最近の量子化学と有機反応

福 井 謙 一*

A Recent Quantum-chemical Interpretation of Organic Reactions

Kenichi Fukui

I. 緒 言

20世紀のはじめ、物理学の方では原子の構造が明らかにされたが、原子がどのような力で分子を作っているかということに対しては、量子力学が生れるまでは本当の解答は与えられなかったといつてよい。アメリカの Lewis および Langmuir などのすぐれた化学者の努力によって原子価という重要な化学的概念は得られたが、分子のなりたちを明らかにする根本的な物理的原理は、1925~6年に量子力学が誕生するまでは明らかでなかった。量子力学が化学の世界に与えた影響はまことに量り知れないものであって、まずその手初めとして1927年、すなわち量子力学の誕生の翌年に、Heitler と London によって、2個の水素原子がどのようにして1個の水素分子を作り得るかという問題に初めて本質的な解答が与えられた。これによっていわゆる共有結合の本性なるものが物理的に明らかにされたのであって、その意味でこの仕事は化学にとってもきわめて大きな意義をもつものである。

量子力学はその後も簡単な科学的体系に応用され、化学的事象の理解に大いに役立つことが証明され、ごく単純な現象についてはきわめて精確な結果を与え、ある場合にはその精度は実測の精度を上まわるとさえいわれたほどで、これはまた量子力学の実験的検証の一つともなり得たといえる。ところがやや込みいった化学の問題になると、数値的な答を満足のゆく程度の精確さで得ることはあまり成功しないことが追々と判ってきた。これは量子力学の有する根本的な短所である数学的な困難さのためであると同時に、化学の有する本質的に複雑な性格のためであるといえる。この前者の困難は、いうまでもなく量子力学の化学の問題に対する応用が、ほと

んどすべて Schrödinger 方程式と呼ばれる二階の偏微分方程式を解くことを通じて行なわれ、しかもその方程式を解く操作が困難をきわめるという事実に基づいている。具体的にいうと Schrödinger 方程式が解析的に精確に解ける原子分子というのは、わずかに水素原子 H、ヘリウムイオン He^+ などと、水素分子イオン H_2^+ に限られる。He 原子になり、 H_2 分子となると、もはや近似的な解き方しか判っていない。後者の困難は、化学の方法論における画一的な模写主義、モデル主義と、現実に関個々の化学的現象にみられる個別的な多様性とのあいだの食違いに基ずくと考えられる。いまここに1個の分子が成分原子から作られるときのエネルギーを求めるとする。まずこれを量子力学の方法のみに頼って、つまり経験によって得た数値に一切頼らずに、もちろん近似的にはあるが、計算することは一応原理的に可能であり、その具体的方法もすでに明らかにされている。ただそれを現実の化学の問題に役立つ程度の精確さで実際に計算するということになると、これはきわめて困難なのである。

すなわち現在電子計算機のような計算機械が非常な発達を遂げたために、従来手廻しの計算機あるいは電動計算機でやって数カ月あるいはそれ以上もかかったような面倒な計算が、わずかに数分あるいは数十分でできるようになったのであるが、それにもかかわらず、そのエネルギーを化学の問題に使える程度の精確さで求め得るような分子は、数十万に上る既知分子のうち、水素、酸素、水、アンモニア、その他わずかに数えるほどしかないといっても過言ではないのである。

分子が原子から作られるときのエネルギーの計算においてすらこのようであるから、まして化学反応の速度の計算という段になると、かなり粗い近似を採用しても、これを経験にたよらないで量子力学の手段のみを使って

* 京都大学工学部（京都市左京区吉田本町）

遂行することは数学的にほとんど不可能に近い。すなわちこのような計算は最も簡単な化学反応 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ についてすら満足にはできていないのである。それ故 量子力学を 化学反応の問題にとり入れるためには、ぜひとも有効簡便な思い切った近似的手段の発見が望まれたわけである。

このような要望を満たすべく生れた近似的な理論が、いわゆる絶対反応速度論と呼ばれるもので、この理論の出現によって、その速度を理論的に求め得る化学反応の種類範囲は格段に広がったのである。それでもなおこの方法の応用範囲は単純な、あるいは特殊な化学反応に止まり、複雑な一般有機分子の関与する反応に対してはあまり有効とはいえなかった。やはり大きな分子の反応にはそれに適合した有効な独自の近似理論の出現が望まれたわけである。

ところで一方において有機化学の方では純粋に有機化学的方法で有機化学反応に関する広汎な実験から得た知識を総合して、複雑な反応の現象を統一的に理解しようとする努力が量子力学の誕生と相前後した頃から続けられ、Robinson, Ingold その他多くの学者の手によりいわゆる有機電子説と呼ばれる形にまでまとめあげられたのは周知のとおりである。有機電子説においては複雑な有機分子を構成する原子あるいは原子団の化学的物理的挙動を、主として電子の移動に基づく静電的な効果によるものとして理解しようとするものである。したがって有機電子説は当然量子力学の影響を受け、これを理論にとり入れる努力もなされたのであるが、有機反応の本格的な量子力学の理論というものは、やはり理論化学者の手により、逆に有機電子説の考え方を参考にして建設された。

このような量子力学的な有機反応理論が生れたのは 1931 年頃のことであって、それに貢献した先覚者はドイツの Hückel, アメリカの Wheland と Pauling, 韓国生れで現在アメリカ在住の 李泰圭博士 および Eyring, イギリスの Coulson, フランスの Pullman らであった。これらはいずれも電子移動を量子力学的に求め、その電子移動に基づく静電的な効果を化学反応性の説明にとり入れようと試みたものである。とくに Hückel の理論は後に述べる分子軌道法によるもので、これにより大きな共役化合物の反応性の論議が始めて可能となり、複雑分子の化学反応の量子化学的説明の基礎となった。

これに対し、1942 年頃から、絶対反応速度論の特徴の一部をとり入れた有機反応理論が生れた。前述の Wheland, イギリスの Dewar およびわれわれの理論、オーストラリアの Brown の理論などがこの分類に入

る。これは前述した絶対反応速度論における活性錯合体概念を採り入れ、それに対応したモデルを考えてそのエネルギーを計算し、原系との差をもって活性化エネルギーの尺度と考えるものである。以下主としてわれわれの理論を中心に、有機化学反応の量子力学的説明の現段階を紹介する。

II. 分子軌道法の理論の基礎

化学の分野に量子力学が適用されて大きな成功をもたらした理由の一つは、前述の分子軌道法という簡便な近似的方法が比較的有効に使われたことによる。元来化学者の興味の対象となる化合物の多くは多数の原子から成立っているが、分子軌道法はこれらの大きな化合物を取り扱う場合に とくに その威力を発揮する。そこでまず、分子軌道法について簡単に紹介し、後述の反応論において必要となる用語について最も簡単に説明する。

原子 A, B からなる 2 原子分子を考える。原子 A に所属する価電子の軌道を φ_A , また原子 B の価電子軌道を φ_B とする。これらの電子が結合状態においては、それぞれの核に束縛されることなく分子全体を運動の場とするものとみなし、そのような分子全体にひろがった波動関数（これを分子軌道という） Φ を価電子軌道の一次結合で近似的に表現する。すなわち

$$\Phi = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B \dots\dots\dots [1]$$

となる。ここで C_A, C_B は原子 A, B の価電子軌道の係数であって、その絶対値の平方はこの分子軌道にある電子の、原子 A, B における密度（存在確率）と解し得る。

電子の波動関数を [1] 式のようにあらわす近似法を LCAO-MO 法 (linear-combination-of-atomic-orbitals molecular orbital method) という。

これらの価電子軌道の結合の様式を分類してみる。結合軸のまわりに対称な軌道を σ 軌道、これに属する電子を σ 電子といい、結合軸を含む節面を 1 個もつ軌道を π 軌道、これに属する電子を π 電子といい、2 個の σ 軌道、 π 軌道の重なりで生ずる結合をそれぞれ σ 結合、 π 結合という。 σ, π 両軌道の関係は次図に模式的に示した。 σ 結合、 π 結合の概念は厳密には直線分子にしかあてはまらないが、そのほかの分子の場合もこの名称を準用することがある。たとえば、エチレンの C-H 結合や C-C の一重結合は σ 結合であり、C-C 二重結合の 1 つは π 結合である。

最初、分子軌道法は π 電子よりなる系を取り扱いの対象とする場合に大きな成功を収めた。すなわち、共役化合物において、殻内電子を無視し、さらに σ 電子は単に

π 電子の運動する場を構成する素材と考え、これをあらわには考慮せず、 π 電子のみに注目してその軌道を π 軌道のみ的一次結合によって作られる分子軌道であらわした¹⁾。これを π 電子近似といい、この近似法は、分子全体を運動するという π 電子の易動性を好都合に表現する方法として、Lennard-Jones, Coulson, Mulliken らの手によって発展させられ、その結果これらの化合物の反応性や物性を説明することに大いに役立った^{2,9)}。

この π 電子近似の方法をブタジエンを例にとって示す。左図のように炭素原子に番号を

つけ、各炭素原子に属する π 軌道 (分子平面に垂直の方向に広がっている) を $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ とすると、

分子軌道 ψ は

$$\psi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_3\chi_3 + C_4\chi_4 \dots\dots\dots [2]$$

と与えられる。

ここで変分法を適用し、軌道エネルギーが最小となるように係数 C_i の値を求める。その手続きを簡単に示すと、H を一電子の有効ハミルトニアンとすると、Schrödinger 方程式は

$$H\psi = \epsilon\psi \dots\dots\dots [3]$$

なる関係で与えられる。 ϵ は一電子のエネルギー値である。上式に [2] 式で与えられる ψ を代入してエネルギーを極小にする条件

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial C_r} = 0 \dots (r=1,2,3,4) \dots\dots\dots [4]$$

を用いると、次の形の連立方程式がえられる。

$$\left. \begin{aligned} (H_{11}-\epsilon S_{11})C_1 + (H_{12}-\epsilon S_{12})C_2 \\ + (H_{13}-\epsilon S_{13})C_3 + (H_{14}-\epsilon S_{14})C_4 = 0 \\ (H_{21}-\epsilon S_{21})C_1 + (H_{22}-\epsilon S_{22})C_2 \\ + (H_{23}-\epsilon S_{23})C_3 + (H_{24}-\epsilon S_{24})C_4 = 0 \\ \dots\dots\dots \\ (H_{41}-\epsilon S_{41})C_1 + (H_{42}-\epsilon S_{42})C_2 \\ + (H_{43}-\epsilon S_{43})C_3 + (H_{44}-\epsilon S_{44})C_4 = 0 \end{aligned} \right\} \dots [5]$$

ここで

$$H_{ii} = \int \chi_i H \chi_i d\tau \quad (i=1\dots 4)$$

$$H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau \quad (i \neq j)$$

$$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau$$

であり、 H_{ii} をクーロン積分、 H_{ij} を共鳴積分、 S_{ij} を重なり積分といい、共役化合物の π 電子近似では、 $H_{ii} = \alpha_i$ 、 $H_{ij} = \beta_{ij}$ とおく*。

ここで最も簡単な取り扱いとしては一般に次の近似が採用される。

炭素の π 軌道のみよりなる系では

- (1) クーロン積分、 α_i はすべて等しいとおく。
- (2) 共鳴積分、 β_{ij} は互いに隣り合う炭素原子間ではすべて等しいとし、隣り合わない場合はすべて 0 とする。
- (3) π 軌道 χ_i が規格化されているとして、 $S_{ii}=1$ となり、 $S_{ij}(i \neq j)$ は小さいとして $S_{ij}=0$ とおく。

このような仮定をおくと、[5] 式をみたす永年行列式はブタジエンについては次のような形になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha-\beta & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-\epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-\epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-\epsilon \end{vmatrix} = 0 \dots\dots\dots [6]$$

これをとくと、4 個の ϵ が求まり、

$$\epsilon_1 = \alpha + 1.6180\beta, \quad \epsilon_2 = \alpha + 0.6180\beta$$

$$\epsilon_3 = \alpha - 0.6180\beta, \quad \epsilon_4 = \alpha - 1.6180\beta$$

となる。この際、 $(\alpha-\epsilon)/(-\beta)=\lambda$ なるエネルギー準位を表わすパラメーターを導入すると、永年行列式は見易くなり計算も便利となる。さて、求った ϵ_i の値を [5] 式に代入し規格化の条件 $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$ により、各エネルギーの値に対応した係数の絶対値が定まり、結局 4 つの分子軌道が次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0.3717\chi_1 + 0.6015\chi_2 \\ &\quad + 0.6015\chi_3 + 0.3717\chi_4 \\ \psi_2 &= 0.6015\chi_1 + 0.3717\chi_2 \\ &\quad - 0.3717\chi_3 - 0.6015\chi_4 \\ \psi_3 &= 0.6015\chi_1 - 0.3717\chi_2 \\ &\quad - 0.3717\chi_3 + 0.6015\chi_4 \\ \psi_4 &= 0.3717\chi_1 - 0.6015\chi_2 \\ &\quad + 0.6015\chi_3 - 0.3717\chi_4 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

β は負の量であるので、この分子軌道のエネルギーの大きさの順序は下図のようになり、4 個の π 電子は基

$$\begin{array}{ll} \psi_4 & \text{---} \quad \lambda = -1.6180 \\ \psi_3 & \text{---} \quad \lambda = -0.6180 \\ \psi_2 & \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 0.6180 \\ \psi_1 & \text{---} \bigcirc \text{---} \quad \lambda = 1.6180 \end{array}$$

底状態では下から
2 個ずつ各分子軌
道に配置される
(Pauli の原理)。

ここで ψ_1, ψ_2 のように電子の入った軌道を被占準位、 ψ_3, ψ_4 を空準位とよび、さらに ψ_2 を最高被占準位 (Highest Occupied Orbital)、 ψ_3 を最低空準位 (Lowest Vacant Orbital) とする。

* 以下の近似を分子軌道法における半経験的方法といい、これに対し非経験的方法ではこれらの積分の値をさらに精密に求める。

また電子の存在確率を示す電子密度なる量を簡単に次のように定義する。 π 電子近似において, r 番目の軌道の電子密度 q_r は各被占準位のその軌道の係数 C_{ir} の 2 乗の和で与えられるとするのである。すなわち,

$$q_r = 2 \sum_i (C_{ir})^2$$

で, たとえばブタジエンの 1 位置の π 電子密度は $q_1 = 2\{(0.3717)^2 + (0.6015)^2\} = 1$ となる。ブタジエン, ベンゼンのような交互炭化水素 (奇数員環を含まない共役炭化水素) ではこのように定義した π 電子密度はすべて 1 になることが証明されるが, 非交互炭化水素や置換基のついたものでは電子密度は均一でなくなる。

以上は, すべて炭素の π 軌道のみよりなる系について述べてきたのであるが, たとえば共役に参加する置換基 X が入った系については, 次の点を考慮すればよい。すなわち, 通常 X のクーロン積分は $\alpha_x = \alpha + \delta_x \beta_{cc}$, 共鳴積分は $\beta_{cx} = l \beta_{cc}$ というように炭素の π 軌道を基準としてパラメーター δ_x, l の値を X の電気陰性度, イオン化ポテンシャル, また重なり積分などの値を参考として経験的に定める。これらの α_x, β_{cx} の値を用いてブタジエンの場合と全く同じ手続きでエネルギーや係数を求めればよい。

これまで π 電子系における分子軌道法について紹介した。つぎに σ 電子系にこれを拡張適用した方法を簡単に述べる。

σ 電子は π 電子に比し結合への局在性ははるかに大きい。この局在性を分子全体にわたる軌道を考える分子軌道法のなかにどうとりいれたらよいかが重要な問題となり, その解決をめぐるいろいろと σ 電子系の簡単な取り扱い法が提出されている。たとえば Hall³⁾ や Brown⁴⁾ の飽和炭化水素の C-C 結合, C-H 結合を 1 つの軌道で代表させ, その一次結合で分子軌道をあらわす LCBO (Linear-Combination-of-Bond-Orbital) 法, また Sandorfy⁵⁾, 吉住ら⁶⁾ によって提案され, 福井らによって発展させられた炭素, 水素の結合電子の原子軌道の一次結合で分子軌道をあらわす σ 電子系の LCAO 法などがある。この LCAO 法では, 炭素の i 番目の価電子軌道*を χ_{ci} として, その共鳴積分を次のように与える。

$$\int \chi_{ci} H \chi_{cj} d\tau = \beta^{**} \quad \begin{array}{l} \text{互いに結合している} \\ \text{炭素原子間} \end{array}$$

$$\int \chi_{ci} H \chi_{cmd} d\tau = m\beta \quad \text{同一炭素原子の軌道間}$$

* メタンのように正四面体型の炭素では sp^3 混成軌道, エチレンのように 2 重結合をつくる炭素では sp^2 混成軌道, アセチレン型炭素では sp 混成軌道とよぶ。

** もちろんこの β は, π 電子系の β とはその大きさを異にし, $\beta(\pi) = -2 \sim -3 \text{ eV}$, $\beta(\sigma) = -5 \sim -6 \text{ eV}$ と推定されている。

これを n -ブタンの炭素の軌道のみについて示すと下図のようになる。

そしてパラメーター m に対して $|m| < 1$ なる値が与えられることによって σ 電子の局在性が表現されている。

以下にのべる σ 電子系の反応はすべてこの σ 電子系における LCAO 法によるものである。

III. 飽和化合物の反応性の理論

飽和化合物の化学反応, すなわち σ 電子系の関係する反応の反応性についての分子軌道法的取り扱いには数多くない。現在までえられている主な 2, 3 の結果について述べる。一般に化学反応性を量子力学的に表現するために用いられる量子化学的な量を化学反応性指数といい, σ 電子系における反応性指数は π 電子系の場合と全く同じ数学的手続きで求めることができる。ただその基礎になる遷移状態のモデルが異なるだけである。以下, 2, 3 の反応とそれに用いられた反応性指数について示す。

1. 引き抜き反応 $R-X + Y \cdot \rightarrow R \cdot + X-Y$ なる型の反応に対し, 遷移状態のモデルを $[R-X \cdots Y]$ として計算すると, 第 r 番目の X 原子のラジカル反応性に対する次の反応性指数が導かれる⁸⁾。ここで $[]$ 内は RX と Y との間に弱い相互作用が行われている状態を示している。

$$D_r^{(R)} = \sum_i^{\text{被占}} \frac{(C_{ir})^2}{\lambda_i} + \sum_j^{\text{空}} \frac{(C_{jr})^2}{-\lambda_j}$$

これは Delocalizability と呼ばれる量であって, それに最も大きな寄与をするのは最高被占準位と最低空準位の電子密度であることが判る。これは, ラジカル反応におけるフロンティア電子密度 $f_r^{(R)}$ と呼ばれる⁹⁾。

$$f_r^{(R)} = (C_{\text{hor}})^2 + (C_{\text{lv}r})^2$$

ここで添字 ho, lv は最高被占準位, 最低空準位の略号で, C_{hor} は最高被占準位の r 番目の軌道の係数である。

i. 水素引き抜き反応^{8, 9)} 2, 3 の飽和炭化水素について水素の $f_r^{(R)}$ と $D_r^{(R)}$ の値を図 1, 図 2 に示したが, 図より明らかなように $D_r^{(R)}, f_r^{(R)}$ の値は各級水素の反応性の順序が第 3 級 > 第 2 級 > 第 1 級であることを正しく示している。とくに $D_r^{(R)}$ の値は異分子間の反応性の比較をも正しく与える。その平均値と各級水素の相対速度¹⁰⁾との対応を表 1 に示した。 $D_r^{(R)}$ は単にパラフィン

の場合に有用であるのみでなく、その誘導体においても正しく実験結果を説明する。表2にはハロゲン誘導体、表3にはアルコール、エーテルなどの $D_r^{(R)}(H)$ の計算値と実測の活性化エネルギーの値^{11,12)}とを併記したが、いずれもよく経験事実と一致している。とくにアルコー

図1 飽和炭化水素の各位置水素のラジカル反応のフロンティア電子密度 $f_r^{(R)}$

図2 飽和炭化水素の各位置水素のラジカル反応の $D_r^{(R)}$ の値

表1 飽和炭化水素の各級水素の $D_r^{(R)}$ の平均値と固有速度定数(k_c)

水素の型	$D_r^{(R)}$	$k_c \times 10^{-6} (\text{mol}^{-1} \cdot \text{cc} \cdot \text{sec}^{-1})$ 182°C
メタン	0.993	—
第1級	1.004	0.3
第2級	1.014	2.1
第3級	1.033	15.0

表2 ハロメタンの水素引き抜き反応における $D_r^{(R)}(H)$ と活性化エネルギー(E)

化合物	$D_r^{(R)}(H)$	$E(\text{kcal/mol})$
CHCl_3	2.180	5.8
CH_2Cl_2	1.237	7.2
CH_3Cl	1.037	9.4

化合物	$D_r^{(R)}(H)$	$E(\text{kcal/mol})$
CHF_3	1.662	—
CH_2F_2	1.235	6.2
CH_3F	1.181	8.7

表3 a アルコール、エーテルの水素引き抜き反応における各位置水素の $D_r^{(R)}(H)$ の値

化合物	水素の位置 $r\text{-C-H}$	$\beta\text{-C-H}$	$\alpha\text{-C-H}$	O-H
CH_3OH	—	—	1.052	0.896
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	1.009	1.070	0.898
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.004	1.020	1.072	0.900
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	1.010	1.090	0.901
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	1.011	—	0.903
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	—	—	1.061	—
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	—	0.979	1.053	—
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	—	1.011	1.094	—

b α 炭素原子の水素原子の $D_r^{(R)}(H)$ と活性化エネルギー(E)

化合物	$D_r^{(R)}(H)$	$E(\text{kcal/mol})$
CH_3OH	1.052	8.2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.070	8.7
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.072	—
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1.090	7.3
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1.061	9.5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1.052	—
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	1.094	7.3

ル、エーテルの場合には α 位置のC-H結合の水素が選択的にラジカル攻撃を受けることが知られているが、表3の結果は水素の $D_r^{(R)}$ の値が $\alpha\text{-C-H} > \beta\text{-C-H} > \text{O-H}$ の順序であることを示すとともに $\alpha\text{-C-H}$ の $D_r^{(R)}$ の値は飽和炭化水素の相当する水素のそれよりもかなり大きく、以上の実験的事実とよく対応している。

このように電気陰性度の強い基の α 位置の水素が活性になるという計算結果は、オレフィンやベンゼンにおいてみられるいわゆる活性メチレン基の活性をも説明する。すなわち、二重結合に参加する炭素原子は飽和化合物の炭素よりも電気陰性度が大であると考えてよいからである。一例としてシクロヘキセン、ブテン-1の各位置水素の $D_r^{(R)}$ の値を図3に示したが、これによると二重結合の α 位置の水素の $D_r^{(R)}$ は他の水素に比較して大

図3 オレフィン化合物の各水素の $D_r^{(R)}$ の値

きな値を示している。もちろん、この場合、活性水素の活性化は、その水素が引き抜かれてできるラジカルの共鳴安定化の効果によって助けられることを忘れてはならない。

以上の取り扱いでは、 $D_r^{(R)}$ を導くに当って試薬のエネルギー準位が炭素の結合軌道のクーロンエネルギーに等しいと仮定している。この関係は図4(a)に示すようであって、イオン化ポテンシャルなどの実験値を考慮すると、アルキルラジカルについては、この仮定は妥当と思われる。しかしながら、図4(b)のように電気陰性度の大きい試薬が攻撃する場合には明らかに試薬の準位の高さを考慮しなければ正しい結果を導くことはできないように思われる。事実、表4(a),(b)に示したように、攻撃試薬が $\text{CH}_3\cdot$ と $\text{Cl}\cdot$ の場合で反応性の順序が変わる¹³⁾。クロルメタンの場合は、第1級、第2級、第3級の水素の活性序列が全く逆転している極端な例である。この異常性については試薬と反応化合物の極性効果と共

図4 ラジカル反応における反応化合物とラジカル試薬との準位の関係

表4 二、三の飽和炭化水素およびその誘導体の $\text{CH}_3\cdot$ および $\text{Cl}\cdot$ による水素引き抜き反応

a. 活性化エネルギー (kcal/mol)

E		
	$\text{CH}_3\cdot$	$\text{Cl}\cdot$
CH_4	12.8	3.9
C_2H_6	10.4	1.0
CH_3Cl	9.4	3.4
CH_2Cl_2	7.2	5.5
CHCl_3	5.8	6.5

b. 引き抜き反応における水素の相対反応速度

ラジカル	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$
$\text{CH}_3\cdot$	1 7.8
$\text{Cl}\cdot$	1 0.03

表5 2-クロルブタンの塩素化における各水素の活性序列 (左が活性大)

(1) 実験結果	1	2	4	3
(2) $\alpha_x = \alpha$	1	2	3	4
(3) $\alpha_x = \alpha + 0.4\beta$	1	2	4	3

鳴効果のかねあいによって考察されているにすぎないが^{14,15)}、試薬の準位を考慮した $D_r^{(R)}$ の値によって正しい結果を導きうるものと思われる。表5に2-クロルブタンの塩素化における各級水素の反応性の順位の実験結果¹³⁾ (1)と試薬の準位 α_x が炭素のクーロンエネルギー α に等しいとき (2)、 $\alpha_x = \alpha + 0.4\beta$ のとき (3)、とをまとめて示しているが、(3)の場合に正しい結果を与えていることが判る。すなわち試薬の準位が低下することは、 $\alpha_x = \alpha$ の場合に比して、 $D_r^{(R)}$ の中に求電子的反応に対する指数としての傾向が強まることを意味する。2,3のハロゲン化アルキルについて $D_r^{(R)}$ と、求電子反応に対する反応性指数 D_r (これを $D_r^{(E)}$ とかく) の値とを表6に示したが、表4と対照してみると、 $\text{Cl}\cdot$ に対して $D_r^{(E)}$ 、 $\text{CH}_3\cdot$ に対して $D_r^{(R)}$ が実験値と良好な並行関係を与えていることがわかり、以上の推測の正しさを裏付けている。

表6 塩素置換体の各水素の $D_r^{(E)}$ と $D_r^{(R)}$ の値

化合物	水素の級	$D_r^{(E)}$	$D_r^{(R)}$
CH_3Cl	1	1.002	1.058
	2	0.956	1.237
	3	0.890	2.180
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	1	1.034	1.012
	2	1.005	1.102
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1	1.036	1.004
	2(α)	1.037	1.019
	2(β)	1.022	1.059

ii. ハロゲン引き抜き反応 ラジカルによるハロゲン引き抜き反応は、指数 $D_r^{(R)}$ を用いて説明することができる⁸⁾。表7(a)~(d)に各種ハロゲン化アルキルのハロゲン引き抜き反応におけるハロゲンの $D_r^{(R)}$ (X: ハロゲン) と活性化エネルギーの実測値¹¹⁾とを示した。表より明らかなように、置換ハロゲン原子のちがいによる反応性の差異、置換ハロゲン原子の数の増加に伴う反応性の差異、さらにアルキル基の異なるにしたがって示される反応性の差異も $D_r^{(R)}(\text{X})$ の値によって正しく表されている。

表7 ハロゲン化アルキルのハロゲン引き抜き反応における $D_r^{(R)}(X)$ と活性化エネルギーの実測値 (kcal/mol)

CH_3X	$D_r^{(R)}(X)$	E
CH_3I	1.851	5
CH_3Br	1.669	—
CH_3Cl	1.496	7~9
CH_3F	1.415	9

$\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$	$D_r^{(R)}(\text{Cl})$	E
CH_3Cl	1.496	7~9
CH_2Cl_2	1.756	6
CHCl_3	3.200	4.3
CCl_4	3.829	3.5

$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$	$D_r^{(R)}(X)$	E
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	1.868	<5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	1.701	~6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	1.523	8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	1.449	—

R-Cl	$D_r^{(R)}(\text{Cl})$	E
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	1.379	9.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cl}$	1.404	9.5
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-Cl}$	1.494	8.9
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-Cl}$	1.496	8.0

* (d) で用いた Cl のパラメーター値は (a) (b) (c) のそれとは異なっている。

以上、反応性指数 D_r についてのべたが、ここで注意しなければならないのは、 D_r を導出するに際して $[\text{R-X}\cdots\text{Y}]$ なる遷移状態のモデルを基礎としており、条件が変わって $[\text{R}\cdots\text{X-Y}]$ が遷移状態と考えられる場合には、 D_r の形式も異なってくるうえに、あるいは R 基の安定化エネルギーや R-X の解離エネルギーに相当する量を第一義的な量として用いなければならないこともありうるということである。

2. イオン反応

この反応の遷移状態 $[\text{R}\cdots\text{X}]$ を、その R と X の電子状態が R-Y のときと本質的に変化がなく R-X 結合に関与する双方の価電子軌道間の相互作用が非常に弱い状

表8 各種アルキル基の λ_N と $(C_r^N)^2$ の値

化合物	$(C_r^N)^2$	λ_N
CH_3	0.8037	-0.0415
C_2H_5	0.7725	-0.0317
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0.7690	-0.0308
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.7683	-0.0308
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	0.7410	-0.0219
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	0.7375	-0.0211
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	0.7094	-0.0129

態であると考え、状態 $[\text{R-X}]$ と状態 $[\text{R}\cdots\text{X}]$ のエネルギー差 ΔE_0 は

$$\Delta E_0 = 2|C_r^N C_s^N|$$

で与えられることが示される¹⁰⁾。この C_r^N, C_s^N は上にのべた遷移状態のモデルにおける R と X の価電子軌道の係数であり、 λ_N はこの状態のエネルギーパラメーターの値で各種アルキル基について、 λ_N と $(C_r^N)^2$ の値とを表8に示した*。この $|C_r^N|$ の値より ΔE_0 を求めると、簡単に解離反応の反応性を解釈することができる。いま、X を一定とし、R のみ変化する場合、 $|C_s^N|$ は一定と考えると

$$\Delta E_0 \propto |C_r^N|$$

となる。すなわち表8の $(C_r^N)^2$ の値の大小にしたがってアルキル基を並べると

となり、これは異なるアルキル基間の解離のし難さを示

図5 気相RXイオン解離反応における反応性* (ΔH) と各種アルキル基の $|C_r^N|$ の値

* A. Streitwieser, Chem. Revs. 56 571 (1956)

* $\lambda_N=0$ の単位を一般に非結合性軌道 (Non-Bonding Molecular Orbital) とよぶ。

す順序であって、結合解離が律速段階となる S_N1 型反応におけるアルキル基の活性序列と全く一致している。

つぎに、図5に ROH , RCI の気相イオン解離反応における反応熱と各種アルキル基の $|C_r^N|$ の値とをプロットした。図にみられる直線関係の成立は $4E\sigma$ すなわち、 $|C_r^N|$ が非常に簡単な指数であるにもかかわらず実験結果をよく説明しうるものであることを示している。なお、この C_r^N , C_s^N の値によって飽和炭化水素の C-C 結合の強度が簡単に求められる¹⁶⁾。

飽和化合物が関係するイオン反応のうち、 S_N2 反応は

と示され、その遷移状態は下図のような構造をとると考えられる。すなわち、中央の炭素原子は正四面体型 (sp^3 混成軌道) から平面型 (sp^2 混成軌道) に変化しているのであるが、この変化を無視し、試薬 A^- のこの系へのエネルギー的寄与をも一定とすると、遷移状態と出発系のエネルギー

表9 ハロゲン化アルキルの S_N2 反応

a. $R-Br + Cl^- \longrightarrow RCl + Br^-$

R-Br	$4E(-\beta)$	活性化エネルギー* (kcal/mol)	相対速度*
C-Br	0.7420	15.8	100
C-C-Br	0.8156	17.9	1.97
C-C-C-Br	0.8174	18.1	1.29
C-C-C-C-Br	0.8174	—	1.29
-Br	0.8911	18.7	0.040
-Br	0.9580	21.2	0.009

b. $R-I + Cl^- \longrightarrow RCl + I^-$

R-I	$4E(-\beta)$	活性化エネルギー* (kcal/mol)	相対速度*
C-I	0.6880	16.0	100
C-C-I	0.7494	17.0	8.9
C-C-C-I	0.7524	17.3	5.2
C-C-C-C-I	0.7520	—	—
-I	0.8276	18.0	0.26

* C.K. Ingold, "The Structure and Mechanism in Organic Chemistry" Cornell Univ. Press, Ithaca, (1953) Chap. VII.

ギー差 $4E$ ($-\beta$ 単位) は各種ハロゲン化アルキルについて表9のような値となる¹⁷⁾。なおこの計算では炭素の結合軌道のみを考慮した粗い近似を用い、非常に大雑ばな取り扱いであるが、表に示すように $4E$ の計算値は実験結果とよい並行関係を示している。

3. その他の問題 炭化水素の酸化反応過程において重要な役割を演ずる過酸物を取りあげてみる。この化合物について簡単な計算を行なってみると表10に示すように、これらの化合物には必ず $\lambda=0$ に近い最低空準位があらわれるとともに、この準位では O-O 結合に軌道の電子が大きく偏在し、しかも係数の符号を異にしていることも示される。すなわち、この準位に入った電子は O-O 結合で最も反結合性が大いという。

表10 二、三のアルキル過酸化物の最低空準位のエネルギーと軌道の電子密度

a. CH_3OOH の $(C_{1v})^2$

	1 (H)	2 (C)	3 (C)	4 (O)	5 (O)	6 (O)	7 (O)	8 (H)
$\lambda_{lv} = -0.0956$	0.0092	0.0001	0.1099	0.0010	0.4041	0.4250	0.0002	0.0318

b. O_1-O_2 結合の軌道の電子密度

化合物	λ_{lv}	O_1	O_2
CH_3OOH	-0.0956	0.4041	0.4250
C_2H_5OOH	-0.0940	0.3977	0.4214
$i-C_3H_7OOH$	-0.0919	0.3976	0.4250
$t-C_4H_9OOH$	-0.0897	0.3831	0.4134

さて、過酸化物についてよく知られているつぎのような解離の反応、

すなわち、金属イオンの電子移動による過酸化物分解の機構も上にのべた電子状態より明らかになるであろう。すなわち、移動した電子は、O-O 結合を弱体化させ、その切断に導くであろうということである。このような考察はハロゲン化アルキルの炭素-ハロゲン結合の切断にも適用しうることを指摘したい。

IV. 共役化合物の反応性の理論

1. 置換反応 われわれが分子軌道法によって、共役化合物の反応の活性化エネルギーや速度定数を一連の化合物について比較する場合には、ほとんど常に既述の反応性指数を媒介とする。芳香族求電子置換反応における反応性指数には、全 π 電子密度 q_r 、自己分極率 π_{rr} (以上静的方法という)^{18,19)}、局在化エネルギー L_r (局在化法²⁰⁾)、フロンティア電子密度 $f_r^{21)、Superdelo-$

calizability S_r ²²⁾ (以上フロンティア電子法)がある。これらはいずれも遷移状態と始原状態との π 電子エネルギー差を適当な尺度で表わしたものである。したがって、反応性指数が実測の活性化エネルギーや速度定数と対応するためには、比較している一連の化合物で π 電子エネルギー以外、たとえば σ 電子エネルギー、分子間力などの寄与が一定であること、また、活性化エントロピーもほぼ一定であることなどが必要である。そこで実験との比較は普通一連の化合物の同一形式の反応について行なわれている。

表 11 には上記反応性指数を導くに際して考えられた遷移状態のモデルと指数の定義とを示した。静的方法の q_r および π_{rr} は、求電子試薬の接近に伴い静電力によって反応位置のクーロン積分が低下する状態を遷移状態のモデルにとっている。奇数員環を含まない炭化水素ではIIで述べたように全ての炭素の q_r は1に等しいから、反応性の序列は π_{rr} によって決る。一方局在化エネルギーは、試薬と炭化水素の間に強い σ 結合が生じ、その位置の炭素原子の混成が sp^2 から sp^3 に変わって共役から完全にはずれた状態をモデルに考えている。前者の q_r , π_{rr} を用いるモデルが反応のきわめて初期の段階を考えているとすれば、後者のモデルは真の遷移状態よりもっとエネルギーの高いある状態に対応しているというべきであろう。

表11 求電子的芳香族置換反応の反応性指数

反 応 性 指 数	定 義	遷移状態のモデル
全 π 電子密度 q_r	$2 \sum_i^{\text{被占}} (C_{ir})^2$
自己分極率 π_{rr}	$4 \sum_i^{\text{被占}} \sum_j^{\text{空}} \frac{(C_{ir})^2 (C_{jr})^2}{\lambda_i - \lambda_j}$	
局在化エネルギー L_r	$\epsilon(\langle \text{C}^+ \rangle) - \epsilon(\langle \text{C} \rangle)$
フロンティア電子密度 f_r	$2(C_{\text{hor}})^2$
Superdelocalizability S_r	$2 \sum_i^{\text{被占}} \frac{(C_{ir})^2}{\lambda_i}$	

ϵ は全エネルギーを示す

フロンティア電子理論では次のようなモデルを考える²²⁾。即ち、求電子試薬の空原子軌道と被置換原子の σ 軌道および置換位置の炭素の σ 軌道から成る系を考え、このエネルギーを反応経過のパラメータ ρ に対して描くと図6のようになる²²⁾。最低の軌道は σ 軌道の性質をもっているが、これが最高のエネルギーを持つ点を遷移状態と考える。二番目の軌道は π 軌道の性質をもつので準 π 軌道と名付けられるが、これは分子の π 電子といわゆ

図 6

図 7

る超共役によって共役しうる(図7)。この超共役による安定化エネルギーを摂動論で求めたものが S_r である^{22,23,24)}。これはIIでのべた Delocalizability と式のうえでは全く同じものであり、そのときの議論と同様に、フロンティア電子密度 f_r が分子内配向性の指数となる。フロンティア電子密度は計算がきわめて簡単であるので、非常に便利なものである*。

フロンティア電子密度の計算例のいくつかと実際の反応位置を表12に示す。両者の一致はこの他の偶数員環炭化水素についても完全である。1,2の例外を除いて、 π_{rr} , L_r も実験と一致した結果を与える。

なお、すでに合成されたがいまだ反応位置が明らかにされていない2,3の炭化水素の反応位置の予言結果を表13に示しておく、●印は予期される反応位置を示す。

このように互に異なるモデルに基づいた反応性指数でありながら、全てある程度満足に実験を説明できるのはなにゆえであろうか。これについては奇数員環を含まない炭化水素ではこれらの反応性指数の間に一定の数学的関係があることが知られている²⁵⁾。すなわち、その化合物の永年方程式とその小行列式がある条件をみたせば(この条件は実際ほとんどの炭化水素でみたされてい

* フロンティア軌道のより厳密な意味については文献23を参照されたい。

表 14 より高い近似の求電子的反応性指数

表 15 奇数員環炭化水素の反応位置の理論と実験

●: 理論; ⇨: 実験

表 15 に示す^{28,29)}。フルオランセンの求電子置換で q_r は特に実験との対応がわるい。またアズレンのラジカル置換反応で局在化エネルギー、自由原子価* が実験と一致していない。フルオレンの場合は CH_2 基のパラメータに依存するので強くは言えないにしても、 q_r および L_r は実験結果と異なる位置を示す。

いわゆる有機電子説においては電子密度がイオン反応の難易に決定的な影響を与えると考えるけれども、ここにあげた他にも種々の検討がなされていて、分子軌道法

の反応性理論としては静的方法は余り優れたものでないことが明らかになりつつある。

2. 付加反応 付加反応にも種々の反応 (HBr などの付加, オゾンの付加など) があるが, 本稿はその内特に Diels-Alder 反応について考察する。Diels-Alder 反応機構については議論のあるところであるが³¹⁾, ラジカルの同時付加として議論する。そのさいフロンティア電子法ではパラ位置の Superdelocalizability の和が反応性指数として採用される³²⁾。局在化法ではパラ局在化エネルギー³³⁾, 静的方法では自由原子価の和³⁴⁾を指数とする。表 16 に Superdelocalizability の計算値および Diels-Alder 反応の実験結果を示す。表からナフタレン, フェナントレン, ベンゼンで Diels-Alder 反応が起らないことも理解できよう。

表 16 パラ位置の S_r の和最大の場所と Diels-Alder 反応性

⇐: 実験 ●: 計算

興味ある一例として, アセプレアディエンとプレアディエンは構造が互に類似しているにもかかわらず Diels-Alder 反応の活性をはなはだしく異にしているが, この事情は表 17 に示す Superdelocalizability の計算値から明瞭に理解できる。

表 17 プレアディエン, アセプレアディエンの Diels-Alder 反応性と S_r の和

⇐: 実験 ●: 理論

* 静的方法におけるラジカル反応性指数³⁰⁾

前節に述べたように、分子内の配向性の比較には S_r の代りにフロンティア電子密度 f_r が使用できるから、 f_r の和で Diels-Alder 反応の起る位置を複雑な化合物でも簡単に予測しうる。例えば表 18 に炭素数 28 と 36 の化合物についての結果を示す。

表 18 複雑な炭化水素の Diels-Alder

以上の議論はいずれもジェノフィル側に関する考察を含んでいない。ジェンの π 電子系とジェノフィルの π 電子系が反応位置を通じて相互作用する状態が遷移状態であると考え、分子軌道により反応性指数を導くと、図 8 に示すようにジェンの最高被占準位 f がジェノフィルの最低空準位 f' に近いほど反応は起りやすいことが示される。さらに、ジェンの反応位置の f 軌道の波動関数の符号が、ジェノフィルの反応位置の f' 軌道の符号と等しいときにのみ、大きい反応性指数が得られることが導かれる^{35)*}。

図 8 ジェン、ジェノフィルのエネルギー準位

一般にジェンおよびジェノフィルとなり得る種々の化合物について波動関数の符号をまとめたのが表 19 であって、符号の一致は完全である。このような議論から、ジェンやジェノフィルの満たす条件の性格も明らかになるであろう。

次に話題を転じてクロルベンゼンをカリウムアミドと液体アンモニア中で反応させる時などに仮定されたベンザイン中間体の量子化学的取り扱いについてふれる。

* ジェンの反応位置を r, s ; それに対応するジェノフィルの反応位置をそれぞれ t, u とすると、反応性指数は $2|C_{fr}C_{st} + C_{fs}C_{tu}|$ で与えられる。

表 19 ジェンとジェノフィルのフロンティア

準位の対称性質

ジェンの f 準位の波動関数の符号 ジェノフィルの f' 準位の波動関数の符号

Simmons はベンザインの極限構造として次のようなものを考え、イオン構造の寄与などを計算している³⁶⁾。

また、II で述べた σ 電子の分子軌道法で電子間相互作用を考えて計算した結果によると³⁷⁾、ベンザインの一重項状態と三重項状態はほぼ同じ位のエネルギーをもつこと(三重項状態の可能性は以前にも仮定された³⁸⁾)、ベンザインの非結合部分の炭素の混成は下図 A のように全て sp^2 であるより、B のようにあるていどアセチレン型に近くなっている方が安定であることなどが見出されている。

3. 付加重合反応 ビニル化合物のラジカル重合をフロンティア電子法で論じる場合には図 9 に示したような遷移状態のモデルを考える。すなわち、モノマーの β 炭素の π 軌道と生長ラジカルの π 軌道が重なり合って弱い結合を生じた状態を遷移状態と考え、この弱い結合によって生じた π 電子エネルギーの安定化 ΔE (共役安定化エネルギー という) でもってモノマー-生長ラジカルの反応速度を論じようとする³⁹⁾。この方法は開始反応、生長反応(単独重合、共重合)、連鎖移動反応、停止反応などの諸問題に有効に使用された^{40,41)}。また、イオン重

図9 共役安定化エネルギーの基礎となる遷移状態のモデル

合性についても同じモデルが採用されて、種々の議論が行なわれている⁴²⁾。

局在化エネルギーや自由原子価も単独重合性を論じるのに使われるが^{43,44)}、共役系同志の反応である重合反応に局在化法のモデルが適用できるかどうかは問題である。たとえば、ラジカル同志の停止反応で同種ラジカル間より異種ラジカル間の方が反応しやすいという実験事実があるが、表20に示すように、この比 ϕ は共役安定化エネルギー差で説明できるのに、局在化エネルギー差はいつも0で、 ϕ は常に1であることになってしまう⁴¹⁾。その他共重合比の問題も局在化法では説明できない。

表20 ϕ 値と共役安定化エネルギー差

A・	B	ϕ^* (実験)	共役安定化エネルギー差**	局在化エネルギー差
スチレン-アクリル酸メチル		50	0.329	0
p-メチルスチレン-メタクリル酸メチル		24	0.306	0
スチレン-メタクリル酸メチル		14	0.239	0
スチレン-p-メチルスチレン		1	0.068	0

* $\phi = k_{AB} / \sqrt{k_{AA}k_{BB}}$

** $\Delta E_{AB} - (1/2)(\Delta E_{AA} + \Delta E_{BB})$

重合反応性の経験則としてはよく知られた $Q-e$ 法がある^{45)*}。これについては P_R, Q_M は局在化エネルギーに、 $\exp(-e_{RM})$ は共役安定化エネルギー ΔE に対応するという考えもあった⁴³⁾が、最近川端らによって ΔE のみを用いて $Q-e$ 法の理論づけが行なわれた⁴⁶⁾。それによれば、まず Q とメチル親和力の対数がよく直線にのるように、スチレンの e を0とおいて、あらゆるビニル化合物の P, Q, e が再評価された。次に、RラジカルとMモノマーの共役安定化エネルギー ΔE_{RM} を

$$\Delta E_{RM} = [\text{エチレンラジカル-エチレンの } \Delta E(\Delta E_0)] \\ + [\text{エチレンラジカル-Mモノマーのときの } \Delta E \text{ の増分 } (\Delta E_M)]$$

* RラジカルとMモノマーの生長速度定数を k_{RM} とすると $k_{RM} = P_R Q_M \exp(-e_{RM})$ と表わされる。

+ [Rラジカル-エチレンのときの ΔE の増分 (ΔE_R)]

+ [余分の安定化エネルギー ($\Delta E'_{RM}$)]

と4項にわけて多数のR-Mの組合せについて計算したところ、図10,11にみられるように ΔE_M は $\log Q_M$ と、 ΔE_R は $\log P_R$ と良好な直線関係にあること、さらに、 $\Delta E'_{RM}$ と e_{RM} の間にも図12に示すように直線性が成立することが見いだされた。 P_R, Q_M, e_{RM} はすべて共役安定化エネルギーにより統一的に解釈されるものであり、特に e の部分は何も $Q-e$ 法の最初に行なわれたように末端間の静電力を考えなくても余分の ΔE という量子化学的な量と対応がつくということ、また $\Delta E'_{RM}$ で表わされるように e_R や e_M 単独ではなく e_{RM} の積

図10 ΔE_M と Q_M

図11 ΔE_R と P_R

図12 $\Delta E'_{RM}$ と e_{RM}

としてのみはじめて意味をもつことなど興味深いと思われる。

結 語

化学者は従来有機反応の複雑さということをやというほど知らされている。この複雑な有機反応に見透しを立てるための理論的指針を得たいということは、すべての化学者の念願であろう。現在の有機反応理論はなお量子力学的武器の無力さを感じさせる段階でしかないといわざるを得ないかも知れない。ただ最近の電子計算機の発達により、採用しうる理論的方法の範囲がいちじるしく拡大されたことと、最近の物理測定技術の進歩により、われわれが分子の構造をより直接的に知り得るようになったことは、われわれが今後化学反応の問題をより深く考えてゆくことを可能にするものであるとの希望を抱かせる。

(昭和37年11月26日受理)

文 献

- 1) E. Hückel, *Z. Physik* **70** 204 (1931)
- 2) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **46** 497, 675 (1949); J. Lennard-Jones, *Trans. Faraday Soc.* **25** 668 (1929); C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **191** 39 (1947)
- 3) J. Lennard-Jones, G. G. Hall, *Disc. Faraday Soc.* **10** 18 (1951); *Trans. Faraday Soc.* **47** 581 (1952); G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. A* **213** 102 (1952)
- 4) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953** 2615
- 5) C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **33** 1337 (1955)
- 6) 吉住, *Trans. Faraday Soc.* **53** 125 (1957)
- 7) 福井, 米沢, 加藤, *Progress Reports on Electronic Processes in Chemistry* No. 3, 55 (1962)
- 8) 福井, 加藤, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 1111 (1961)
- 9) 福井, 加藤, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 442 (1961)
- 10) A. F. Trotman-Dickenson, *Quart. Revs.* **7** 198 (1953)
- 11) E. W. R. Steacie, "Atomic and Free Radical Reaction" Reinhold Co., N.Y. (1946)
- 12) A. F. Trotman-Dickenson, E. W. R. Steacie, *J. Chem. Phys.* **19** 329 (1951)
- 13) J. M. Tedder, *Quart. Revs.* **14** 336 (1960)
- 14) C. Walling, "Free Radical in Solution" John Wiley (1957)
- 15) G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 4997 (1958)
- 16) 福井, 加藤, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1475 (1962)
- 17) 福井, 加藤, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 1201 (1960)
- 18) G. W. Wheland, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2086 (1935)
- 19) C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **192** 16 (1947)
- 20) G. W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 900 (1940)
- 21) 福井, 米沢, 新宮, *J. Chem. Phys.* **20** 722 (1952)
- 22) 福井, 米沢, 永田, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27** 423 (1954)
- 23) 福井, 米沢, 永田, *J. Chem. Phys.* **27** 1247 (1957)
- 24) 福井, 諸熊, 米沢, 永田, *J. Chem. Phys.* **32** 1743 (1960)
- 25) 福井, 米沢, 永田, *J. Chem. Phys.* **26** 831 (1957)
- 26) 福井, 諸熊, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 853 (1959)
- 27) 福井, 諸熊, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32** 1015 (1959)
- 28) 福井, 永田, 米沢, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 37 (1961)
- 29) A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists" John Wiley (1961)
- 30) F. H. Burkitt, C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.* **47** 553 (1951)
- 31) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" Cornell Univ. Press (1953)
- 32) 福井, 永田, 米沢, 諸熊, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 230 (1961)
- 33) R. D. Brown, *J. Chem. Soc.* **1950** 691, 2730
- 34) R. D. Brown, *Quart. Revs.* **6** 63 (1952)
- 35) 福井, 日本化学会第15年会講演 (1962)
- 36) H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 1657 (1961)
- 37) 今村, 諸熊, 米沢, 福井, 分子の電子状態討論会講演 (1961)
- 38) G. Wittig, H. Härle, *Ann. Chem.* **623** 17 (1959)
- 39) 米沢, 林, 永田, 岡村, 福井, *J. Polymer Sci.* **14** 312 (1954)
- 40) 林, 米沢, 永田, 岡村, 福井, *J. Polymer Sci.* **20** 537 (1956)
- 41) 米沢, 諸熊, 福井, *J. Polymer Sci.* **49** S11 (1961)
- 42) 米沢, 東村, 片桐, 村, 岡村, 福井, *J. Polymer Sci.* **26** 311 (1957)
- 43) 笛野, 鶴田, 古川, 日化 **78** 1075 (1957)
- 44) 米沢, 東村, 片桐, 岡村, 福井, 高分子化学 **14** 533 (1957)
- 45) T. A. Alfrey, Jr., C. C. Price, *J. Polymer Sci.* **2** 101 (1947)
- 46) 川端, 鶴田, 古川, 工化 **65** 60, 64 (1962)