Σv の値の変化はよくこのことを示す。しかしベンゼンのみの等温線より予想される小径毛管は完全には消失しない。このことはベンゼンの収着系を急速に 0°C より -195.7°C に冷却するとき、収着系の温度不均一により収着ベンゼンの一部が移動すること、ならびにベンゼンの固化にともなう体積収縮により間隙が発生すること等に原因すると思われる。とくに後者は v_B の値の決定に直接関係があるので、ほとんどベンゼンによって飽和させた IV-3 の実験を行い、ベンゼン収着後の v_N とベンゼンのみのかのときの V_B との値の差より収着ベンゼンの平均密度 ρ を求め -195.7°C において 1.052 g/cc の値を得た。固体のベンゼンの ρ の文献値が見当たらないのでこの値を用いて求めた予収着ベンゼンの容積を v_B' として示す。ケイ酸ゲルの場合 v_B' の増加にともない v_N は一般に減少するが、その和 $V_S = v_B' + v_N$ は表および第 6 図に示した点線のごとく予収着の充填率に関せずベン

第 6 図

ゼンと窒素との収着量の加成性が成立すると見ることが出来る。このことも毛管半径が分子半径に比して十分大きければ予想されることと一致する。しかし同様のことを分子大の毛管が大部分を示している活性炭について見ると第 6 図実線のごとく v_B' をとると v_B をとるとベンゼンの充填率の増加にともない V_S は著しく低下する。このことは微細毛管については収着分子の種々の性質、とくにその大きさと毛管表面の性質との関係により V_S が大きな影響をうけることを明らかにするもので、機械的毛管凝縮理論の適用されなくなることを示す。いまの場合は細孔の入口にベンゼンが吸着して内部に窒素分子の拡散するのを妨害したためと考えることができるであろう。

5. 総 括

ケイ酸ゲルならびに活性炭にベンゼンをあらかじめ収着させた上の窒素ガスの収着等温線を測定した。得た結果は半定性的ではあるがケイ酸ゲルに関しては、その毛管の大孔性を確かめ、かつベンゼンの予収着量の増加にともない全収着容積は加成性を示し、全表面積は減少して毛管凝縮の起っていること、また活性炭に関してはその大なる表面積より特殊な毛管構造を推論できた。ゆえにこの方法は予収着質密度の温度変化、ならびに完全に温度を均一に保って冷却することの困難にともなう難点はあるが、毛管構造を探る一つの新方法と思われる。

(昭和 29 年 4 月、日本化学会第 7 年会講演)

(東京工業大学物理化学教室、東京都目黒区) (昭和 29 年 9 月 20 日受理)

シクロブタジエンの構造と電子状態*

志 田 正 二・九 里 善 一 郎

1. 緒 論

シクロブタジエン C_4H_4 は今日なおその存在が確認されていないが、アセチレンの光重合および熱重合の二量体中間生成物としてしばしば仮定されている¹⁾。また理

論的にも重要かつ興味ある分子である。いうまでもなく、この分子はもっとも簡単な環状共ヤク二重結合系であって、量子化学発達初期の時代より²⁾ 今日にいたるまで、ベンゼンとならんで多くの重要な理論的研究の対象となってきた。その結果この分子はベンゼンと一見類似した

* 本論文は *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, No. 4, 243 (1954) に Letter (The Structures and Electronic States of Cyclobutadiene) として掲載されたものの詳報である。

1) たとえば Z. Kuri, S. Shida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **25**, 116 (1952); Z. Kuri, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, 330 (1954).
2) E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931).

分子構造をもっているが、その予期される性質はいろいろの点でベンゼンと著しく相違することが明らかとなった。理論的に問題になっている諸点を列挙すれば、(1) 分子の不安定性、(2) σ 結合の歪、(3) 共鳴エネルギー、(4) 基底状態の項の種類、(5) 予想される分子の形状等である。

これらはもちろん相互に関連するものである。Penn-ey³⁾および Wheland⁴⁾はこの分子の不安定性を σ 結合の歪に帰しているが、Coulson および Moffitt⁵⁾によればこの歪は分子の存在を不可能ならしめるほど大きいものではなく、もしこの分子が実在しないとすればその原因は正方形分子の縮退した分子軌道にあるとしている。最近 Coulson⁶⁾はもし実在するとすれば同じ理由により正方形は不安定で矩形をとるだろうと示唆している。Craig^{7,8,9)}はこの分子の共鳴エネルギーが小さいことより、やはり正方形より矩形をとるものと考えている。その他 Lennard-Jones および Turkevich¹⁰⁾も電子の相互作用を含まない簡単な分子軌道法による計算の結果、同じ結論に達している。しかしこれらの想像はいずれも不確かな仮定(たとえば電子間の相互作用の無視等)の上に立っているか、あるいは定性的な予想である。それ故より厳密な方法を用いてこれらの予想される幾つかの分子構造について実際にエネルギーを計算し、分子構造の変化に伴って電子状態、ことに基底状態のエネルギー、多重度、対称性がどのように推移するかを調べることは興味深い問題であろう。いま一つの目的はもしこの分子が実在するとすれば、かなりの短生命でも最近発達した閃光光源を利用してその吸収スペクトルをとりうる可能性があるから、この場合許容転移による強い吸収がどの辺に出そうであるか、大体の目安でも欲しいということである。これらの目的には π 電子のほか、 σ 電子をも含めての計算が望ましいことはもちろんであるが、この種の計算は著しく複雑となるのでここでは σ 電子は一応計算外におき、この分子を4個の π 電子の系として取扱った。すなわちまず普通の逆対称化分子軌道(ASMO)法を用いて正方形を含めた5個の矩形構造について全電子配置のエネルギーを計算し、つぎにこの結果に Moffitt

の分子内原子(atoms in molecules)の方法による補正を加え、これら両者を比較した。特別の場合の外、電子配置相互作用(CI)は含めなかった。

2. ASMO 法による電子配置

エネルギーの計算

仮定した分子構造は第3図の下部に記したように、一辺 $1.40 \text{ \AA}$ の正方形 I から、正規の二重結合距離($1.54 \text{ \AA}$, $1.33 \text{ \AA}$)を長短両辺とする矩形 V までの計5個である。II から V までは長辺は $0.04 \text{ \AA}$ とび、短

第1図

辺は $0.02 \text{ \AA}$ とびで、ただ I, II の間のみはそれぞれの半分にとつてある。分子軌道 $\phi_1 \sim \phi_4$ は4個の炭素原子(第1図)の $2p\pi$ 原子軌道 $\chi_a, \chi_b, \chi_c, \chi_d$ の一次結合として次式で与えられる*

$$\begin{array}{cc} D_{2h} & D_{4h} \\ (\text{矩形}) & (\text{正方形}) \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \phi_1 = \frac{1}{\sqrt{4\sigma_1}} (\chi_a + \chi_b + \chi_c + \chi_d), & b_{1u} \quad a_{2u} \\ \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{4\sigma_2}} (\chi_a - \chi_b - \chi_c + \chi_d), & b_{2g} \\ \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{4\sigma_3}} (\chi_a + \chi_b - \chi_c - \chi_d), & b_{3g} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{array}} \right\} e_g$$

$$\phi_4 = \frac{1}{\sqrt{4\sigma_4}} (\chi_a - \chi_b + \chi_c - \chi_d), \quad a_{1u} \quad b_{2u}$$

ここに σ は規格化因子、 b_{1u} 等は分子軌道の属する D_{2h} (または D_{4h}) 対称群の既約表現を意味する。これら四つの分子軌道のエネルギー準位を模式的に示せば第2図のごとくである。これらの軌道に4個の π 電子を

第2図

Pauli の禁制を考慮しつつあてはめて得られる電子配置は36通りある。前記5個の分子構造につき、これら全電子配置のエネルギーを計算した。原子軌道としては Slater の函数を用い、有効核電荷は $Z=3.18$ ととり

* D_{4h} の場合 ϕ_2, ϕ_3 は縮退し $\phi_2 = \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{4\sigma}} (\chi_a \mp i\chi_b - \chi_c \pm i\chi_d)$ となる。

- 3) W. G. Penney, *Proc. Roy. Soc. A* **146**, 223 (1934).
- 4) G. W. Wheland, *ibid.* **A164**, 397 (1938); *J. Chem. Phys.* **2**, 474 (1934).
- 5) C. A. Coulson, W. Moffitt, *Phil. Mag.* **40**, 1 (1947).
- 6) Coulson 教授より著者への私信。
- 7) D. P. Craig, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3175.
- 8) D. P. Craig, *Proc. Roy. Soc. A* **202**, 498 (1950).
- 9) D. P. Craig, *Discussions Faraday Soc.* No. **9**, 5 (1950).
- 10) J. E. Lennard-Jones, J. Turkevich, *Proc. Roy. Soc. A* **158**, 297 (1937).

第1表 分子軌道積分 (e.V.)

	V	IV	III	II	I
I_1	-30.1612	-30.3605	-30.6023	-30.8384	-30.9770
I_2	-25.5526	-25.3040	-25.0324	-24.7993	} -24.6680
I_3	-22.9318	-23.4041	-23.8988	-24.3953	
I_4	-19.4949	-19.5550	-19.6579	-19.7250	-19.7510
J_{11}	10.5508	10.5992	10.6420	10.6797	10.7022
J_{22}	10.2511	10.2813	10.2550	10.2757	} 10.2809
J_{33}	10.1252	10.1425	10.2173	10.2580	
J_{44}	10.4725	10.4275	10.5067	10.5365	10.5586
J_{12}	10.2658	10.2952	10.3004	10.3207	} 10.3302
J_{13}	10.1767	10.2186	10.2623	10.3060	
J_{14}	10.2044	10.2277	10.2653	10.2874	10.3056
J_{23}	10.1823	10.2122	10.2377	10.2736	10.2878
J_{24}	10.4574	10.4963	10.5343	10.5780	} 10.6040
J_{34}	10.4755	10.4699	10.5460	10.5793	
K_{12}	2.8881	2.8283	2.7443	2.7390	} 2.6381
K_{13}	2.4411	2.4952	2.5472	2.6084	
K_{14}	1.5274	1.5131	1.5071	1.4905	1.4847
K_{23}	1.7934	1.7948	1.7877	1.7903	1.7883
K_{24}	2.7477	2.8043	2.8667	2.9164	} 2.9491
K_{34}	3.1853	3.0801	3.0466	2.9813	

また三、四の多中心積分も Parr および Mulliken のと同じ方法¹¹⁾ により計算に入れた。原子軌道に関する積分の値は小谷および共同研究者¹²⁾ の最近の表、Kopineck¹³⁾ の表、のほか penetration integral は Berthier¹⁴⁾ の計算した表から得た。これらの原子軌道積分を用いて計算した分子軌道積分の値を第1表に示す。表中の記号は Parr および Mulliken¹¹⁾ にしたがう、 I は core 積分、 J および K はそれぞれクーロン積分および交換積分を表わす。

しかるときは各電子配置のエネルギーは次式によって求められる。

- 11) R. G. Parr, R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **18**, 1338 (1950).
- 12) M. Kotani, E. Ishiguro, K. Hijikata, T. Nakamura, A. Amemiya, *J. Phys. Soc. Japan* **8**, 463 (1953).
- 13) H.-J. Kopineck, *Z. Naturforsch.* **5a**, 420 (1950); **6a**, 177 (1951).
- 14) G. Berthier, *J. chim. phys.* **50**, 194 (1953).

* 10 個の J の値がどの構造でもほとんど一定値を示しているのはベンゼンの場合 (R. G. Parr, D. P. Craig, I. Ross, *J. Chem. Phys.* **18**, 46 (1950)) と同様である。正方形 I に関する Craig の論文⁸⁾ 中 J_{44} に相当する γ_{22} の値が 11.1288 e.V. となっているのは少し大き過ぎるようである。その他の値は大抵 0.1 e.V. の範囲内で本表の値と一致している。

(l^2m^2)型電子配置

$$E = 2I_l + 2I_m + J_{ll} + J_{mm} + 4J_{lm} - 2K_{lm}, \quad (1)$$

(l^2mn)型電子配置

$$E = 2I_l + I_m + I_n + J_{ll} + 2J_{lm} + 2J_{ln} + J_{mn} - K_{lm} - K_{ln} \pm K_{mn}. \quad (2)$$

l, m, n , は分子軌道の番号。(2)式において一重項は正記号を、三重項は負記号をとる。これらのほか(1234)の電子配置から一重項が2種、三重項が3種、五重項が1種できるが、一重項については Coulson ら¹⁵⁾の論文の波動関数を用い、三重項については中村ら¹⁶⁾の論文のものを用いて計算した。計算結果を第2表に示す**。また第3図中に以下の議論に直接必要な低電子状態のみを細線で記入した。

- 15) C. A. Coulson, J. Jacobs, *Proc. Roy. Soc. A* **206**, 287 (1951).
- 16) T. Nakamura, K. Ohno, M. Katani, K. Hijikata, *Progr. Theor. Phys.* **8**, 387 (1952).

** (1²2) と (1²3) の $1A_{1g}$ 電子配置は正方形では 2,3 分子軌道の縮退のため Craig⁸⁾の記号で $2\zeta(11:11)=3.4$ e.V. の間隔にある $1B_{1g}$ と $1B_{2g}$ に分れるが、矩形についての計算に CI を考慮してない関係上、第2表ではこれを無視し正方形を矩形の延長として取扱った。

第2表 全電子配置のエネルギー (e.V.)

電 子 配 置	項 の 種 類	V	IV	III	II	I
$1^2 2^2$	$^1 A_{1g}$	0.709	1.120	1.386	1.529	} 1.782
$1^2 3^2$	$^1 A_{1g}$	6.359	5.142	3.856	2.518	
$1^2 4^2$	$^1 A_{1g}$	15.517	15.122	14.724	14.300	14.102
$2^2 3^2$	$^1 A_{1g}$	16.600	16.307	16.030	15.703	15.481
1234	$^1 A_{1g}$	17.355	17.044	16.691	16.289	16.128
1234	$^1 A_{1g}$	20.157	20.032	19.870	19.655	19.599
$2^2 4^2$	$^1 A_{1g}$	23.009	23.407	23.834	24.290	} 24.564
$3^2 4^2$	$^1 A_{1g}$	27.321	26.409	25.749	24.951	
1234	$^3 A_{1g}$	14.477	14.041	13.585	13.106	12.855
1234	$^3 A_{1g}$	14.662	14.423	14.136	13.822	13.701
1234	$^3 A_{1g}$	15.275	15.040	14.775	14.438	14.323
1234	$^5 A_{1g}$	5.083	4.824	4.499	4.105	3.994
$1^2 23$	$^1 B_{1g}$	5.319	4.926	4.412	3.820	3.576
$12^2 4$	$^1 B_{1g}$	13.079	13.493	13.806	14.081	} 14.333
$13^2 4$	$^1 B_{1g}$	18.058	17.006	15.994	14.908	
234^2	$^1 B_{1g}$	26.948	26.706	26.581	26.371	26.359
$1^2 23$	$^3 B_{1g}$	1.733	1.336	0.836	0.240	0.000
$12^2 4$	$^3 B_{1g}$	10.025	10.467	10.792	11.099	} 11.363
$13^2 4$	$^3 B_{1g}$	15.004	13.980	12.980	11.926	
234^2	$^3 B_{1g}$	23.362	23.116	23.005	22.794	22.783
$1^2 24$	$^1 B_{2u}$	10.955	11.069	11.073	10.999	} 11.075
$1^2 34$	$^1 B_{3u}$	14.300	13.399	12.519	11.571	
$12^2 3$	$^1 B_{2u}$	10.934	11.057	11.087	11.064	} 11.122
123^2	$^1 B_{3u}$	14.229	13.408	12.534	11.695	
124^2	$^1 B_{3u}$	22.013	21.948	21.874	21.832	} 21.790
134^2	$^1 B_{2u}$	23.697	23.110	22.615	22.073	
$2^2 34$	$^1 B_{3u}$	23.166	23.126	23.160	23.116	} 23.170
$23^2 4$	$^1 B_{2u}$	24.800	24.309	23.902	23.461	
$1^2 24$	$^3 B_{2u}$	5.459	5.461	5.339	5.167	} 5.177
$1^2 34$	$^3 B_{3u}$	7.930	7.239	6.425	5.609	
$12^2 3$	$^3 B_{2u}$	6.052	6.067	5.993	5.848	} 5.846
123^2	$^3 B_{3u}$	8.453	7.752	7.046	6.217	
124^2	$^3 B_{3u}$	16.237	16.292	16.386	16.354	} 16.514
134^2	$^3 B_{2u}$	18.815	18.120	17.521	16.857	
$2^2 34$	$^3 B_{3u}$	16.796	16.966	17.066	17.154	} 17.272
$23^2 4$	$^3 B_{2u}$	19.304	18.701	18.168	17.539	

計算結果の考察

(1) 第2表の結果を図示すれば一見して明らかになることであるが、全電子配量のエネルギー準位は三つの大きい群(または帯)に分類する。これは構造 **I** でもっとも明瞭である。すなわち **I** では 1.782~5.846 e.V.;

11.075~19.599 e.V.; 21.790~26.359 e.V. の3群に分れている。そして **I**→**V** の構造変化に際し、各々の群の中では準位の交叉(上下の入替)が起るが、別の群に属する準位の間では交叉がまったく起らない。このことは現象としては面白いが、対称性が **I**→**V** に下るにつれて

ンと同じく $1.54 \text{ \AA}$ とし、拋物線ポテンシャルとエタンの C-C 振動の力定数 ($4.50 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$) を仮定して概算すると上の変形において差引わずかではあるが (約 3 kcal) エネルギーを必要とすることになる。したがって π , σ の両方を考えても **V** は **I** よりもエネルギーが高いことになる。しかしこの結論はそのまま受取ることはいえない。それはしばしば指摘されているように、一般に ASMO 法では対応した一重項と三重項の間隔あるいは一般に CI によるエネルギーの開きが大きすぎるという欠点があることである。いまの場合でも正方形 **I** の最低の四つの準位 (下より $^3A_{2g}$, $^1B_{2g}$, $^1B_{1g}$, $^1A_{1g}$) の間隔は実際にはもっと接近すべきであると思われる。このように考えれば **V** が **I** より安定となる可能性は十分に考えられる。

(4) 許容転移: 対称性の考察より明らかなごとく、正方形 D_{4h} の縮退した E_u 状態は矩形 D_{2h} では分裂して B_{2u} と B_{3u} の二つの準位を生ずる。初めの予想では **I** → **V** の構造変化に伴って一方は上り、他方は下るものと考えたが (Jahn-Teller 効果¹⁷⁾), 計算結果は一方は上るが他方はほとんど変らない*。したがって **I** においては $^1B_{2g} \rightarrow ^1E_u$, **II** ~ **V** においては $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$ の許容転移の構造変化に伴う増減はもっぱら下の状態の上下に依存する。上の計算では **I** で 9.3 e.V. (2, 3 の軌道の縮退を考慮すると 11.0 e.V.^{**}), **V** で 10.25 e.V. となった。なお正方形について Craig⁹⁾ の行った全部の CI を入れた計算では 10.8 e.V. である。

3. “分子内原子”の方法による補正

Moffitt が最近発展させた分子内原子の方法¹⁸⁾は $O_2^{19)}$, エチレン²⁰⁾, アリル遊離基²¹⁾およびシスブタジエン²²⁾について驚くほどよい実験値との一致を示している。最近 Moffitt と Scanlan²³⁾はシクロブタジエン (正方形) およびベンゼンに同じ方法を適用している。Wolfsberg²²⁾もまた同じ方法をシクロブタジエンに適用しているが、結果は大体同様である。この方法の特長の一つは同じエネルギーの軌道配置から生ずる二つの準位 (たとえば一重項と三重項) の間隔が普通の ASMO 法よりもずっと

小さく出ることである。たとえば正方形のシクロブタジエンの場合最低の四つの準位はわずか 0.25 e.V. 内に密集する²³⁾。も一つの特長は CI を入れた効果が ASMO 法におけるよりも遙かに小さいことである。Moffitt の理論の紹介は省略するが、いまの場合この分子の ASMO 準位に加えるべき補正は ($l^2 m^2$) 型電子配置からは 1.61 e.V.^{***} の 4 倍を、($l^2 mn$) 型の一重項および三重項からはそれぞれ 1.61 e.V. の 5 倍および 3 倍を減ずることである。したがってもし正方形の基底三重項準位 $^3A_{2g}$ をエネルギーの基準にとることにすれば、($l^2 m^2$) 型からは 1.61 e.V. を、($l^2 mn$) 型一重項からは 3.22 e.V. を減ずればよい。第 2 表の全電子配置の中、低エネルギーのものにこの補正を加えた結果を第 3 図に示す。

計算結果の考察

(1) 基底状態と分子の形: 図より明らかなごとく最低の $^1B_{2g}$ (正方形) - $^1A_{1g}$ (矩形) の準位が各構造を通じて 1.61 e.V. ずつ下る結果、正方形 **I** では $^1B_{2g}$ は $^3A_{2g}$ にきわめて接近する。**I** → **V** にしたがって $^1B_{2g}$ - $^1A_{1g}$ は次第に下って行き、**V** では **I** の $^3A_{2g}$ より 0.9 e.V. , **V** の $^3B_{1g}$ より 2.6 e.V. 低く位置する。したがって **I** ではともかく、**V** の基底状態が $^1A_{1g}$ であることは確かである。またこの結果より π 電子系に関しては **V** は **I** よりかなり安定であるということが出来る。前述 (2.) の比較的小さい σ 結合の変形エネルギーを考慮してもこの結論は変らない。以上では CI は考慮に入れていないが、正方形の場合の Moffitt ら²³⁾ および Wolfsberg²²⁾ の結果が示すごとく全部の CI を入れても四つの最低準位が一群となって (準位の順序は多少入れ替るが) 約 0.5 e.V. 低下するだけでとくに目立った効果は見られない。第 1 表に示したように K および J 等の積分の値が **I** → **V** の構造変化に際しても大した変化を示さないことと、一般にこの方法では CI 導入の効果が小さいことを合せ考えれば、**I** 以外の **II** ~ **V** の構造でも大体同様の傾向を示すものと思われる。したがって **I** と **V** の基底状態の相対的な高さを比較する上には CI の導入は大きな影響はないものと推論される。以上の結

17) たとえば大井, 柳川, “那表現と原子および分子” 287頁 (1950) 裳華房。

* これは **I** → **V** の変形が必しも最低エネルギーの (すなわちポテンシャル図の谷に沿った) 変形でないためであろう。

** 前記 324 頁脚註(**) 参照。

18) W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. A* **210**, 245 (1951).

19) W. Moffitt, *ibid.* **A210**, 224 (1951).

20) W. Moffitt, J. Scanlan, *ibid.* **A218**, 464 (1953).

21) W. Moffitt, *ibid.* **A218**, 486 (1953).

22) M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.* **21**, 943 (1953).

23) W. Moffitt, J. Scanlan, *Proc. Roy. Soc. A* **220**, 530 (1953).

*** この値はつぎのごとく計算される。 $\tilde{Q} = \iint |\chi_A(1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_A(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2$ の計算値は 16.93 e.V. である。シクロブタジエンの 4 個の炭素原子を無限に引離したとき、すべての J および K の漸近値が $\tilde{Q}/4$ となることはこれらを原子軌道積分に展開すれば明らかである。一方 $\tilde{Q}$ は炭素原子のイオン化ポテンシャルと電子親和力の差の理論値である。これの実測値は $Q = 10.5 \text{ e.V.}$ で前者より 6.43 e.V. 小さい。したがって (1), (2) 式の J , K 一個当りの補正値は $\frac{\tilde{Q}}{4} \times \frac{Q - \tilde{Q}}{\tilde{Q}} = -643/4 = -1.61 \text{ e.V.}$

論としてシクロブタジエンは正方形では安定に存在しない。もしこの分子が実在するとすれば矩形(必しも **V** とは限らない)をとるものといえることができる。

(2) 許容転移: 補正を加えた結果上の ${}^1E_u-{}^1B_{2u}$ 準位が下の ${}^1B_{2g}-{}^1A_{1g}$ 準位に対して相対的に 3.22 e.V. と大巾に下るため許容転移の値は前記 ASMO 法の値に比し著しく小さくなり, 正方形 **I** で 7.8 e.V., 矩形 **V** で 8.6 e.V. となる。エチレン, ブタジエン等の許容転移と比較するとき, **V** の 8.6 e.V. という値は ASMO 法の 10.25 e.V. にくらべ, より妥当な値と思われる。*CI* の導入, およびこの分子のように歪のある分子では無視できないと想像される $\sigma-\pi$ 相互作用の考慮によって幾分の変化があることが予想されるが, いずれにせよ許容転移が石英紫外領域内に入ることはあまり期待できない。

4. 総 括

(1) シクロブタジエンを 4 個の π 電子の系として, 正方形 **I** (1.40~1.40 Å) から 矩形 **V** (1.33~1.54 Å)

にいたる計 5 個の分子構造について, 全電子配置のエネルギーを *CI* を含まない普通の ASMO 法を用いて計算し, つぎにこの結果に Mofitt の分子内原子法による補正を加えた。

(2) ASMO 法では **V** の基底状態 ${}^1A_{1g}$ は **I** の基底状態 ${}^3A_{2g}$ より 0.7 e.V. 高く計算され, 分子のより安定な構造について明確なる結論が得られないが, 分子内原子法では前者は後者より 0.9 e.V. 低く計算され, σ 結合の比較的小さい変形エネルギーを考慮に入れてもなお正方形が不安定になること, もしこの分子が実在するとすれば矩形構造をとるべきことが結論された。

(3) 矩形 **V** における許容転移 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ は ASMO 法では 10.3 e.V., 分子内原子法では 8.6 e.V. となった。後者を妥当な値と考える。

本研究にあたり C. A. Coulson 教授, 本学物理学教室新楽和夫助教授, ならびに当教室の森 雄次, 樋口治郎の両氏より種々有益な御助言を得た。記して厚く感謝の意を表する。

(昭和 29 年 4 月, 日本化学会第 7 年会講演)

(東京大学理学部化学教室, 東京都文京区) (昭和 29 年 9 月 22 日受理)

オルソ・ニトロソレゾルシンモノメチルエーテルによるコバルトの新比色定量法

鳥 井 鉄 也

緒 言

近来コバルトの生化学的意義が注目されつつあり, またたえずニッケルにつきまとうコバルトの定量, あるいは地球化学的研究等において, 微量コバルトの迅速正確な定量法が望まれている。

従来コバルトの比色定量法としては, α -ニトロソ- β -ナフトール法¹⁾, ロダンアンモン法²⁾, ニトロソ-R-塩法³⁾等が多く用いられてきた。この他に β -ニトロソ- α -ナフトール法⁴⁾ および β -ニトロソ- α -ナフトール-4-ス

ルホン酸法⁵⁾等もあるが, これらを検討してみるとコバルトの微量定量法としてさらに感度がよく, 操作の簡単に行いうるような試薬の必要性を認める。しかるに Baudisch⁶⁾ がいわゆる Baudisch 反応を発表して以来, オルソ・ニトロソフェノールおよびその同族体の合成が容易に行えるようになり, これらの試薬による比色定量法としてオルソ・ニトロソフェノール法⁷⁾, オルソ・ニトロソクレゾール法⁸⁾, および 3 ニトロソサリチル酸法⁹⁾等がコバルトの新しい有機試薬として注目されてきた。

Ellis らのオルソ・ニトロソクレゾール法によれば,

- 1) F. W. Atack, *J. Soc. Chem. Ind.* **34**, 641 (1915); L. Waldbauer, N. M. Ward, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, 727 (1942).
- 2) E. S. Tomula, *Z. anal. Chem.* **83**, 6 (1931); R. S. Young, A. J. Hall, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 264 (1946).
- 3) H. S. Van Klooster, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 746 (1921); R. S. Young, E. T. Pinkney, R. Dick, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 474 (1946).
- 4) J. H. Yoe, C. T. Barton, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **12**, 405 (1940).

- 5) L. A. Sarver, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10**, 378 (1938); W. M. Wise, W. W. Brandt, *Anal. Chem.* **26**, 693 (1954).
- 6) O. Baudisch, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 622 (1941).
- 7) C. Cronheim, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **14**, 445 (1942).
- 8) G. H. Ellis, J. F. Thompson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17**, 254 (1945); R. L. Gregory et al., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* **34**, 710 (1951).
- 9) M. H. Perry, E. J. Serfass, *Anal. Chem.* **22**, 565 (1950); G. van Dervoot, B. S. Fletcher, M. H. Perry, K. B. Arsem, *Z. anal. Chem.* **128**, 517 (1948).