— 論 文 —

二、三 の 反 応 中 間 体 の 電 子 状 態

(昭 和 40 年 11 月 30 日 受 理)

米沢貞次郎・小西英之・加藤博史・諸熊奎治・福井謙一^{*1}

二、三の興味ある反応中間体の電子状態の検討を行なうため、extended Hückel 法によって計算を行なった。とりあつかった化合物は、トランス型、シス型アセチレン、ベンザインおよびその類似化合物(ナフタリイン、シクロペンタイン)、プロトン化エチレンおよびベンゼニウムイオンである。計算の結果、屈曲型アセチレンには炭素原子に局在化した特異な σ 型軌道が現われ、これが不安定性に寄与すること、またベンザインおよびその類似化合物もシス型アセチレンと同様な準位をもち、三重結合に近い性格をもつこと、などが明らかとなった。プロトン化エチレンについても付加位置の変化に伴う電子状態の変化を検討し、ベンゼニウムイオンについては、プロトン付加によるベンゼン環構造の変化を考慮して計算を行ない、従来の他の方法による計算結果と良好な並行関係をもつことが示された。

1 緒 言

反応中間体の構造や性質を知ることは、化学反応の機構を解明する上に重要な手がかりとなる。一般に中間体の構造を理論面から研究するにあたっては、安定な分子をあつかう場合に比べてはるかに困難が多い。すなわち、不安定分子では一般に手がかりとなる経験的数値が少ないうえに、それらの多くは複雑な系であって、現状ではかなり粗い近似を用いた理論によらなければとりあつかえないことが多く、経験との比較はますます困難になる。多原子を含む複雑な分子の系のうち、これまで理論的あるいは半経験的にとりあつかえたのは、ほとんどいわゆる π 電子系に限られ、それらにおいてはいわゆる π 電子近似が採用され、 σ 電子系と π 電子系とが分離してあつかわれてきたのであるが、活性錯合体などにみられる混成の明らかでないような中間体の場合には、この近似は用いられない。

近年 Hoffmann が提唱した extended Hückel 法¹⁾は、単純分子軌道法の一つではあるが、いくつかの普遍的なパラメータを採用することにより、分子内の各原子の位置座標を与えるのみで分子エネルギーの計算が行なわれ、そこでは混成を考慮する必要がない。また σ 電子と π 電子との区別をせず、これらは同時に対等にとりあつかわれるなどの利点がある。したがって、その方法の理論的信頼度になお疑問がないわけではないにもかかわらず、中間体のように構造や混成がはっきりとしていない化合物をとりあつかうには、これは現在のところもっとも有力な方法の一つであると考えられる。

われわれは先に σ 系の単純 LCAOMO 法²⁾と半経験的方法を用いてベンザインの電子状態を計算した³⁾。本報告では extended Hückel 法を用いてベンザインおよび二、三の関連化合物について考察を加えたのであるが、それに先だって、ベンザインと類似した構造をもっと考えられる⁴⁾シス型アセチレン、さらにトラン

ス型アセチレンもとりあつかった。なお不安定中間体の一つとして、付加あるいは置換反応の場合にしばしば考えられてきた不飽和化合物へのプロトン付加物についても論じた。

2 計 算 方 法

常法により分子軌道を構成原子の原子価電子の原子価軌道の一次結合で表わすと、永年方程式は次のようになる。

$$|H_{ij} - S_{ij}\epsilon| = 0$$

ここで H_{ii} は i 番目の原子軌道のクーロン積分で、原子価状態のイオン化ポテンシャルの符号を変えた値を採用した⁵⁾。すなわち $H(1s, H) = -13.60 \text{ eV}$, $H(2s, C) = -21.43 \text{ eV}$, $H(2p, C) = -11.42 \text{ eV}$ 。また共鳴積分 H_{ij} は次の式で近似する。

$$H_{ij} = \frac{1}{2} K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

ここで $K=1.75$ ととり¹⁾, S_{ij} は重なり積分で、Slater 軌道を用いて Mulliken ら⁶⁾の式から計算した。用いた有効核荷電の値は $Z_H^* = 1.0$, $Z_C^* = 3.25$ である。 ϵ は一電子エネルギーである。

得られる諸量の定義は⁷⁾,

$$\text{Atomic Orbital Population} \quad N_r = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_s C_r^i C_s^i S_{rs}$$

$$\text{Atomic Population} \quad M_X = \sum_r^{\text{onX}} N_r$$

$$\text{Atomic Orbital Bond Population} \quad N_{rs} = 4 \sum_i^{\text{occ}} C_r^i C_s^i S_{rs}$$

$$\text{Bond Population} \quad M_{XY} = \sum_r^{\text{onX}} \sum_s^{\text{onY}} N_{rs}$$

となる。ここで r, s は第 r, s 番目の原子に帰属した各原子軌道を代表し、 C_r^i 等は第 i 番目の分子軌道における第 r 番目の原子軌道の係数を表わす。 $\sum_i^{\text{occ}}$ はすべての被占分子軌道につき、また $\sum_r^{\text{onX}}$ は原子 X に属するすべての原子軌道につき、それぞれ和をとることを意味する。全電子エネルギーは、被占軌道の一電子エネルギーの和で表わす。すなわち

$$E = 2 \sum_i^{\text{occ}} \epsilon_i$$

*1 Teijiro YONEZAWA, Hideyuki KONISHI, Hiroshi KATO, Keiji MOROKUMA, Kenichi FUKUI 京都大学工学部燃料化学教室：京都市左京区吉田。

1) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).

2) K. Fukui, H. Kato, K. Morokuma, A. Imamura, T. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 38 (1962).

3) 今村, 諸熊, 米沢, 福井, 分子の電子状態討論会講演(1961); 今村, 学位論文 (1963).

4) 長倉, 化学と工業, **15**, 617 (1962).

5) H. O. Pritchard, H. A. Skinner, *Chem. Revs.*, **55**, 745 (1955).

6) R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).

7) R. S. Mulliken, *ibid.*, **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

図1 アセチレンの M_X , M_{XY} と計算に用いた幾何学的構造原子の上の値は M_X を, 原子間の値は M_{XY} を示す

化合物の幾何学的構造は, 特にことわった場合を除き次のようにとった。C-H : 1.09 Å, C-C : 1.54 Å, C-C (芳香族) : 1.40 Å, 炭素原子の原子価角は, 不飽和の場合 120° , 飽和の場合 $109^\circ 28'$ とした。

3 結果と考察

3.1 屈曲型アセチレン

アセチレンは基底状態では直線であるが, 2500~2100 Å の光で励起された状態はトランス型の励起状態であることが知られている^{8,9)}。シス型励起状態への遷移が観測されていないのは禁制則から説明されるが, トランス型よりやや不安定で存在すると考えられている¹⁰⁾。

トランス型およびシス型アセチレンについて, トランス型の場合の原子間距離および原子価角を用いて計算を行なった。図1に示したように, 屈曲型は直線型にくらべ炭素原子の M_C の値は増加し, 炭素-炭素間, 炭素-水素間の M_{XY} の値は減少しており, 炭素-炭素間については σ 結合の $M_{CC}(\sigma)$ および π 結合の $N_{\pi\pi}$ と表1に示したように減少している。さらに表1の $N_{\pi'\pi'}$ (図1では $2p_Y$ 軌道が π' となる) の値より, 屈曲型アセチレンのそれは, $2p_Y$ 軌道が三重結合形成に参加する直線型アセチレンと, CH 結合に参加するエチレンの値との中間の値をとり, 屈曲型アセチレンでは炭素の $2p_Y$ 軌道は強いといえれば非結合性の強

表1 炭素-炭素多重結合の M_{XY} および $N_{\pi\pi}$

	M_{CC}	$M_{CC}(\sigma)$	$N_{\pi\pi}$	$N_{\pi'\pi'}$
エチレン	1.220	0.855	0.425	-0.060**
アセチレン(直線型)	1.948	0.938	0.505	0.505
〃 (トランス型)	1.532	0.865	0.398	0.269
〃 (シス型)	1.564	0.847	0.398	0.319
ベンゼン	1.071	0.858	0.240	-0.027**
ベンザイン (1, 2)	1.677	0.922	0.362	0.393
ナフタレン (1, 2)	1.100	0.807	0.269	0.024**
〃 (2, 3)	1.036	0.858	0.205	-0.027**
α -ナフタリン(1, 2)	1.312	0.832	0.384	0.096
β -〃 (2, 3)	1.629	0.921	0.321	0.387
シクロペンテン	1.312	0.912	0.424	-0.024**
シクロペンタイン	1.826	0.942	0.494	0.390

* π' : 分子面内において結合軸に垂直な p 軌道成分** おおのの π' は CH 結合に関与している。

い形で存在していることが認められる。

つぎに直線型, 屈曲型アセチレンの分子軌道のエネルギーと原子軌道の係数の値を表2に, 最高被占準位(HO)と最低空準位(LV)における M_X の値を表3に示した。屈曲型アセチレンの特徴として, CC 間にはほとんど局在した準位がシス型では HO と LV に, トランス型では HO の次の被占準位と LV にあらわれている。これらの軌道ではいずれも $2p_Y$ 軌道の係数の値は大きく, 被占軌道では CC 間の結合性に, 空軌道では反結合性に寄与している。この軌道は Ingold と King によって非結合性に近い sp^2 型軌道と考えられているもので⁸⁾, 著者らは簡単のために以下この型の軌道を σ^* 軌道とよぶ。なおこの σ^* 軌道は直線型アセチレンの e_{1u} に属する π 軌道より分離したものであることは, 表2より示しうる。

アセチレンの 2500~2100 Å に相当する最低吸収は,

表2 アセチレンの分子軌道のエネルギー準位と原子軌道の係数

アセチレン (直線型)									
既約表現	a_{1g}	a_{2u}	a_{1g}	e_{1u}^*	e_{1g}^{**}				
軌道エネルギー (eV)	-27.21	-19.72	-15.17	-13.58	-7.05				
原子軌道の係数***	C ₁	2s	0.517	-0.361	-0.051	0.0	0.0	0.0	0.0
		2x	0.030	0.238	-0.460	0.0	0.0	0.0	0.0
		2y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.611	0.0	0.869
		2z	0.0	0.0	0.0	0.0	0.611	0.0	0.0
	C ₂	2s	0.517	0.361	-0.051	0.0	0.0	0.0	0.0
		2x	-0.030	0.238	0.460	0.0	0.0	0.0	0.0
		2y	0.0	0.0	0.0	0.0	0.611	0.0	-0.869
	H ₃	1s	0.097	-0.335	0.345	0.0	0.0	0.0	0.0
		H ₄	1s	0.097	0.335	0.345	0.0	0.0	0.0
	アセチレン (トランス型)								
既約表現	a_g	b_u	a_g	b_u	a_u^*	a_g^{**}	b_g		
軌道エネルギー (eV)	-26.63	-19.73	-14.36	-13.79	-13.12	-9.62	-8.59		
原子軌道の係数	C ₁	2s	0.520	0.415	-0.055	-0.203	0.0	-0.193	0.0
		2x	0.029	-0.219	-0.481	0.202	0.0	0.318	0.0
		2y	0.014	-0.042	-0.182	-0.550	0.0	-0.666	0.0
		2z	0.0	0.0	0.0	0.0	0.633	0.0	0.816
	C ₂	2s	0.520	-0.415	-0.055	0.203	0.0	-0.193	0.0
		2x	-0.029	-0.219	0.481	0.202	0.0	-0.318	0.0
		2y	-0.014	-0.042	0.182	-0.550	0.0	0.666	0.0
	H ₃	1s	0.119	0.332	0.316	0.118	0.0	0.127	0.0
		H ₄	1s	0.119	-0.332	0.316	-0.118	0.0	0.127
	アセチレン (シス型)								
既約表現	a_1	b_1	a_1	b_2	a_1^*	b_1^{**}	a_2		
軌道エネルギー (eV)	-26.63	-19.66	-15.24	-13.12	-12.46	-10.36	-8.59		
原子軌道の係数	C ₁	2s	0.520	-0.426	-0.100	0.0	0.108	-0.205	0.0
		2x	0.029	0.228	-0.318	0.0	-0.467	0.256	0.0
		2y	0.016	0.029	-0.355	0.0	0.442	-0.658	0.0
		2z	0.0	0.0	0.0	0.633	0.0	0.0	0.816
	C ₂	2s	0.520	0.426	-0.100	0.0	0.108	0.205	0.0
		2x	-0.029	0.228	0.318	0.0	0.467	0.256	0.0
		2y	0.016	-0.029	-0.355	0.0	0.442	0.658	0.0
	H ₃	1s	0.119	-0.330	0.293	0.0	0.081	0.230	0.0
		H ₄	1s	0.119	0.330	0.293	0.0	0.081	-0.230

* 最高被占準位 (HO)

** 最低空準位 (LV)

*** 2s, 2x, 2y, 2z はそれぞれ炭素の 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z 軌道を, 1s は水素の 1s 軌道を示す。表3 アセチレンの HO と LV の M_X

		M_C	M_H
アセチレン (直線型)	HO	1.000	0.0
	LV	1.000	0.0
〃 (トランス型)	HO	1.000	0.0
	LV	0.953	0.047
〃 (シス型)	HO	1.001	-0.001
	LV	0.892	0.108

8) C. K. Ingold, G. W. King, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2708.9) K. K. Innes, *J. Chem. Phys.*, 22, 863 (1954).10) R. S. Mulliken, *Can. J. Chem.*, 36, 10 (1958).

直線型 $^1\Sigma_g^+$ よりトランス型 1A_u への遷移と帰属され、電子配置で示すと

と考えられている¹¹⁾。上記の両電子配置のエネルギー差の計算値は約 6.72 eV となり、これは実測値 5.0~5.9 eV と比較して、採用した近似の粗さから考えては妥当な結果であると考えられる。

全電子エネルギーは、屈曲型は直線型よりも不安定な値をとり、シス型はトランス型よりも 1.1 eV 不安定となっているが、われわれの用いた方法では電子間相互作用があらわに考慮されておらず、両者の安定性の比較についてはさらに厳密な計算を行なう必要がある。

3・2 ベンザイン型中間体

3・2・1 ベンザイン ニトロ基などで

活性化されていない芳香族ハライドの求核置換反応において、いわゆるベンザイン型中間体を経ることが有機化学的に認められている^{12,13)}。

ベンザインについてはこれまで二、三の計算例があるが、いずれも σ 電子と π 電子を分けて計算している^{3,14,15)}。Coulson が π 近似の単純 LCAOMO 法を用いて決めた核間距離¹⁵⁾を使って計算した M_X , M_{XY} , N_π および $N_{\pi\pi}$ の結果を図 2 に示す。 σ および π 電子についてベンゼンと比較すると、炭素原子ではベンゼンの $M_C(\sigma)=3.105$, $N_{\pi\pi}=1.0$ にくらべて π 電子は σ 電子よりも変化が小さい。 $M_{CC}(\sigma)$ は表 1 のベンゼンの 0.831 にくらべ、1-2, 2-3 および 6-1 の炭素間で大きく変化し、その他のところではほとんど変化しないが、 $N_{\pi\pi}$ はベンゼンの 0.240 にくらべると全体にわたって大きく増減している。また、Coulson の計算した π 結合次数は、1-2, 2-3, 3-4, 4-5 の炭素間についておのおの 1.855, 0.446, 0.814, 0.518 を得ており¹⁵⁾、著者らの得た結果からこれに対応する $N_{\pi\pi}$ の値は、おのおの 0.755, 0.177, 0.292, 0.197 となって、両者の傾向は一致する^{*2)}。

ベンザインの三重結合とみなされる炭素 1 と 2 の原子軌道間の N_{rs} の値をベンゼンのそれとともに表 4 に示したが、表より、ベンゼンの炭素 1 と 2 の $2p_y$ 軌道が水素との結合に参加し、炭素間ではむしろ反結合性に働いていたのにくらべ、ベンザインではこれらの $2p_y$ 軌道は炭素間の π 型結合 ($2p_z$ と直交) 形成に参加していることは、ベンゼンと著しい差異である。表 4 の結果はベンザインでは明らかに三重結合が生じていることを示している。また M_{CC} についてもその値は 1.677 となり、表 1 に示したベンゼンの 1.071 よりも大きく、エチレンの二重結合の 1.220 とアセチレンの三重結合の 1.948 との中間の値をとって、この結

図 2 ベンザインの M_X , M_{XY} , N_π と $N_{\pi\pi}$

* $M_{C_1C_2}(\sigma)$ には $N_{\pi'\pi'}=0.393$ を含む

表 4 ベンゼンおよびベンザインの 1 と 2 の炭素間の N_{rs}

		C ₁						C ₂			
		2s	2p _x	2p _y	2p _z			2s	2p _x	2p _y	2p _z
C ₁	2 s	0.143	0.186	0.0	0.0	C ₂	2 s	0.284	0.181	0.0	0.0
	2 p _x	0.186	0.341	0.0	0.0		2 p _x	0.181	0.276	0.0	0.0
	2 p _y	0.0	0.0	-0.027	0.0		2 p _y	0.0	0.0	0.393	0.0
	2 p _z	0.0	0.0	0.0	0.240		2 p _z	0.0	0.0	0.0	0.362

合が三重結合に近い性質を有することを N_{rs} と同様に示している。

HO と LV の軌道はともに 1 と 2 の炭素に局在した σ^* 型軌道で、このことはベンザインの 1 と 2 の炭素の部分が生アセチレンの構造に対応しており、その電子状態もよく類似していることを示している。HO では 1 および 2 の炭素にそれぞれ 0.80 e の電子が、また LV ではそれぞれ 0.78 e の電子が局在することになり、一方、HO は 1 と 2 の炭素間に若干の結合性を示す ($M_{C_1C_2}=0.14$)、LV は大きく反結合性を示す ($M_{C_1C_2}=-0.25$)。さらに、HO のエネルギーはベンゼンの -12.8 eV に対し -11.5 eV となり、LV はベンゼンの -8.4 eV に対し -9.3 eV となる。したがって反応位置は 1 と 2 の炭素であり、ベンゼンの場合にくらべて求核的にも求電子的にも攻撃を受けやすいことを示している。

3・2・2 ナフタリイン ナフタリン誘導体から經由するベンザイン型中間体は、 α - および β -ナフタリインの 2 種類が考えられる。ベンザインの場合の Coulson の模型を参考にし、核間距離を仮定して計算した結果を図 3 に示す。

σ および π 電子についてナフタリンの $M_C(\sigma)$, $M_{CC}(\sigma)$, N_π , $N_{\pi\pi}$ とナフタリインのそれとを比較すると、 α 型の 1 と 2, β 型の 2 と 3 の炭素間の結合、および隣接の結合を除いてはほとんど変わらず、おもな変化は上記の結合に局在している。表 1 に示したように、 α 型の 1 と 2 の炭素の M_{CC} は 1.312, β 型の 2 と 3 の炭素の M_{CC} は 1.629 となっており、両者とも三重結合性を示していると考えられる。

分子軌道のエネルギー準位は、ナフタリンにくらべて π 軌道はほとんど変わらず、 σ 軌道に大きな変化がみられる。HO と LV は、 β 型の LV が π 軌道である^{*3)} のを除けば、いずれも三重結

*3 LV の π 軌道のエネルギーは -9.5 eV, すぐ上の σ 軌道は -9.3 eV である。

11) A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2288.

12) G. Wittig, *Naturwiss.*, 30, 700 (1942); J. D. Roberts, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, C. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 3290 (1953).

13) H. Heaney, *Chem. Revs.*, 62, 81 (1962).

14) H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1657 (1961).

15) C. A. Coulson, *Chem. Soc. Special Publ. (London)*, 12, 100 (1958).

*2 1-2 の炭素間は $N_{\pi\pi}$ と $N_{\pi'\pi'}$ の和で、他は $N_{\pi\pi}$ である。

図3 ナフタリンおよびナフタリインの M_C , M_{CC} , N_{π} , $N_{\pi\pi}$ と計算に用いた幾何学的構造

* α 型の1と2の炭素間の $N_{\pi'/\pi'} = 0.122$ および β 型の2と3の炭素間の $N_{\pi'/\pi'} = 0.387$ を含む

合性をもつ炭素に局在した σ^* 型軌道となった。全電子エネルギーで両者を比較すると、 α 型の方が β 型より 0.22 eV 安定となり、2-ハロナフタリンが種々の条件下でいずれも α -ナフタリインを経由しやすい事実と一応の並行関係が認められる¹³⁾。

α -ナフタリインの1と2の炭素の電子状態は非対称となり、 M_C は1の炭素が 4.232 、2の炭素が 4.187 となり、1の炭素の方がより陰性となった。また、HO では1の炭素に $0.74e$ 、2の炭素に $0.68e$ の電子が局在することになって、1の炭素の方が求電子攻撃を受けやすいことを示し、LV では1の炭素に $0.76e$ 、2の炭素に $0.79e$ の電子が局在する結果が得られ、2の炭素の方が求核攻撃を受けやすいことを示している。これらの結果は、1-ハロナフタリンをエーテル中でリチウムピペリジンと反応させたとき、 α -ナフタリインを経て得られる N -(1-ナフチル)ピペリジンと N -(2-ナフチル)ピペリジンの生成比が $31:69$ となることと対応している¹³⁾。

3・2・3 シクロペンタイン 脂肪族の不飽和化合物の場合にも、ベンザイン型中間体を経ると考えられる反応が存在する¹³⁾。一例として、シクロペンタインについて、すべての炭素は同一平面上

図4 シクロペンテンおよびシクロペンタインの M_C と M_{CC}

にあるとし、シクロペンテンとともに幾何学的構造を仮定して計算した M_C , M_{CC} の結果を図4に示す。

1と2の炭素間の結合は、表1に示すように $M_{CC}(\sigma)$, $N_{\pi\pi}$ ともにシクロペンテンにくらべて増加し、また分子面内の $N_{\pi'/\pi'}$ も 0.390 という値をとり、全体では 1.826 となって三重結合性をもつことが示される。芳香族の場合にくらべて M_{CC} の値は大きく、とくに N_{2p2pZ} の値が大きいのは、シクロペンタインの隣接メチレン基との超共役による π 電子の非局在性が、芳香族の π 共役よりも小さいことによると考えられる。

なお、HO と LV がともに1と2の炭素に局在した σ^* 型軌道であることは、ベンザインの場合と同様である。

3・3 プロトン化中間体

3・3・1 プロトン化エチレン エチレンの二重結合にプロトンが付加するいわゆる π 錯体についてはすでに Hoffmann によって計算が行なわれているが¹⁶⁾、主としてエネルギー的論議を行なっているにすぎない。著者らは、さらにエチレンの構造が変化し

16) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 40, 2480 (1964).

図5 プロトン化エチレンの構造と M_x, M_{xy}

図6 プロトン化エチレンの分子軌道関係図

た場合もとりあつかい，その電子状態を論議した。

計算を行なったプロトン化エチレンの幾何学的配置は C-C 間距離 1.44 Å，エチレンの分子面とプロトン間の距離を 1.2 Å と

表5 エチレンおよびプロトン化エチレンの N_{rs}				
エチレン				
C_1				
	2s	2p _x	2p _y	2p _z
C_2	0.160	0.202	0.0	0.0
2p _x	0.202	0.327	0.0	0.0
2p _y	0.0	0.0	-0.058	0.0
2p _z	0.0	0.0	0.0	0.425
プロトン化エチレン(II)				
C_1				
	2s	2p _x	2p _y	2p _z
C_2	0.122	0.182	0.0	0.0
2p _x	0.168	0.343	0.0	0.0
2p _y	0.0	0.0	-0.041	0.0
2p _z	0.0	0.0	0.0	0.198
H^+ 1s	0.090	0.0	0.0	0.442
プロトン化エチレン(III)				
C_1				
	2s	2p _x	2p _y	2p _z
C_2	0.099	0.160	0.0	0.0
2p _x	0.160	0.349	0.0	0.0
2p _y	0.0	0.0	-0.046	0.0
2p _z	0.0	0.0	0.0	0.194
H^+ 1s	0.054	-0.001	0.0	0.265

し，プロトンが CC 結合の midpoint の上 (I)，一方の炭素の真上にある場合 (II)，さらに CH₂ 面が分子面より 28° 屈曲した場合 (III) の各配置について計算した。得られた M_x, M_{xy} の値は図 5 に，エネルギー準位の関係は図 6 に示す。図 6 より明らかなことは，エチレンの π 軌道がプロトン付加に伴って σ 型軌道として安定化していることである。さらに表 5 に示した N_{rs} の値より，エチレンの π 共役はプロトン付加に伴って弱体化し，プロトン化エチレンでは炭素の 2p_z 軌道はプロトンとの結合に参加することが示される。さらに表 6 の N_r の値より，プロトンへの電荷移動は主として炭素の 2p_z 軌道の電子によって行なわれていることが認められる。これらの結果はプロトン

がエチレンの二重結合に付加するという従来の実験事実とよく一致している。

また，非対称型のプロトン化エチレン(II)では，正電荷は図 5 に示すようにプロトンの付加しない炭素上に集中し，エチルカチオンで正電荷が CH₂ 基の炭素に局在しているという事実と対応する。なお，この型の化合物の LV の電子分布は大きく未付加の炭素の軌道 (主として p_z 軌道) に局在するとともに，そのエネルギーもエチレンのそれよりさらに低下し，求核試薬の攻撃が容易に未付加の炭素に行なわれることを示している。

表6 エチレンおよびプロトン化エチレンの N_r

	C				H^+
	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
エチレン	1.197	0.981	1.067	1.000	—
プロトン化エチレン (I)	1.196	0.924	1.064	0.715	0.680
" (II) { C_1 C_2	1.174	0.957	1.064	0.992	0.693
	1.220	0.942	1.064	0.428	0.693
" (III)	1.190	0.953	1.083	0.670	0.695

3.3.2 ベンゼニウムイオン 芳香族置換反応の中間体の模型として，ベンゼニウムイオンについて数々の計算例が報告されているが^{16,17,18,19)}，これまでのとりあつかいでは， π 電子近似にメチレン基の超共役を考慮したもののがほとんどである。extended Hückel 法を用いて σ 系をも考慮した Hoffmann の計算¹⁶⁾ では，プロトンの付加に伴うベンゼン環の幾何学的配置の変化は考慮されていない。著者らはメチレン基を除いた部分はベンゼンと同一とし，メチレン基の炭素と隣接炭素間の距離を 1.55 Å， $\angle HCH$ を 110° とし，二つの水素はベンゼン環の作る面に対称にとることによって sp³ 混成に近い構造を仮定して計算を行なった。構造および M_x, M_{xy} の計算結果は図 7 に示す。

- 17) N. Muller, L. W. Pickett, R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4770 (1954); L. W. Pickett, N. Muller, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1400 (1953).
- 18) T. Morita, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **33**, 1486 (1960).
- 19) I. Hanazaki, S. Nagakura, *ibid.*, **38**, 1298 (1965).

形式 π 電荷の計算値は表7に示すように、Mulliken¹⁷⁾、および長倉¹⁹⁾の結果と傾向はほぼ一致するが、オルト・パラ位置の値に差が認められる。 M_x の計算値ではオルト・パラ位置の値の大ききの順序が逆転するが、その値の差はわずかである。Hoffmannの結果¹⁶⁾と比較して、炭素の電荷の順序に若干の差が認められるが、判定すべき実験事実はまだみいだせない。

図7 ベンゼニウムイオンの M_x , M_{xy} と計算に用いた構造

つぎに軌道エネルギーについては、 π 準位として -15.49 , -13.88 , -12.82 eV と得られ、森田¹⁸⁾ の -21.38 , -18.38 , -16.59 eV, 長倉¹⁹⁾ の -23.35 , -19.93 , -18.36 eV と比較すると、軌道の順序は一致したが、絶対値には大きなひらきがある。

表7 ベンゼニウムイオンの形式 π 電荷

	C				H ₂
	1	2	3	4	
本 報 告	-0.061	+0.270	-0.008	+0.257	+0.231
Mulliken	+0.076	+0.183	+0.094	+0.198	+0.172
長 倉	-0.059	+0.185	+0.114	+0.191	+0.269

る。また、ベンゼニウムイオンの π 型被占準位のエネルギーとベンゼンのそれとの差は約 2.0 eV と得られたが、Mulliken¹⁷⁾ の 17.7 kcal/mol, 森田¹⁸⁾ の 19.7 kcal/mol という超共役エネルギーの計算値とくらべてかなり大きな値となっている。一方、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の最低エネルギーは 2.41 eV と計算され、長倉¹⁹⁾ の 3.42 eV, および Dallinga²⁰⁾ の実験値 3.35 eV よりも小さな値となった。なお、この方法では HO に σ 型軌道があらわれ、軌道のエネルギー順序には若干疑問な結果が得られた。

なお、計算にあたってはユニコン委員会を通じて日本 IBM 社の 7090 型計算機を使用した。

(昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

- 20) G. Dallinga, E. L. Mackor, A. A. V. Stuart, *Mol. Phys.* 1, 123 (1958).

アミノアントラキノン溶液の吸収スペクトル

(昭和 40 年 11 月 29 日 受理)

飛 田 満 彦^{*1}

電子スペクトルから、染料分子の溶液または分散浴中の状態に関する情報を得るための基礎的な研究の一環として、分散染料、建築染料の母体である 1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノンのベンゼン、エチルアルコール中の吸収スペクトルを検討した。吸収スペクトルの解析を、ガウス関数型の単位スペクトルに分割して行ない、単位スペクトルの変化から溶液内のアミノアントラキノンの状態を検討した。エチルアルコール中では、ベンゼン中よりも深色となるのは、平行移動ではなく、長波長部に新しい単位吸収帯が現われるためであり、かつこれがエチルアルコールとの水素結合によるものであるとした。アミノ基の水素とアルコール酸素との間には、1-アミノ体は水素結合はつくりにくい、2-アミノ体は 1:1 の水素結合体をつくり得ることを示した。2-アミノアントラキノンのエチルエーテル中のスペクトルをベンゼン-エーテル中のスペクトルから算出し、この第1吸収帯が、エチルアルコール中の第2吸収帯に一致することから、アルコール中の第2吸収帯はアミノ基水素と、アルコール酸素間の水素結合に関係があることを示した。

1 緒 言

染料の繊維への染色機構を明らかにするためには、染料の溶液、分散浴、繊維基質中における染料の吸着、会合状態を知る必要がある。この染料の状態に関する情報を得る一手段として、可視部吸収スペクトルが用いられて来ている。しかし、染料（ことに分散染料）のスペクトルまたはスペクトル変化が、染料の状態とどのような相関関係にあるかについての、基本的な研究が余りなされていないので、吸収スペクトルに関する解釈に任意性が入ることが少なくない。したがって、吸収スペクトルから正しく情報を得るために、染料溶液、分散浴、基質中のスペクトルに関する基本的な研究が必要であると考えられる。

吸収スペクトルを用いて議論を行なう場合には、まずスペクトルの表示法について考えねばならない。一般にスペクトルは位置

と強度で表示する。位置は最大吸収波長 $\lambda_{\max}$ (または波数 $\nu_{\max}$) で示し、強度は分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$, 面積強度 $\int \epsilon d\nu$, または振動子強度 f で示す。しかし、 $\lambda_{\max}$ にそれほど顕著な変化が見られなくとも、スペクトルの幅が広がり何らかの変化があると考えられる場合がある。このような場合には、位置、強度とともにスペクトルの形状の変化も考慮する必要がある。

本研究では、これらの点を考慮し、分散染料、建築染料の母体である 1-アミノアントラキノン、2-アミノアントラキノン溶液の可視部吸収スペクトルを解析し、アミノアントラキノンの溶液中における挙動について、若干の知見を得たので報告する。

2 結果および考察

2.1 吸収スペクトルの解析

吸収スペクトルの形状を問題にする場合には、吸収スペクトルを対称関数の線型結合で表わせばよい。対称関数としては従来ガ

*1 Mitsuhiro HIDA 東京大学工学部：東京都文京区本郷。