr などでは大きくずれてくる。また第2表の序列からみても、もっとも陰性度の大きいと考えられている F が最上位にない。そもそも比例性が成立するためには、結合の共有性の部分すなわち式(1)の $\psi$  (A—B) によるモーメントへの寄与がゼロでなければならない。けれども Mulliken, Coulson<sup>(16)</sup>らによって純粋の共有結合が有限のモーメントをもつことが明らかにされた。一般に原子AとBが結合するとき、純粋な s 軌道または p 軌道が用いられず 混成されるために 荷電分布の中心対称が失われ、これが時には大きなモーメントをもつようになる。またローンペア電子のあるときは、それが一方の原子に偏在することによって大きなモーメントの原因とな

\* 結合のイオン性は電気陰性度と、

$$1 - \exp(-e | x_A - x_B^2 |)$$

なる関係がある。

\*。したがってモーメントによって陰性度の序列を論ずるときは軌道の混成と  
 (17)  
 ローンペア電子に注意することが必要である。

#### D. 解離定数におよぼす影響

酢酸の置換体 ( $X-CH_2COOH$ ) の解離定数  $K_a$  は置換基  $X$  によって著しく影響される。 $X$  の陰性度が大きいほど  $O-H$  結合のイオン性が増し、 $H^+$  が解離し易くなるから解離定数が大きくなる。したがって  $CN$ ,  $F$ ,  $Cl$  などの陰性度の大きい酸ほど  $K_a$  値は大きい。同じような関係が安息香酸の  $p$  置換体についてもみられる (第5表)。

第5表 カルボン酸の解離定数の比較<sup>(14)</sup>

$X-CH_2COOH$		$X-C_6H_5-COOH$	
$X$	$K_a \times 10^5$	$X$	$K_a \times 10^5$
$CN$	342	$NO_2$	37.6
$F$	213	$Br$	10.7
$Cl$	140	$Cl$	10.6
$Br$	138	$F$	7.22
$I$	71	$H$	6.30
$CH_3O$	30	$CH_3$	4.24
$C_6H_5$	4.88	$i\text{-Butyl}$	3.98
$H$	1.75	$CH_3O$	3.38
$n\text{-Propyl}$	1.56		
$Ethyl$	1.51		
$CH_3$	1.34		
$i\text{-Butyl}$	0.89		

$K_a$  値は電位差滴定法や吸収スペクトル法によって容易にもとめられる量であるが、基電気陰性度との定量的な関係がないので、 $K_a$  値の比較は相対的な意味しかもっていない。

\* Pauling スケールによる  $H-F$  の  $|x_A - x_B|$  は 1.9 で  $\mu$  の値は 1.91D であるが、 $N-F$  の  $|x_A - x_B|$  は 1.0 で  $\mu$  は 0.18D である。このように  $N-F$  における  $\mu$  の小さい値は、 $N$  原子にあるローンペア電子によるモーメントが、陰性度差にもとづくモーメントを打消すためである。

### E. 紫外吸収スペクトル<sup>(18)</sup>

ある一定の系列の化合物についてその吸収定数（とくに $\lambda_{\max}$ ）が、置換基の電気陰性度によって規則的にかわることは予期されるところである。しかし紫外吸収スペクトルは分子の特定の原子団による電子振動よりも、むしろ分子内の電子系振動の総合的なあらわれであり、また分子会合・共役系・水素結合・立体効果・溶媒和・pH など多くの因子に影響されるので、比例性をうまく見つけることがむずかしい。

Day<sup>(19)</sup> らは RCOR' なるケトンの紫外吸収定数をしらべ第6表の値をえた。

第6表 ケトン類の吸収定数と酸化還元電位

ケトン R および R'	吸 収 定 数 $\lambda_{\max}, m\mu$ $\epsilon_{\max}$	酸化還元電位 $E^\circ, mV$
M* M	269    14.9	129
M E	272    18.2	123
M P	274    19.7	122
M B	275    16.4	122
M A	274    21.7	121
E E	273    20.2	118
E P	276    22.8	117
E B	275    24.8	116
E A	278    23.7	117
P P	278    24.8	110
P B	278    26.3	109
P A	279    26.1	109
B B	278    28.5	101
B A	279    28.0	103
A A	278    49.0	95

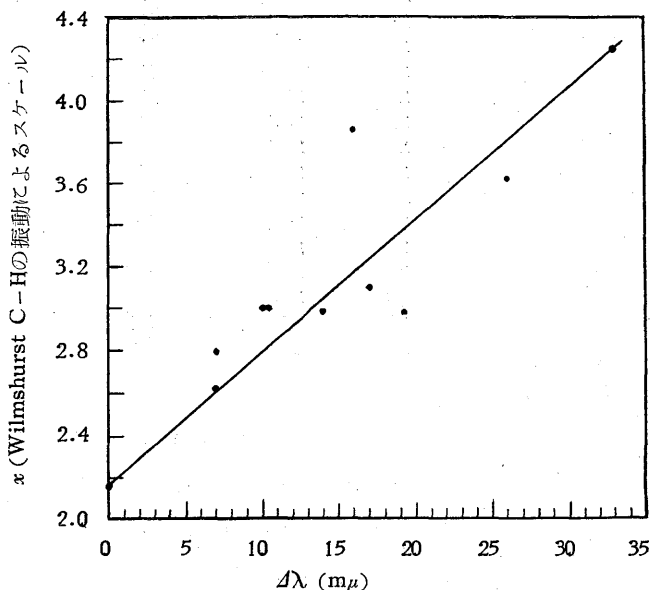
\* M, E, P, B, Aはそれぞれアルキル基のイニシアル

すでにのべたようにアルキル系列にあっては、size の小さいものほど陰性度が大きい。そこでRおよびR'の基電気陰性度が小なるほど $\lambda_{\max}$ は長波長へうつり $\epsilon_{\max}$ が大きくなることがわかる。269~279 $m\mu$ にみられる吸収はC=Oにもとづくものであるが、R(R')の陰性度が小さいほどC=O結合がイオン性をおびてC<sup>+</sup>—O<sup>-</sup>結合になり結合が弱くなると解釈されている。<sup>\*\*</sup>

<sup>\*\*</sup> 第6表には酸化還元電位も陰性度の小なるほど低くなっていることが示されている。ケトン反応はC原子が正に荷電した点で起るから、結合がイオン性をおびる程反応し易く、これが電位の低下としてあらわれる。

(20)  
筆者はベンゼンの mono 置換体の紫外吸収スペクトルと置換基の電気陰性度との間に、かなり良い直線性をみとめている (第3図)。吸収スペクトル極大、 $\lambda_{\max}$  として紫外部における長波長側のもの、すなわち Doub-Vandenbelt の  $\alpha$  吸収帯の値を用い、陰性度として Wilmshurst スケール (C-H 振動よりえ  
(21)  
られたものを用い、それがないときは理論的に計算した) を用いた。

直線は便宜上、H原子 (ベンゼン,  $\alpha=2.17$ ,  $\Delta\lambda=0$ ) と O<sup>-</sup> (フェノール解離型,  $\alpha=4.25$ ,  $\Delta\lambda=33$ ) とを結んである。置換基 R の陰性度が大きいほど分子の長軸方向の電子系の R への移動が大きくなり、その結果  $\lambda_{\max}$  を長波長へ移行させるものと考えられる。この点で筆者は Doub-Vandenbelt と見解を異にするものである。<sup>\*</sup>なお直線性からのズレは OH 基と NH<sub>2</sub> 基にいちじるしいが、水素結合が関係しているものと思われる。



第3図 ベンゼン mono 置換体の  $\Delta\lambda$  と  $\alpha$  との比例性 (山辺原図)

\* Doub らは原子団を求電子性と 与電子性の 2 群にわけ、いずれの群においても上位のものが  $\Delta\lambda$  を大きくすると考えている。つまり必ずしもベンゼン環から電子を引き寄せる強さ、すなわち基電気陰性度のスケールに比例しない。



F, 原子間振動との関係 (赤外およびラマンスペクトル)

Kagarise<sup>(22)</sup> は  $\begin{array}{c} \text{X} \text{ C } \text{Y} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  なるケトンのC=O赤外振動におよぼす X, Yの効果を

しらべ第7表の値をえた。X, Yにハロゲンがはいるときは、もっとも陰性度の大きいFが2つのときの振動数または波数が最大であり、ClおよびHが多く含まれる順に振動数が減る。X およびYの陰性度 (Gordyスケール) の和をもって置換基の効果をあらわすと、振動数に対して直線関係がえられる (第4図A~D, 第7表A~D)。

X, Yをメチル基およびハロメチル基に上げ、 $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{Y} \\ \diagdown \\ \text{Z} \end{array}$  なる基の陰性度,  $x$ を

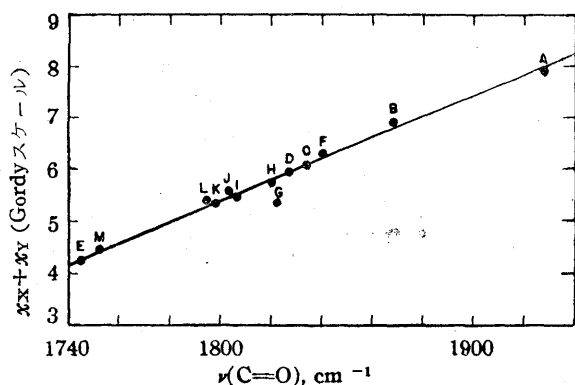
$$x = \frac{x_{\text{C}}}{2} + \frac{1}{6} (x_{\text{X}} + x_{\text{Y}} + x_{\text{Z}}) \quad (15)$$

とすると,  $x$ とC=O振動数とはやはり直線関係になる (第4図E~M, 第7表E~M)。この直線性は定性的にはC=O結合のイオン性によって説明される\*。

第7表 ケトン (XCOY) のC=O振動と基電気陰性度との関係

化合物	$\nu(\text{C=O}), \text{cm}^{-1}$	基電気陰性度 (Gordy スケール)
A. FCOF	1928	7.90
B. FCOCl	1858	6.92
C. FCOH	1834	6.08
D. ClCOCl	1827	5.94
E. HCOH	1745	4.26
F. CH <sub>3</sub> COF	1840 (liquid)	6.29
G. CH <sub>3</sub> COCl	1822	5.31
H. CCl <sub>2</sub> COCl	1820	5.73
I. CH <sub>2</sub> ClCOCl	1806 (liquid)	5.45
J. CHCl <sub>2</sub> CCl	1803 (liquid)	5.59
K. CHCl <sub>2</sub> COBr	1799 (liquid)	5.37
L. CH <sub>2</sub> BrCOCl	1794 (liquid)	5.41
M. CH <sub>3</sub> COH	1752	4.47

\* XCOYにおいてXおよびYの電気陰性度が大きいほど,  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C}^+ - \text{O}^- \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$  または  $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} - \text{O}^- \\ \diagdown \\ \text{Y}^+ \end{array}$  となりC-O距離の増大と振動数の減少をおこす。

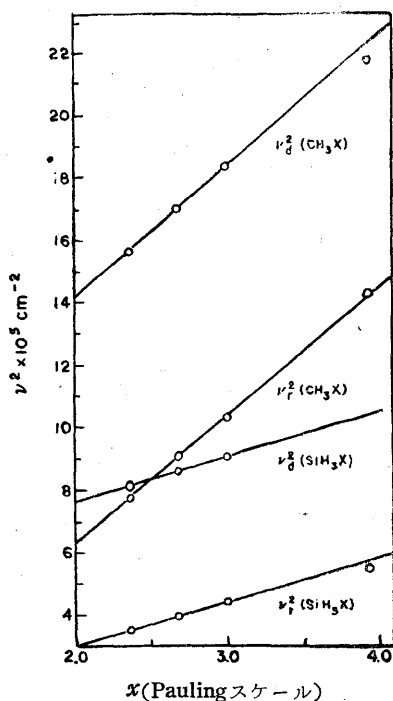


第4図 ケトンのC=O振動と電気陰性度との比例性

Wilms<sup>(23)</sup>はハロゲン化メチルのC—H振動がハロゲンの種類により著しくかわることに注目して第5図に示される直線性をみつけた。タテ軸は $\nu^2$ または $\nu^2_d$ で、ヨコ軸はハロゲンの電気陰性度 (Paulingスケール) である。調和振動において振動数 $\nu$ は力の定数 $k$ と

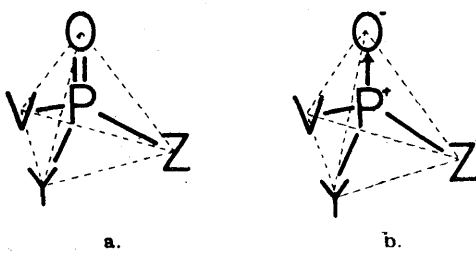
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (16)$$

なる関係にあるから、 $\nu^2$ は $k$ と1次比例する。



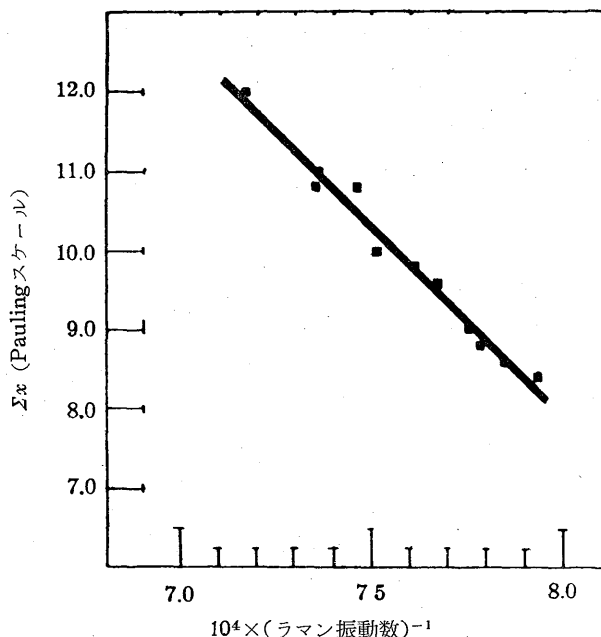
第5図 ハロゲン化メチル (およびSi置換体) における $\nu^2$ と $\chi$ との比例性

ラマンスペクトルは $P=O$ 振  
についてしらべられている。  
 $=O$ 結合は置換基 $V, Y, Z$  (い  
れもハロゲン) の陰性度によ  
て、共有性 (a) あるいはイオ  
性 (b) をより多く帯びるよう



- 69 -

になる。いま P=O 振動の Ramanshift [単位は  $10^4 \times (\text{ラマン振動数})^{-1}$ ] を V, Y, Z の電気陰性度の和 (Pauling スケール)  $\Sigma x$  に対してプロットすると第 7 図の直線性がえられる。



第 7 図 P=O ラマン振動と電気陰性度との比例性

<sup>(21)</sup> Bellらは同じような直線性を P=O 赤外振動についてみとめたので、置換基の範囲を多くの原子団にひろげ、

$$\lambda (\mu) = \frac{39.96 - \Sigma x}{3.995} \quad (17)$$

なる式によって基の電気陰性度をもとめた。主なる原子団についての値を第 8 表にしめす。

第8表 P=O赤外振動よりもとめた基電気陰性度

基	電気陰性度	基	電気陰性度
O—R	3.0	NHR	3.0
R	2.0	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.9
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.4	NRC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.0
OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3.2	CN	3.3
Cyclohexyl	2.6	OK	3.0
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	2.2	Cl*	3.0
O—H	2.3	F*	4.0
S—R	2.6	Br*	2.8
S—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.4	O*	3.5
NH <sub>2</sub>	1.7	P*	2.1
NR <sub>2</sub>	3.0	H*	2.1

\* 基準とした原子 (Paulingスケールによる)

### G. 核磁気共鳴吸収

原子核のまわりを回転している電子に外より磁場が使用すると、原子核の本来の磁場の強さにプラスする成分が生ずる。この成分は反磁性であって、nuclear magnetic shielding とよばれる。これは核磁水共鳴吸収スペクトルによりしらべられるが、一般に周波数をかえて共鳴点をもとめる方法をとらないで、共鳴周波数を一定にしておいて外部磁場の強さをかえて共鳴点をもとめる。この方法においては、磁氣的により多くシールドされている原子核ほど強い磁場がかけられないと共鳴がおこらない。

X—F<sup>19</sup> (Xはフッ素でないn価の原子または原子団)のF<sup>19</sup>原子核のshieldingは、Xの電気陰性度が小さいほど大きいことが知られている。<sup>(25)</sup>

すなわち、F<sub>n</sub>—Xに共鳴をおこさせるに必要な磁場は、F—Fを基準にとると、X=Cl 2.186 (単位 gauss) , Br 2.935, C 3.125, H 3.978である。

F<sup>19</sup>原子核よりよく用いられるのはH<sup>1</sup>原子核すなわちプロトンである。いまエタンにおける末端CH<sub>3</sub>のプロトンのシールドを基準(ゼロ)として、いろいろの置換体によるシールドの変化をδCH<sub>3</sub>およびCδH<sub>2</sub>についてしらべてみると第9表<sup>(26)</sup>がえられる。δCH<sub>3</sub>の変化が殆んどないのは、置換基による影響が—CH<sub>2</sub>—をへて伝えられるためである。(δCH<sub>2</sub>—δCH<sub>3</sub>)をハロゲンについ

第9表 エタン置換体の ( $\delta\text{CH}_2 - \delta\text{CH}_3$ ) と電気陰性度との比較

化合物	$\delta\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_2$	$\delta\text{CH}_2 - \delta\text{CH}_3$	電気陰性度 計算値	第1原子の $x_p$
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.00	0.00	0.00	2.1	2.1
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	0.00	0.12	0.12	2.64	2.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	0.05	0.18	0.13	2.68	2.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	0.05	0.21	0.16	2.82	2.8
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$	0.00	0.17	0.17	2.86	3.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0.02	0.22	0.20	3.00	3.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.01	0.25	0.24	3.18	3.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3$	0.01	0.31	0.30	3.45	3.5

てしらべてみると,  $x = 2.1 + 4.5 (\delta\text{CH}_2 - \delta\text{CH}_3)$  (18)

なる式によって Pauling スケールの値と等しくなることがわかる。そこではかの原子団についての ( $\delta\text{CH}_2 - \delta\text{CH}_3$ ) 値から, 式(18)によって原子団の陰性度をもとめることができる。表の計算値がそれである。一般に基電気陰性度は第1原子の陰性度 (Paulingスケール) に近い値をしめすが,  $\text{NH}_2$ 基および  $\text{OH}$ 基では $x_p$ との差がいちじるしい。このことは第3図 (66頁) でもみられたが、つぎの第10表においてもみられる。NおよびO原子のローンペア電子および水素結合 (分子会合) による影響がこのような差の原因と考えられる。

Dailey および Shoolery<sup>(27)</sup> はエチレンの多くの誘導体の  $\text{CH}_3$ および $\text{CH}_2$ のプロトンの chemical shift (単位は cycle/sec)<sup>\*</sup> について第10表の値をえている。

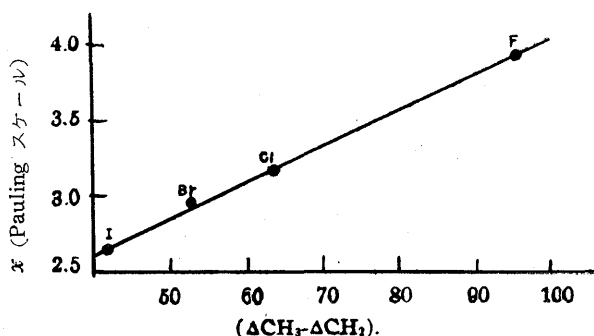
\* これまで原子核のシールドを磁場の強さ (gauss) を単位としてあらわしてきたが, Larmor 歳差運動の式  $\omega = rH$

によって磁場の強さは磁気モーメントの周波数,  $\omega$ と等価であるから, cycle/secであらわすこともできる。

第10表 Chemical shiftと電気陰性度との比較

化合物	$\Delta\text{CH}_3-\Delta\text{CH}_2$ cycles/sec	基電気陰性度	
		計算値	第1原子の $x_P$
—SH	32	2.45	2.6
—CN	35	2.52	2.6
—COOH	37	2.57	2.6
—CHO	39	2.61	2.6
—CO—	39	2.61	2.6
—S—	40	2.64	2.6
—I	42	2.68	2.65
—SCN	43	2.70	2.6
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	43	2.70	2.6
—Br	53	2.94	2.95
—NH <sub>2</sub>	55	2.99	3.05
—Cl	64	3.19	3.15
—OH	77	3.51	3.5
—OCO—	89	3.83	3.5
—SO <sub>4</sub>	89	3.83	3.5
—SO <sub>3</sub>	89	8.83	3.5
—NO <sub>3</sub>	95	3.91	3.5
—F	96	3.93	3.90

ハロゲンの電気陰性度 (Pauling スケール) と  $\Delta\text{CH}_3-\Delta\text{CH}_2$  とが第8図のように比例するのでつぎの式を設定して逆に  $\Delta\text{CH}_3-\Delta\text{CH}_2$  の実測値からいろいろ



第8図 Chemical shift と電気陰性度との比例性

$$x = 0.02315 (\Delta\text{CH}_3 - \Delta\text{CH}_2) + 1.71 \quad (19)$$

ろの原子団の陰性度を算定

したのが表の電気陰性度 (計算値) である。この計算値は多くの化合物におい

てCH<sub>2</sub>に結合する第1原子の陰性度と大体等しい。

## H. Wilmschurst の定義<sup>(28)</sup>

いまX<sub>n</sub>ABなる型の分子があるとしよう。結合A—Bにおいて原子Bが受けるAの効果は、2原子分子をつくっているときのAの効果と同じではない。n個のX原子がAを介してBに影響をあたえるからである。このような原子団X<sub>n</sub>AにおけるAの効果はWilmschurstは理論的に計算し、X<sub>n</sub>Aの基電気陰性度とした。

この計算の基礎となっているのは、原子の電気陰性度に関するGordyの定義である。すなわちX<sub>n</sub>ABにおける基電気陰性度、 $x$ は

$$x = 0.31 \left( \frac{n+1}{r} \right) + 0.50 \quad (20)$$

であたえられ、ここに $n$ はAの原子価電子数、 $r$ は共有結合半径(単位オングストローム)である。一般に $n$ はつぎの3成分からなる、(i) 非結合電子、(ii) 結合電子、(iii) 共鳴電子。したがって

$$n = (N - P) + 2m \frac{x_A}{x_A + x_X} + s \frac{x_A}{x_A + x_X} \quad (21)$$

となる。 $N$ が遊離原子Aの価電子、 $P$ は原子Bとの結合にあずかるAの電子数、 $2m$ および $s$ はそれぞれ結合電子数および共鳴電子数で、 $2m$ と $s$ は原子AとXとに電気陰性度に比例して配分される。

1例としてCN基の基電気陰性度をもとめるとつぎのようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{(i) 非結合電子} = 1.00 \\ \text{(ii) 結合電子} = \left[ 2 \times \frac{x_C}{x_C + x_N} \right] \times 3 = 2.73 \\ \text{ここに } x_C = 2.52, x_N = 3.01 \text{ である。} \\ \text{(iii) 共鳴電子} = 1 \times \frac{x_C}{x_C + x_N} = 0.45 \end{array} \right\} n+1 = 5.18$$

よって 
$$x = 0.31 \left( \frac{5.18}{0.602} \right) + 0.50 = 3.17$$

第11表はこのようにして計算せられた基電気陰性度の値である。なお表のカッコ内の値はC—H振動よりもとめたもの(68頁)でかなりよく一致している。



第11表 基電気陰性度の値 (Wilmshurst スケール)

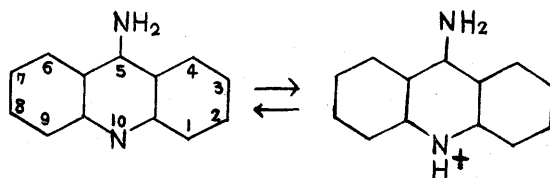
原子団	$x_A$	$x_X$	$r$	$n+1$	基電気陰性度	
OH	3.47	2.17	0.66	7.23	3.89	(3.86)
NH <sub>2</sub>	3.01	2.17	0.70	6.32	3.40	(3.63)
CH <sub>3</sub>	2.52	2.17	0.77	5.29	2.63	(—)
SH	2.58	2.17	1.04	7.09	2.61	(2.92)
NC	3.01	2.52	0.547	5.27	3.49	(3.53) *
CN	2.52	3.01	0.602	5.18	3.17	(3.11)
C≡CH	2.52	2.58	0.604	5.43	3.29	(3.15)
C≡CCl	2.52	3.10	0.604	5.14	3.14	(3.11)
φ	2.52	2.58	0.70	5.94	3.13	(3.18)
NO <sub>2</sub>	3.01	3.47	0.60	5.72	3.45	(3.47) *
COO <sup>-</sup>	2.52	3.69	0.70	5.43	2.92	(2.98) *
COOH	2.52	{ 3.47 3.89	0.70	5.28	2.84	(2.97) *
CCl <sub>3</sub>	2.52	3.00	0.75	6.11	3.03	(3.25)
CCl <sub>2</sub> H	2.52	{ 3.00 2.17	0.76	5.84	2.88	(3.22)
CClH <sub>2</sub>	2.52	{ 3.00 2.17	0.77	5.57	2.74	(3.22)
SiF <sub>3</sub>	1.82	3.94	0.91	4.84	2.15	(2.60)
CHCH <sub>2</sub>	2.52	{ 2.60 2.17	0.665	5.54	3.08	(3.12)

\* 文 献 (23)

## 4. 生体作用物質への応用

### A. アクリジン系色素の抗菌作用<sup>(29)</sup>

Albertらはアクリジン系色素の抗菌作用をくわしくしらべている。例えば5-アミノアクリジンのいろいろの置換体については第12表の値がえられている。



5-アミノアクリジン分子型

イオン型(酸性型)

第12表 5-アミノアクリジンおよび置換体の比較

1- 置 換 体					3- 置 換 体				
置換基	pKa	pH7.3 の陽イ オン%	B.I.	* $\alpha$	置換基	pKa	pH7.3 の陽イ オン%	B.I.	$\alpha$
CH <sub>3</sub>	10.2	100	27	2.6	CH <sub>3</sub>	10.0	100	23	2.6
H	9.9	100	25	2.1	H	9.9	100	25	2.1
OCH <sub>3</sub>	9.9	100	22	—	OCH <sub>3</sub>	9.6	100	25	—
OH	8.3	91	19	3.9	OH	9.1	98	12	3.9
Cl	8.3	91	20	3.0	Cl	8.8	97	26	3.0
NO <sub>2</sub>	7.8	76	24	3.5	CN	8.0	83	23	3.1
					NO <sub>2</sub>	7.9	80	24	3.5

4 - 置 換 体				
置換基	pKa	pH7.3 の陽イ オン%	B.I.	$\alpha$
OCH <sub>3</sub>	10.2	100	22	—
CH <sub>3</sub>	10.0	100	24	2.6
H	9.9	100	25	2.1
Cl	8.4	93	22	3.0
NO <sub>2</sub>	7.5	61	27	3.5
OH	6.5	11	7	3.9

\* Wilmshurst スケール

置換基は1位, 3位, 4位に入ったものについてそれぞれしらべられているが、

各系列において  $pK_a^*$  および  $B.I.^{**}$  (抗菌係数) の値の序列はほぼ等しくなっている。すなわち  $CH_3$ ,  $H$  などの置換体は  $pK_a$  が大きく  $B.I.$  も大きいのにたいして,  $Cl$  や  $NO_2$  は  $pK_a$  を小さくし  $B.I.$  も小さくする (ただし  $NO_2$  体のみ  $B.I.$  は大きくて例外であるが、これは  $NO_2$  基自身の毒性がきわめて強いためとみられる)。このことから2つの原則がみつめられる。1つは Albert らの指摘しているように、 $pH\ 7.3$  (細菌に作用する  $pH$ ) における色素陽イオンの含有率は  $pK_a$  の大きいものほど大であって、かつ  $B.I.$  がそれとほぼ平行しているから、陽イオンが分子型より active であると考えられる。もう1つは置換基の基電気陰性度,  $x$  (Wilmschurstスケール) の効果が  $pK_a$  値に比例的にあらわれていることである。これはアクリジン環に電氣的に陰性な基が入ると、 $N$  原子の電子密度が小さくなり  $H^+$  が解離し易くなって  $pK_a$  が小さくなるためとみられる。

#### B. サルファ剤 (SA剤)

Bell および Roblin は<sup>(30)</sup>1942年, SA剤の  $pK_a$  と抗菌力とに一定の関係のあることをみつめた。SA剤がパラアミノ安息香酸 (PABA) と拮抗するには (後者が生理的  $pH$  で100%陰イオン型であるから)、生理的  $pH$  においてできるだけ陰イオン型に解離することが必要である。すなわち  $N^1$  原子に導入される置換基,  $R$  になるべく電氣的に陰性であって  $H^+$  が解離され易い ( $pK_a$  の小さい) 状態が望まれる。<sup>(31)</sup> 筆者は Wilmschurst スケールによって  $R$  の基電気陰性度を計算し, Beli-Roblinの抗菌力と比較した (第9図)。 $R$  の陰性度の値が3.00~3.07のとき抗菌力が最大で、陰性度が3.10をこえると活性は激減していることがわかる。

---

\*  $pK_a$  はつぎの式によって  $pH$  と関係する,

$$pK_a = \text{Log} \frac{\{\text{色素陽イオン型}\}}{\{\text{色素中性分子型}\}} + pH$$

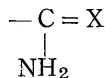
ただし  $K_a$  は酸としての解離定数で、 $pK_a = -\log K_a$  である。

\*\* Bacteriostatic Index, つぎの5種の細菌にたいする抗菌力 (それぞれ0点から最高7点まで) の総和であらわした,

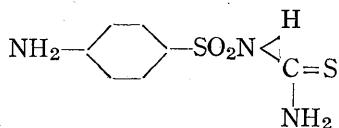
*Cl. welchii*, *Strept. pyogenes*, *Staph. aureus*, *B. coli*, *B. Proteus*.

これはBell, Roblin により指摘されていることとよく一致している。

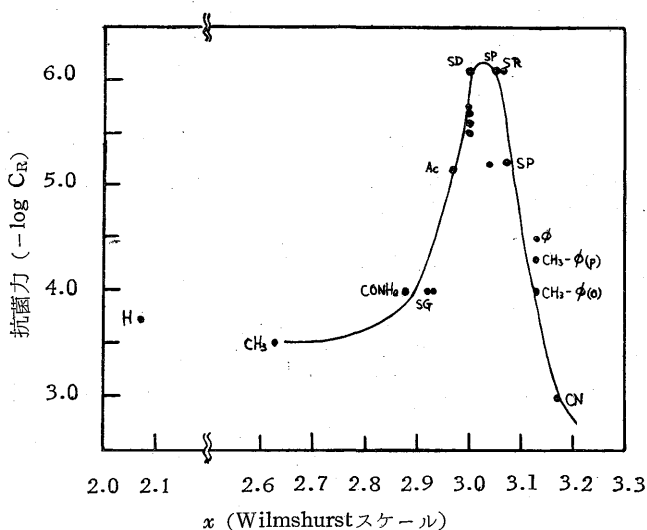
第9図の関係を利用すれば新しいSA剤の分子図を設計することができる。たとえばRとして



なる原子団を考え未知の2価原子Xをもとめてみよう。Rの基電気陰性度が3.05になるように Wilmshurst スケールによって X の陰性度を計算すると2.58となる。これに該当するのはS原子であるからもとめるSA剤は



となる。



第9図 SA剤の抗菌力と基電気陰性度との関係 (山辺原図)

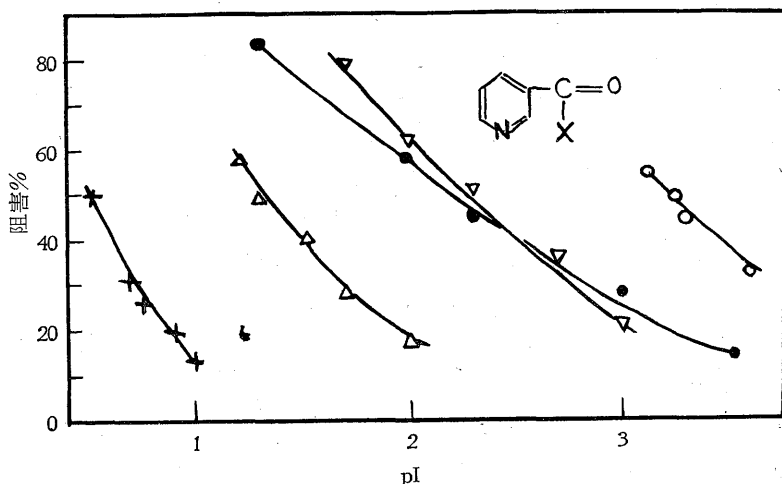
\* Rの基電気陰性度がある点をこえて大きくなると、解離によって生じたマイナス荷電がRの方へとられるので抗菌力は逆にへる。

\*\* これについての研究は筆者において続行中である。

### 3. コリンエステラーゼ阻害作用<sup>(32)</sup>

アドレナリンが交感神経系に作用するのに対して、アセチルコリン (ACh) は副交感神経系および筋神経接合部に作用する。この ACh はよく知られているように、コリンエステラーゼによってコリン (Ch) に加水分解され生理作用を失う。したがってコリンエステラーゼの作用を阻害する物質は ACh の増強作用 (増感作用とも云う) を示す。カフェイン・エゼリンなどのアルカロイドがこの例である。

Nachmansohn らの研究によってコリンエステラーゼの活性中心 (active centers) が2つあることが明らかにされた。その1つは、anionic siteとよばれ ACh の  $N^+$  原子と結合する部分であり、もう1つは esteratic site とよばれ、ACh のエステルと結合する部分である。



第10図 置換基Xによるコリンエステラーゼ阻害%の影響の比較 [+OH △NH<sub>2</sub> ●CH<sub>3</sub> ▽N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ○OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], pIは阻害剤のモル濃度の逆数の対数

ニコチン酸の OH 基をいろいろにかえた置換体による阻害実験によると、第10図にみられるように阻害の強さ (AChをおしのけてコリンエステラーゼに結合する強さ) は、



の順になっている。

Xに電気陰性度の小さい基がくるほど、C=O結合はイオン性を帯び $C^+-O^-$ となるから、コリンエステラーゼの esteratic site に強く結合できる。したがって上の順は陰性度の順と逆になることが考えられる。前節で述べたところでは、どのスケールによっても陰性度は $O^- > NH_2 > CH_3$ の順であるから、よく一致しているといえる。

## 文 献

- (1) Pritchard, H. O., Skinner, H.A.: Chem. Revs., **55**, 745 (1955) 電気陰性度(主として原子の)についてもっとも多くの引用論文があり、またうまくまとめられている。
  - (2) Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press (1939) (16) と並んで化学結合論のすぐれた解説書である。
  - (3) Huggins, M.L.: J. Am. Chem. Soc., **75**, 4123 (1953)
  - (4) Mulliken, R. S.: J. Chem. Phys., **2**, 782 (1934) および **3**, 573 (1935)
  - (5) Moffitt, W.: Proc. Roy. Soc., (London) **A202**, 548 (1950)
  - (6) Gordy, W.: Phys. Rev. **69**, 604 (1946)
  - (7) Gordy, W.: J. Chem. Phys., **19**, 792 (1951)
  - (8) Townes, C. H., Dailey, B.P.: J. Chem. Phys., **17**, 782 (1949)
  - (9) Gordy, W.: J. Chem. Phys., **22**, 1470 (1954)
  - (10) Kharasch, M. S., Reinmuth, O., Mayo, F. R.: J. Chem. Educ, **11**, 82 (1934)
  - (11) Kharasch, M. S., Marker, R.: J. Am. Chem. Soc., **48**, 3130 (1926)
  - (12) Stevenson, D. P.: Discussions Faraday Soc., **10**, 35 (1951)
  - (13) Lossing, F. P., et al.: J. Chem. Phys., **22**, 621 (1954)
  - (14) Ferguson, L. N.: Electron Structures of Organic Molecules, Constable & Co. (1952) 有機化合物の物理化学的性質が多くまとめられてある。
  - (15) Malone, J. G.: J. Chem. Phys., **1**, 197 (1933)
  - (16) Coulson, C. A.: Valence, Oxford Univ. Press (1952)
- 関・千原・鈴木 共訳: 化学結合論, 岩波書店 (1955)

- (17) Orville-Thomas, W. J.: Chem. Revs., **57**, 1179 (1957)
- (18) 山辺 茂: 神戸女学院大学論集, **4**, No. 3, 1 (1958)
- (19) Day, R. A. et al.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 1379 (1950)
- (20) 山辺 茂: 未発表
- (21) Doub, L., Vandenbelt, J. M.: J. Am. Chem. Soc., **69**, 2714 (1947)
- (22) Kagarise, R. E.: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1377 (1955)
- (23) Wilmshurst, J. K.: J. Chem. Phys., **26**, 426(1957)
- (24) Bell, J. V., et al.: J. Am. Chem. Soc., **76**, 5185 (1954)
- (25) Gutowsky, H. S., Hoffman, C. J.: J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951)
- (26) Shoolery, J. M.: J. Chem. Phys., **21**, 1899 (1953)
- (27) Dailey, B. P., Shoolery, J. M.: J. Am. Chem. Soc., **77**, 3977 (1955)
- (28) Wilmshurst, J. K.: J. Chem. Phys., **27**, 1129 (1957)
- (29) Albert, A.: Selective Toxicity, Methuen (1951)  
       なお石田・井坂・秋野共訳: 選択毒性, 三共出版 (1956) あり
- (30) Bell, P. H., Roblin, R. O.: J. Am. Chem. Soc., **64**, 2905 (1942)
- (31) 山辺 茂: 未発表
- (32) Bergmann, F., Wilson, I. B., Nachmansohn, D.: J. Biol. Chem., **186**, 693 (1950)

Yamabe, Shigeru

## **On the Theories of Group-Electronegativity and their Pharmaceutical Applications**

### **Resumé**

It is the first purpose of this article to review the successful methods that have been used to measure electronegativity values of atoms and radicals (groups). The well-known scales for atoms of Pauling, of Mulliken and of Gordy are compared, as the review by Pritchard and Skinner. The satisfactory quantitative electronegativity scales for radicals can be set up from various physico-chemical properties of molecules containing the radicals. The Raman and Infra-red absorption spectra, the nuclear magnetic resonance spectra can offer us suitable parameters for the scales, and as the author points, the ultraviolet absorption spectra of benzene-derivatives can do also.

The second purpose is to correlate the group-electronegativity with the biological activity of the group, which may lead to the rational approach to refined drugs, as I do hope.