不安定化学種の構造と反応性

物理化学的視点から

細 矢 治 夫*

Electronic Structures and Reactivities of Unstable Chemical Species.

Quantum Chemical Aspects.

Haruo Hosoya*

I. 化学構造式からどれだけのことがわかるか

われわれは反応機構を議論するときに種々の反応中間体を仮定する。その多くの幾何学的構造、安定性、化学的反応性などはそこに書かれた化学構造式から推定される。また逆に化学的に得られた情報からそれらの性質を最も良く表わすことのできるような化学構造式が与えられる。しかし元来化学構造式は原子と原子の間のつながりを表わす位相幾何学的 (topological) な図形に過ぎない。つまりラジオの配線図と考えてよいだろう。それがどのような性能を示すかは電磁気学の諸法則を知らなければ、あるいは経験的に電気回路の特性を身につけていなければわからない。それと同じように化学結合というものを、電子と核の間の相互作用という次元にまでさかのぼらなければ、その分子種の性質を正しく予測したり、説明を与えたりすることはできない。

炭素は 4、水素は 1 という結合手をもつという簡潔で素朴な古典的な原子価の概念は、安定な有機化合物に対して驚くほどの一般性と有用性を示し、それが今日に至るまでの有機化学の指導原理の 1 つとなっている。新しい事実や現象の発見と共に、古い原子価の概念はたくみに修正修飾されて生き永らえてきた。Van't Hoff と LeBell の不整炭素原子の考え、Fischer の糖類の投影図法、Kekulé のベンゼン構造式、Lewis-Kossel のオクテット則、Pauling に代表される混成と原子価角の関係、共鳴構造式概念、また分子軌道法理論に基づく芳香族性の $4n+2$ の規則などが、構造式に対する代表的な

形容詞である。

一方不安定化学種 (その定義はともあれ) に対して従来の原子価の概念がそのまま当てはまらなければならないという要請はどこにもない。後で少しふれるが、Winstein らのいう古典的、非古典的カルボニウムイオンの分類の基準を量子化学的に納得のいくところに設けることは不可能である。従来通用している原子価と化学構造式を特に不安定化学種に適用した場合、どのような問題点が生じるかを検討し直してみることは必要であろう。例えばシクロブタジエン C_4H_4 が不安定で単離されないのはなぜか、窒素分子 N_2 、ハロゲン分子 X_2 は基底状態が一重項なのに、なぜ酸素分子 O_2 だけが三重項なのか。簡単な分子軌道法の理論を使えば、この解答は容易に得られる。しかし歴史的な化学構造式の有用性を尊重して、従来の化学構造式に新たな修飾をつけ加えることによってこれらの問題の解決をしようという試みがいくつあるもので、その立場をここでわれわれはとることにしよう。¹⁻⁴⁾

もちろんここで定理の数学的な証明をしようというわけではない。定理の使い方をくわしく説明するつもりである。このような行き方の指導原理は、適当な補正を加えれば共鳴理論と分子軌道理論の間には数学的な対応をつけることが可能であるということにある。なおここでいう分子軌道理論は簡単な Hückel の LCAOMO 法と考えて差支えない。その LCAOMO 法は自由電子理論と数学的にまったくよい対応関係を示すことも知られている^{1,5,6)}。これらは注目に値する関係であるが、多く見過ごされている。

ここで引き合いに出される分子種は、構成原子数の比較的少ない不飽和炭化水素であるが、特殊な構造のもの

* 理化学研究所 (東京都文京区駒込上富士前町)

* The Institute of Physical and Chemical Research (Kamifijima-cho, Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo)

を選び π 電子系だけについて考えることにした。ほとんどのものは不安定であるか、未知のものである。これらの化合物の異常な性質は Kekulé 構造式を書き、それに以下に述べるような種々の定理を当てはめることによってかなりよく説明することができる。しかし実際の反応機構を議論する際にそのまま応用されないものが多い。窒素や酸素原子のいわゆるヘテロ原子の入った化合物ではどうなるかということも少し議論するので、その点で足りない部分はある程度補えると思う。

II. 基本的な用語と定理

1. **Kekulé 構造式** ベンゼンを例にとると、化学構造式には完全および不完全 Kekulé 型と Dewar 型がある。不完全 Kekulé 型にはイオン型 (3) も含まれる。

なお (2) と (4) の違いは、(2) ではパラ位にある 2 つの電子のスピンの平行で三重項になっているのに対して、(4) では反平行で互いに結合を作っているという点にある。原子価結合法 (VB 法) によれば、このどれか 1 つだけではベンゼンの真の状態を表わすことはできない。これらの一次結合 (共鳴) で基底状態や励起状態を表わすことができる。完全 Kekulé 型の (1) は基底状態に、他の構造式は励起状態に主に関係すると考えてよい。 $(\text{CH}_2)_3\text{C}$ という仮想的な正三角形型の分子は、Dewar 型 (5) と不完全 Kekulé 型 (6) の 2 種類の構造式が書ける

が、最近接原子間にだけ結合を許すという原則のもとではどうしても (6) のようになってしまう。この化合物の完全 Kekulé 構造は書けないといえる。後の議論でわかることであるが、結合数の少ない三重項状態の (6) の方が基底状態をよく表わしている。すなわち遠く離れた原子間の結合エネルギーが非常に小さいことがわかる。したがってある分子種の基底状態の性質は完全 Kekulé 型それがない時は不完全 Kekulé 型構造式を基準に考えてよい場合が多い。

2. **交互軌道 (Alternant orbital)** 奇数環を含まない炭化水素分子は、ある 1 つの炭素原子を星組に属すると定めれば、その分子を構成する炭素原子を 1 つおきに星組と非星組に分け、結合は必ず星組と非星組の間だけにできるようにすることができる⁷⁾。もちろん Dewar 型構造は考えていない。奇数環の有無によって

非交互または交互炭化水素と分けて呼ばれる。

この分類とは別に、ある分子軌道で隣接する 2 つの原子軌道の係数の中少なくとも一方が必ず 0 であるような軌道を交互軌道 (Alternant orbital) と呼ぶ。隣接する原子間に π 電子の結合がないのだから、その Hückel の軌道エネルギーは 0 である。このため zero orbital または non-bonding orbital とも呼ばれる。

ベンジル $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ を例にとると、これは奇数個の炭素原子から構成される交互炭化水素であり、つぎのような交互軌道をもつ。

奇 (偶) 交互炭化水素は必ず奇 (偶) 数個の交互軌道をもつ。(奇 (偶) 交互の定理)

このことは

交互炭化水素の結合、反結合軌道は必ず対をつくる。結合軌道の星組 (または非星組) の係数に -1 をかけたものは対応する反結合軌道であり、Hückel 法のエネルギーはクーロン積分 α に関して対称的に現われる。(対の定理)

という定理から自明なことである。

ベンジルカチオン、ラジカル、アニオンの π 電子配置は下の図のようになっている⁸⁾。交互軌道にはそれぞれ

0, 1, 2 個の電子が入っているのがカチオン、アニオンの電荷密度分布は交互軌道の係数の自乗にそれぞれ正負の符号をつけたものに等しい。同じことはトリフェニルメチル $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ 等の他の奇交互炭化水素にそのまま当てはまる。このイオン電荷密度分布、すなわち交互軌道の形は、そのまま核求電子試剤の攻撃する位置を規定する。系への置換の局在化モデルにもこの交互軌道は関係する。上の図からわかるように Hückel 近似ではベンジルカチオン、ラジカル、アニオンは全く同じ電子スペクトルを与えるはずであるが、実際にはそれほどのよい一致は見られない。それは電子間反撥エネルギーの大きさがそれぞれに異なるからである。それらを考慮した精

密な分子軌道法の計算によれば、ベンジルカチオンの交互軌道は左のようになり、厳密の意味での交互軌道ではなくなる⁹⁾。なお正電荷の分布はつぎのようになり Hückel 近似からのずれは大きい。分子の対称性によ

って厳密に定まる交互軌道は非常に少ないが、通常は Hückel 近似の範囲内で交互軌道という概念が使われている。交互軌道が反応に際して重要なことは、それが常に最高被占か最低空の軌道に当たるため、電子の出入りに直接関係すること、および交互軌道の数によってその分子種の基底状態でのスピン多重度が定まることが多いことにある。

交互軌道がいくつあるかということに対してつぎのような定理がある。

星組, 非星組の原子数を S, R とすると, その分子種には少なくとも $|S-R|$ 個の交互軌道がある。(S-R の定理)

および

完全 Kekulé 構造式 (ない時は不完全 Kekulé) 中の二重結合の数を D , 構成原子数を N とすると, その分子種には少なくとも $N-2D$ 個の交互軌道がある。(N-2D の定理)

もう一つの重要な定理を示す前に Kekulé 構造式の符号という概念を説明しよう。偶数個の炭素原子からなる環状ポリエンは $4n$ 員環と $4n+2$ 員環の2種類ある。この2種は分子軌道を考えると大きな違いがあることがわかる。すなわち Hückel の分子軌道のエネルギーは

$$2\beta \cos(j\pi/2n) \quad j=0, \pm 1, \dots, \pm 2n-1, 2n(4n \text{ 員環})$$

$$2\beta \cos(j\pi/(2n+1)) \quad j=0, \pm 1, \dots, \pm 2n, 2n+1$$

($4n+2$ 員環)

で表わされ, $4n$ 員環では $j=\pm n$ で軌道エネルギーが0の交互軌道が2つあるが, $4n+2$ 員環ではそれがない。

$4n$ 員環と $4n+2$ 員環の Kekulé 構造はそれぞれ2つづ

つ書ける。2重結合をつくっている原子軌道同志で組をつくると, 原子軌道間の交換を数回繰り返すことによって1つの構造式から他の構造式をつくることができる。 $4n$ 員環は奇数回, $4n+2$ 員環は偶数回の交換を必要とする。1回の交換で構造式の符号は -1 だけ変ると定めると, 1つの化合物の幾つかの Kekulé 構造式は正負の符号をもった2つの組に分かれる。シクロブタジエンは異符号の Kekulé 構造式をもつが, ベンゼンは同符号の Kekulé 構造式しかもたない。

異符号の Kekulé 構造式をもつ環状ポリエンは交互軌道をもつ。(異符号環状ポリエンの定理)

また経験的に

異符号の Kekulé 構造式をもつ化合物は交互軌道をもったり, 不安定であることが多い。(異符号の通則) 異符号の Kekulé 構造式をもつ化合物は, その中に必ず $4n$ 員環の部分が含まれているから簡単に識別される。(9) は実線で切ると 12 員環, 点線で切ると 10 員環がでてくる。(10) はどちらで切っても 8 員環である。なお各辺の長さの等しい偶凸多角形という形のもとで環状ポリエンの共鳴エネルギーを, 電子間反発も考慮した分子軌道法で計算すると, $4n+2$ の規則は $16\sim 20$ 員環でくずれ, それより大きい環では後で述べる bond alternation のある構造の方が安定になる¹⁰⁾。

つぎの2節で炭化水素を種々の組に分け, その特性を探ってみよう。

III. 偶炭化水素

1. Kekulé 構造式なし

i. 交互炭化水素 これに属するものを (11) から (14) までの4種類を例にあげてあるが, (11) から (13) までは S-R の定理と, N-2D の定理の両方からいづれも2つ以上の交互軌道のあることがわかる。(14) は S-R は0であるが結論に変わりはない。これらは全て Hund の規則によって基底状態は三重項であることがわかる。

これらの炭化水素の対電子をもつ2個の炭素原子を窒素や酸素原子で置換すれば, 交互軌道のエネルギーは下がりさらに2つの電子が加わって閉殻をつくるので

安定な化合物が得られる。その際末端の炭素原子を酸素原子に変えても差支えない。また3回回転対称の性質が失われるので縮重軌道はなくなる。

Chichibabin の炭化水素は典型的なビラジカルの性質を示す¹¹⁾。形式的には (15) のようにつぎの (2. i.) の安定なポリエン型に属する (末端の4つのベンゼン環を除いて) が, (16) のような構造のエネルギーがかなり低

いところにあれば潜在的に (11)~(14) と同じような性質を示すことができるはずである。2つの奇電子が遠くて相互作用が小さければ, 三重項は連続的にビラジカルに近づく。実際に Hückel の分子軌道を求めてみると, 最低空と最高被占準位が非常に接近しているので縮重した交互軌道に非常に近い性質をもつことがわかる。(16)

は (15) より結合の数が1つ少ないにもかかわらず, (15) に近い安定なエネルギーをもつということは, キノイド構造よりベンゼン構造の方がかなり安定であることに原因する。

ii. 非交互炭化水素 この組に属する化合物は非常に少ない。(17) は N-2D が2であり, 実際に縮重した交互軌道がある。基底状態は三重項であろう。

2. Kekulé 構造式1個
i. 交互炭化水素 これは最も普通の直鎖ポリエンに

代表される。これらの完全 Kekulé 構造式は1つしか書けない。ブタジエンの

のような不完全 Kekulé 型共鳴構造式は二重結合の数が (18) より少ないので比較的高いエネルギーをもつために, 基底状態への寄与が小さい。ベンゼンの2つの Kekulé 構造は互いにエネルギーが等しく isovalent であるというのに対して, このブタジエンのような共鳴は sacrificial であるという。この場合基底状態は (18)~(22) のように1つの構造で表わされるために, CC 結合の長さは単結合と二重結合に対応するように交互に長短が現われる。bond alternation^{12,13)} という。

直鎖ポリエンを除いた (20)~(22) 型で末端に CH₂ をもつ炭化水素は合成されていない。この不安定さは Kekulé 構造式を書いただけではわからない。Hückel の MO を求めてみると最高被占と最低空軌道のエネルギー準位が接近していることがわかる。その係数を調べる

と末端の炭素原子のところで大きくなっている。したがって末端の炭素原子を電気陰性度の大きい酸素原子で置き換えると左図のように両方のエネルギー水準が下がる。これは化合物の安定化エネルギーが増え, 電子親和力 (電子を引きつける力) が大きくなることを意味する。事実パラベンゾキノン (23) は強い電子吸引性の化合物であり, (24), (25) はオキソカ

ーボンアニオンと総称されている¹⁴⁾。後の2つなどは中性分子の電子親和力が大き過ぎるためにかえってアニオンの方が安定になっている。なお(26)のような化合物が合成され Radialene と命名されている^{15,16)}。

ii. 非交互炭化水素

これらの化合物の中で合成されているのはいずれも不安定であるがフルベン (29)¹⁷⁾、ヘプタフルベン (30)¹⁸⁾、フルパレン (31)¹⁹⁾、ヘプタフルパレン (33)¹⁹⁾で、セスキフルパレン (32) は合成がまだ成功していない。前項の化合物と同じように、これらの化合物は bond alternation が予想される。また末端の CH_2 を O に変えた化合物の方が安定である。しかし、

(34) とトロポン (35) は電子吸引性とは逆に陽子吸引性が非常に強い^{20, 21)}。これは環の中の π 電子が $4n+2$ 個になるうとする力が強いために、基底状態に (36), (37) の寄与が大きく入っていることが原因である。

なおこの組にはオキソカーボンアニオンの一つが知られている¹⁴⁾。これらの化合物については Kekulé 構造式は無効である。

3. Kekulé 構造式数個

i. 交互炭化水素 (同符号) 6 員環だけでできている偶交互炭化水素は全てこの組に属する。この組の分子の CC 結合距離は考えられる Kekulé 構造

式のつみ重ねでかなりよく説明されることは周知の事実である。ナフタレンを例にとれば、(40) の他に (41),

(42) を考えると二重結合性は右のようになり、実測された結合の長さとは大ざっぱな対応がつく。

ii. 交互炭化水素 (異符号) シクロプタ

ジエン (8) とシクロオクタテトラエン (43)

はこの組に属する代表的な化合物である。縮重した交互軌道が2つあるために、平面正多角形をとるならば、いずれも三重項状態が基底状態になってしまう。実際には (8) は遊離の状態では得られず、(43) は

曲がった pnckered form として確認されている。なお

これ以外の化合物で交互軌道をもつものの例としては (44), (45) などがある。化合物 (45) は4員環と12員環の接合したものと考えれば、コロネンが6員環と18員環の接合したものと考えられることに対応がつく。前者は非芳香族性で bond alternation が予想されるが、後者は典型的な縮多環芳香族化合物である。(45) はまたビフェニレンの誘導体とも考えられる。ビフェニレンの Kekulé 構

造式には、2つのベンゼン環をつなぐ CC 結合が二重結合になっている (46) 式が1つ、単結合になっている (47)

型が4つあり、符号は(46)式だけが異なる。X線の構造解析によると2つのベンゼン環の間はほとんど単結合に近いことがわかる²²⁾。すなわち、(46)式ではベンゼン環による特別な安定化が失われるために(47)より高いエネルギーをもつために、基底状態にあまり関与しないのであろう。しかし、簡単なHückel近似の計算ではこのエネルギー差は求められない。もしパラメータを少し変えて求めたとしてもそれはほとんど意味がない。一方(48), (49)などで表わされる $C_{12}H_8$ という化合物は

上の議論をおし進めると基底状態はほとんど(48)式で表わされるであろう。しかし実際に得られた化合物は(26)である^{15,16)}。(48), (49)という形について求められたHückel軌道では、最高被占と最低空軌道のエネルギーは0に近く、縮重が少しほぐれた2つの交互軌道のような感じになっている。このことはある程度の説明になるかも知れない。

その他に(50)~(52)などの化合物が考えられるが、

いずれもまだ知られていない。これらは(53)~(55)のような式を書くと、 $4n+2$ 員環の安定性を受けているよ

うに見えるし、交互軌道もたない。この不安定性が環のひずみだけに由来するのかどうか興味ある問題である。

iii. 非交互炭化水素(同符号) アズレンは非交互炭化水素であるが芳香族性を示すことが知られている。2つのKekulé構造(56)と(57)が4回の2電子交換で入

れかわることは、2重結合が奇数個集まって1つの環をつくっていることからただちにわかる。すなわち $4n+2$ 員環に属しナフタレンと等電子的である。アズレンが安定であるということは、(9)の化合物で、不安定な10員環を含む対称的な構造より、対称性が少しくずれても安定なアズレン核の固定された構造の方が安定であろうという結論になる。

アズレンが芳香族性を示す1つの根拠としてCraigの規則というのがある³⁾。これは分子面に垂直でしかも2つ以上の炭素原子を含む対称面のある偶炭化水素に限られる。Kekulé構造式を書いた時に、その2重結合を $\rightarrow$ で表わす。矢印の先が α -スピンの、尻が β -スピンを表わす。 α -スピンと β -スピンのできるだけ多く隣合わせになるように矢印の向きを定めるとアズレンでは右のようになる。対称面(軸)の片側にある π 電子の原子軌道の数を f とし、その面に関して対称な位置にある原子軌道で互いに異なるスピンをもつ組の数を g とすると、 $f+g$ が偶数のものは芳香族性を示し、奇数のものはVB法での基底状態がその面に関し全対称でなくなり擬芳香族性を示す、というのがCraigの法則である。アズレンは $f+g=4$ でベンゼ

と同じように芳香族性を示すが、シクロブタジエン、シクロオクタテトラエンなどは $f+g$ の値が奇数で擬芳香族性というわけである。なおこの規則を(19)~(22), (27)~(33)の化合物に適用すると右の図でわかるように全て芳香族性になってしまう。したがってCraigの規則は2個以上のKekulé構造式をもつ化合物に限るわけである。なお(51)(52)の化合物については $f+g=1$ で偶芳香族性という結論になるが、検討の余地が少しありそうである。

iv. 非交互炭化水素(異符号) (58)~(61)という化合物は $4n$ 員環を含む非交互炭化水素の中で比較的対称性のよいものであるが、Hückelの分子軌道を求めてみると、いずれも異常な性質を示す²³⁾。ペンタレン(58)とヘプタレン(59)の最高被占と最低空軌道に注目して

みよう。x, y, z のどの軸のまわりに 180° 回転しても元

に戻るような D_{2h} という高い対称性の分子形を仮定して Hückel 軌道を求めると、(58) では交互軌道が最低空、(59) では最高被占軌道になってしまう。上の図にその軌道の係数が書いてある。しかしこれらの分子形をそれぞれ1つの Kekulé 構造に固定してしまうような C_{2h} の対称性のものとして、2重結合と単結合に異なる共鳴積分 β の値を入れて計算すると図のように最高被占と最低空軌道は上下に動いて分子は安定化される。実際にもっと詳しい計算をして安定な構造を求めてみると(58)は下図のようになる。Craigの規則を当てはめるとつぎのように擬芳香族性が結論される。

(59) も同様である。ペンタレンは2価のアニオン、ヘプタレンは2価のカチオンになるとどれも安定な芳香族性を示すようになる²⁴⁾。

(60) と (61) は交互軌道をもたないが、最高被占軌道は縮重しておりその1つずつに2個の電子がスピンを揃

えて1つずつ入った三重項の基底状態が予想される。この2つの化合物も3回転対称の性質をこわすように分子の形をゆがめると、最高被占軌道の縮重がほぐれてそのエネルギー水準が上下に分裂し、低い方の軌道に2つの

電子が入った方が安定になる。一般に

3回以上の回転対称軸をもつ化合物には必ず縮重軌道が存在する。(回転縮重の定理)

ことが知られている。その縮重軌道に半端な数の電子が

つまった状態は、上の場

合のように軌道の縮重が

ほどけた方が安定にな

り、これを John-Teller

効果と呼んでいる²⁵⁾。シクロプタジエンの基底状態やベンゼンの励起状態がこれに当たる。

なお(60)と(61)の化合物を、それぞれ9員環、15員環と中央の炭素原子とに分けて考えてみよう。それぞ

れの成分の分子軌道は右のようになり、これに10電子、16電子を入れた電子配置を考える。基底状態は黒丸が閉殻にあるようなものと開殻になってしまうようなものとの一次結合で表わされるはずである。その結果(60)の中央の炭素原子は正の荷電を、(61)の方では負の荷電を帯びるであろう。また(60)と(61)はそれぞれペンタレン(58)とヘプタレン(59)を母体としており、それらの bond alternation 等の性質をどの程度受け継いでいるか興味ある問題であるがまだ合成されていない。

この場合3回回転対称軸があるからCraigの規則は少し違う形に直して適用しなければならないのでここではそれを省略する。

つぎに示す化合物は Hafner の炭化水素と呼ばれ、(62)は安定な芳香族性、(63)は不安定なポリエンの性

質をもつものとして知られている²⁶⁾。しかしCraigの規則によると、いづれも擬芳香性のA,B型と芳香族性のC型の2種類のKekulé構造をもつことがわかる。符号

も互いに異なっている。このジレンマはつぎのように解決された。すなわち原子価結合法によって (62) と (63) の基底状態を求めてみるとほぼつぎのように表わせる²⁷⁾。

$$(62) 0.426(A-B) - 0.753C$$

$$(63) 0.667(A+B)$$

なぜこうなるかは実際に計算をしてみないとわからないことである。(62) では C 構造の寄与が大きいために芳香族性が現われるが, (63) では A, B 構造だけで基底状態が表わされ, しかもこの VB 構造は対称面に反対称の性質をもっている。言いかえると (62) はアズレンの性格を, (63) はペンタレンの性格を強く受けている*。

この2つの化合物について簡単な MO 法の考察を行なってみよう。(60) と (61) の場合と同じように, これらを中央の炭素原子と 13 員環および 11 員環とに分けて考える。(62) では 13 員環に 14 電子の入った構造と,

それから中央の炭素原子上に 1 電子だけ (黒丸) が移動した構造の共鳴で基底状態が表わされるが, エネルギー的にも前者の方が安定で, しかもそれは典型的な芳香族化合物の電子配置をとっている。一方 (63) では外側の環に 12 電子全部をつめた構造は縮重軌道に 2 電子をつめることになり安定でない。そこでその 2 電子を中央の炭素原子上に集めれば, その間の反撥エネルギーが大きいために外側の環のもつ芳香族性による安定化エネルギーを打消してしまう。したがって (62) は芳香族性だが, (63) は擬芳香族性を示すという結論になる。

IV. 奇交代水素

1. **Kekulé 構造なし** 炭素数が奇数の炭化水素は全てラジカルかイオンの形でしか存在しないが, その安定性は多様であって中性分子のそれをしのぐものがある。ほとんどの奇炭化水素は不対電子 1 つを残して他の全ての電子が最近接原子間で対をつくるような構造が書ける。ここではそれを完全 Kekulé 構造と呼ぶ

* Streitwieser の著書²⁾ (p. 293~294) のこの化合物についての記述には少々誤りがある。

ことにする。

トリメチレンベンゼン (64) の Kekulé 構造式は書けないが交互炭化水素である。S-R や N-2D の定理を当

てはめることができる。|S-R|=3, N-2D=3 であるから少なくとも 3 つの交互軌道をもっている。実際に求めた Hückel 軌道のエネルギーは左のようになっている。基底状態は四重項が期待される。

このものは (III. 1. i) の場合と同じように末端の CH₂ を NH₂ や OH で置換すると安定な化合物が得られる。

2. Kekulé 構造式数個

i. **交互炭化水素** ベンジルカチオン (7) は代表的な奇交互炭化水素である。この基底状態における電荷密度分布は前にも記したように交互軌道の係数で大体表わされる。もう一つの方法は下にあるような Kekulé 構造式

の重ね合わせで見つめるものであるが, (7) の AB, CE, D の各構造の重みを見つめる方法に問題がある。A と B はベンゼン環の大きな安定化エネルギー (2β) を受けるが, C, D, E はその半分 (0.9β) の大きさしかない。A と B を 2, C, D, E を 1 の割合で荷重平均をとると丁度交互軌道から求めた電荷分布になる。さらに精密な方法の計算結果に近づけるためには Dewar 構造

などを考慮しなければならない。なおナフタレンの各結合の 2 重結合性を求めたのと同じように, ベンジルカチオンについて A, B に 2, C, D, E に 1 の重みをかけて求めると Hückel 軌道による値と平行な関係が得られる。

ベンジルカチオンはベンジルアルコールを硫酸に溶かした時に一時的にできるが、それを安定にとらえることは難しい²⁸⁾。しかしオルト位置や末端の水素原子をメチル基に換えたものはかなり安定である。この安定性の原因はメチル基の超共役によって炭素原子上の正電荷がうすめられる(荷電の非局在化)ことと、他の反応試剤の攻撃をメチル基が防ぐことの2つにある。なおメチル基よりイオン化ポテンシャルの小さいOH基が入ればイオンは更に安定化する。この影響は電子スペクトルにも現われる。すなわちベンズアルデド、アセトフェノン、安息香酸を濃硫酸に溶かしたものの吸収スペクトルはベンジルカチオンのスペクトル(450 mμ)がしだいに短波長にずれたものとして理論的に説明される²⁹⁾。

奇数環を含まない奇交互炭化水素は必ず交互軌道をもつことはすでに示した。Hückel 近似を用いる限り、これはどのように複雑な化合物でも簡単に求められる⁷⁾。

交互軌道においてある原子軌道に隣接する他の原子軌道の係数の和は0になる。

ベンジルを例にとれば、5の炭素原子上の係数をaとすると、5の両隣は交互軌道の性質により0となる。4の両隣は3と5であるが、5の係数はaだから3の係数、同様に7の係数も-aとなる。2の原子に注目すれば1の係数は2aとなる。規格化条件 $a^2 + 2(-a)^2 + (2a)^2 = 7a^2 = 1$ から $a = 1/\sqrt{7}$ が求まる。なお5の係数をaと仮定して同じような操作を行なうとどこかで矛盾が生じてしまう。すなわち交互軌道が1つならば、その係数は一意的に定まる。このようにして求めた代表的な奇交互炭化水素はつぎのようである。

ここで注目すべきことは、ペリナフテニウム(67)の交互軌道の中央の炭素原子上の係数が0ということである³⁰⁾。この交互軌道にある電子が1つ失われてカチオンになるのだから、ペリナフテニウムカチオンの中央の

炭素原子上の荷電は0である。すなわち基底状態は(69)型の構造式の一次結合で表わされるが(70)型の寄与はないことがわかる。同様に(68)の構造をもつイオンでも(71)型の構造式の重ね合わせで基底状態が表わされ、(72)式は励起状態にしか関係しないことがわかる。こ

れらの現象は(70)と(72)式が4n員環の共鳴を表わしていることを考えれば納得される。

t-ブチルカチオン(63)はπ電子を1つももたないが、290 mμに強い吸収を示す³¹⁾。これは3つのメチル基の超共役によってつぎのように説明される³²⁾。超共役は丁度アセチレンのCC 3重結合と同じような結合が炭素と3つの水素原子の間にできていると考えればよい。ただしこのメチル基のイオン化ポテンシャル(13.3 eV)は中性の炭素原子の電子親和力(0.6 eV)に較べてかなり大き

いから、中性の分子では超共役の効果はほとんどないと考えてよい。それが、このt-ブチルカチオンのように、空のπ軌道すなわち正の荷電をもつ炭素原子にメチル基が共役している場合は、C⁺の電子親和力が11.2 eVもあるので容易に電子は中央の炭素原子上に流れ込むことができる。この超共役によって基底状態の電荷分布はつぎのように求められた。これは左のような共鳴構造式の寄与が全部で35%

もあることを示している。なお炭素原子上の負電荷はどのように簡単な考察だけではでてこない。(73)の基底構造と、(74)型の3つの超共役による電荷移動構造が図のように共鳴し合って3つの状態が得られる。末端の基のイオン化ポテン

シャルが小さいものほど共鳴によるエネルギー準位の分裂が大きくなり、安定化エネルギー4Eと電荷移動吸収帯のエネルギーhν_{CT}(t-ブチルカチオンでは290 mμ)

が大きくなる。したがってこのイオンより(75),(76)の順に安定になり、電子スペクトルも短波長にずれる。

芳香族炭化水素やポリエンが陽子付加を受けてできたイオンはいずれも奇交互炭化水素になる。ベンジルカチ

オンの場合と同じように、その正電荷分布の大きい(交互軌道の係数が0でない値をもつ)炭素原子に電子供与性の CH_3 , OH , NH_2 基等が入るとそのイオンの安定性はいちじるしく増大する。メシチレンイウムイオン(77)はベンゼニウムイオンよりはるかに安定である。交互軌道の係数は右図のようにになっている。アニリンやフェノールは、濃硫酸中でそれぞれN, Oに陽子付加を受けることはすでにわかっているが、1,3,5の位置に NH_2 , OH 基の入ったトリメチルアニリンやピロガロールではベンゼン環の炭素原子に陽子付加がおこることが最近わかった^{34,35)}。

ii. 非交互炭化水素 シクロペンタジエニルアニオン(81)とトロピリウムカチオン(82)がなぜ安定な芳香族性を示すかということはもうすでに説明を要しないであろう。シクロプロペニウムイオン(80)というイオンの合成が試みられてい

るが、そのフェニル誘導体はすでにつくられている³⁶⁾。

トロピリウムイオンの安定性を示すいくつかの例をあげよう。それ自身は ClO_4^- 塩, BF_4^- 塩として非常に安定な結晶をつくる。トロポロンやヘプタレンは非常に不安定であるが、その強酸性溶液はかなり安定で、ヘプタレンの場合は BF_4^- 塩として単離されるほどである(84)⁷³⁾。

トロポロンの場合は塩酸塩(83, $\text{X}=\text{OH}$)として単離され、これはさらに安定である。アズレンもその共役酸が安定に存在する(85)。これらのイオンの電子スペクトルは、トロピリウムイオンの誘導体のものとして非常によく説明されることがわかった^{38,39)}。共役酸の安定性は

もとの化合物の陽子付加の強さと位置を支配する大きな要素である。

V. いくつかの問題点

これまでに多くの化合物を例にとって、それらの電子

構造が簡単な方法でどのように理解されるかを見て来た。ここで分子軌道法と原子価結合法とがどのような仮定と手続をふんで真の電子状態に近づくようとしているかを見直すことは、われわれの立場を明らかにする意味で必要と思われる。電子配置とか共鳴構造式というのは真の状態を記述するための言葉に過ぎない。それがたまたま多くの不飽和共役分子で、 π 電子近似という仮定の上で、電子配置は基底と励起、共鳴構造式はKekuléとDewarの異なるエネルギーをもった2群に分けられた。したがって配置間相互作用と共鳴という手続を経ずに最小限の言葉で真の状態を形容することができたわけである。不安定化学種ではこれらの省略した手続きを全て考慮し直さなければならないことはすでに指摘した。その線に沿っていくつかの問題点をとりあげてみることにす

る。

1. Hund の規則 ここで化合物 (11) を例にとつて、なぜ閉殻をつくらない縮重軌道がある時に三重項が一重項より安定になるかを詳しく説明してみよう。縮重した2つの分子軌道 $\phi_1\phi_2$ に2つの電子が入った電子配

置は6つ考えられる。これらの一次結合でつぎのように基底状態と励起状態が表わされる。そのエネルギーは2つの軌道のクーロンの反発積分 J_{11}, J_{12} と交換積分 K_{12} で表わされる。なお J_{12} は軌道 ϕ_1 と ϕ_2 に1つずつ入った電子間の反発を表わし、 J_{12} は ϕ_1 と ϕ_2 にまたがって存在する2つの電子間の反発を表わす。($J_{12} > K_{12} > 0$)

$$J_{12} = \int \phi_1^*(1)\phi_1(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_2^*(2)\phi_2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{12} = \int \phi_1^*(1)\phi_2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_2^*(2)\phi_1(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(b-c) \\
 \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2a-b-c)
 \end{aligned}$$

J_{11} は J_{22} に等しいが、これは ϕ_1 (または ϕ_2) という1つの軌道に2つの電子が入った時の反発エネルギーだから J_{12} より大きい。実際に $\phi_1\phi_2$ を J, K に代入して原子軌道 a, b, c の関係するクーロンの反発積分 r_0, r_1 を用いるとつぎようになる。

$$r_0 = \int a^*(1)a(1) \frac{e^2}{r_{12}} a^*(2)a(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$r_1 = \int a^*(1)a(1) \frac{e^2}{r_{12}} b^*(2)b(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$J_{11} = \frac{1}{2}(r_0+r_1)$$

$$J_{12} = \frac{1}{6}(r_0+5r_1)$$

$$K_{12} = \frac{1}{6}(r_0-r_1)$$

r_0 は原子軌道 a (または b, c) に2つの電子が入った時

のクーロンの反発エネルギー、 r_1 は原子軌道 a と b (b と c, c と a) の間の反発エネルギーでそれぞれ10.6, 5.5 eV 位の値をもつ。このようにして基底状態は三重項となり、それは C-D, E, F のいずれでも同じように表わされる。一番低い一重項はそれより $2K_{12} = \frac{1}{3}(r_0-r_1) = 1.7$ eV だけ高いエネルギーをもつが、一般に異なる2つの軌道に1つずつ電子が入る場合は三重項の方が一重項より $2K$ だけ低いエネルギーをもつ、これは $\frac{1}{3}(0r_0+3r_1)$ と $\frac{1}{3}(r_0+2r_1)$ という電子間反発項が意味するように、三重項では2つの電子が互いに遠ざかるように分布しているためにエネルギーが低い。これを Hund の規則という。縮重した交互軌道をもつ化合物では必ずこのようなことが問題になる。電子間反発のエネルギーをあからさまな形でとり扱わない Hückel 法では、電子配置 (A)~(F) は全く同じエネルギーをもつことに注意しよう。

つぎに同じ問題を原子価結合法で考えてみよう。上の分子軌道法の結論によれば前にも記したように Dewar 型共鳴構造 (5) は不完全 Kekulé 型構造 (6) より π 電子の結合数が1つ多いのにエネルギーが高いことになる。しかしその1つ1つの構造のエネルギーを求めてみ

ると、

$$E_{G,H,J} = Q - \frac{3}{2}A_{ab} - \frac{1}{2}A_{ad}$$

$$E_{K,L,M} = Q$$

のように Dewar 構造の方がエネルギーが低い。ここで Q はクーロン積分、 A は交換積分と呼ばれるが、Hückel 法の定義とは異なることに注意されたい。

$$A_{ab} = \int a^*(1)b(1) \left| \frac{1}{R_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right| b^*(2)a(2) d\tau_1 d\tau_2$$

a, b という2つの軌道に非局在化した2つの電子1, 2の受ける非局在安定化エネルギー A_{ab} は負の符号をもつ。 $A_{ad} < A_{ab} < 0$, (G)~(J), (K)~(M) 間の相互作用を計算すると、前者等は互いに共鳴するのに対して、(K), (L) は互いに独立でつぎの図のような各状態に分かれる。構造 (M) が省かれているのはそれが $-(K+L)$ で表わされるので考える必要がないからである。この結果

基底状態は3重項状態となり、Slaterが炭化水素について見積もった値、 $A_{ad} = -3.8 \text{ eV}$, $A_{ab} = -0.5 \text{ eV}$ を使えば最低の励起一重項のエネルギーは 1.5 eV と求まる。このように分子軌道法、原子価結合法のいずれも同じ結果を与えるが、高い励起状態についての結果が異なるのは高いエネルギーの電子配置や構造を沢山とらなければならないことを示している。またこのことでわかるように、構造式一つだけでは化合物の電子状態を正しく表わすことはできない。そして簡単なHückelの分子軌道法を使っても、それは電子間反発エネルギーをあからさに見積もっていないので、その化合物の幾何学的配置やスピン多重度について多くを主張することはできない。これは特に不安定化学種についていえることである。しかしHückel法で求められる分子軌道の形、特にその対称性と節の現われ方はかなり正しいものと考えてよい。

なお縮重していない2つの軌道に1つずつ電子が入った場合も必ず三重項のエネルギーの方が低くなる。

2. 非古典的カルボニウムイオン 最近非古典的カルボニウムイオンが多くの人々の注目を集めている。個々の例については詳しい総説があるのでここでは触れない⁴⁰⁾。ここで問題にしたいのは非古典的という言葉の定義のしかたと、それに対する分子軌道法の計算の意義についてである⁴¹⁾。

ベンジルカチオンの共鳴構造式は簡単に(7-A~E)で表わされ、その正電荷の分布も容易に推定される。しかしシクロプロピルメチルハライドの加水分解反応の中間体とみなされる $[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]^+$ (86) というカチオンは、橋かけイオンという名の通り複雑な構造をしており、その正電荷分布を共鳴構造式から簡単に推定することはできない。前者を古典的、後者を非古典的と区別して呼ぶ基準はそこにあると思われる。言葉を補えば、ここで使われた共鳴構造式はいわゆるKekulé構造式の意である。しかしベンジルカチオンの電荷分布を正しく表わすためにはDewar構造をかなり考慮しなければならない。ベンゼンの基底状態にさえも20%近くのDewar構造の寄与がある。非古典的カルボニウムイオンと呼ばれる化合物では、原子配列が乱れ、そのために

π 電子と σ 電子、Kekulé構造とDewar構造の区別がつかなくなる。そしてそのある状態を記述するためには、特に多くの共鳴構造式の重ね合わせを必要とする。ところが、ある種の化合物に限って通常の共鳴構造式では書き表わすことのできない特殊の電子効果による安定化を受け、それが非古典的カルボニウムイオンであり、神秘的な構造式を与えられる、……という間違った印象を多くの人に与えているようである。

イオン(86)についてどのような記述の方法があるかを調べてみよう。炭素原子につぎのような $[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]^+$ 番号をつけると、つぎの3つの非古典的カルボニウムイオンが区別される。つぎに表わす5つの共

鳴構造式の中のどれがそれぞれの状態に寄与しているかを右端に示してある。ただし同じC構造も、イオンによ

って原子配置と混成の様子が違うために異なるエネルギーをもつ。またこれらの寄与の大きさは簡単には求められない。これらの理論的研究が正当化されるためには、共鳴エネルギー、電子スペクトル、イオン化ポテンシャル、磁気共鳴、振動スペクトル、構造解析等の実験結果による裏づけが是非必要である。いくつかの分子軌道法による考察が行われているが、それらは π 電子近似のしかもHückel法という粗い手段を用いて各種イオンの安定化エネルギーを求めているので全然信用できない。しかもこういう化合物に限って多くの共鳴構造式を必要とするということを、分子軌道法の立場に翻訳すると、多くの電子配置について配置間相互作用を考えなければならないということになる。

3. Linnett の Double quartet⁽⁴²⁾ Lewis, Langmuir のオクテット則にしたがって, N_2 , O_2 , F_2 の電子構造を書くとな下ようになるが, 実際の酸素分子は

三重項の基底状態をもつこの食い違いは, 同種スピンの電子同志は Pauli の原理にしたがって互いに強く反発し合うというスピン相関の考えを考慮していないからである。Linnett は量子力学的な考察の後に, Lewis のオクテットを α スピン, β スピンの2つの quartet に分け, それら同志は互いに一番遠ざかるような電子配置をとるという原則にたて直した。その結果異種スピンを○と×

で表わすと, 次のように O_2 の三重項状態が理解されることを示した。O の片側に1つ, 反対側に3つある○(または×)は正四面体の3つの頂点のように互いに斥け合った電子配置を表わし, 分子全体として○が×より2つ多いから三重項になる。もちろん○×の区分をなくせば Lewis のオクテット則は成り立っている。種々の化合物や反応機構にまでこの double-quartet 則を拡張して議論をしているが詳しくは原報を参照されたい。

4. その他 実際の不安定化学種という問題から少し離れたような解説になってしまったが, これまでに述べたような考え方のあることを知っていただきたい。これに関連して Walsh のダイアグラム⁽⁴³⁾とか混成と原子価角, 原子価状態のエネルギーの問題⁽⁴⁴⁾, シクロプロパンの曲がった σ 結合⁽⁴⁵⁾, 三電子結合, 三中心結合⁽⁴⁶⁾等があるが紙数の都合で省略した。また個々の不安定化学種についてはいくつかの総説を参考にされたい⁽⁴⁷⁾。

(昭和40年5月10日受理)

文 献

- 1) J.R. Platt, "Handbuch der Physik. Molekül. II" Springer-Verlag, Berlin (1961)
- 2) A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists." John Wiley, New York, p. 256 (1961)
- 3) D.P. Craig, *J. Chem. Soc.* **1951** 3175 "Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium" Butterworth, London, p. 20 (1959)
- 4) M.J.S. Dewar, H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **214** 482 (1952)
- 5) J.S. Griffith, *J. Chem. Phys.* **21** 174 (1953); *Trans. Faraday Soc.* **49** 345 (1953)
- 6) K. Ruedenberg, C.W. Scherr, *J. Chem. Phys.* **21** 1565 (1953); K. Ruedenberg, *ibid.* **22** 1878 (1954)
- 7) H.C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **18** 265, 275, 283 (1950)
- 8) W. Bingel, *Z. für. Naturforsch.* **10** 462 (1955)
- 9) I. Hanazaki, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* 印刷中
- 10) M.J.S. Dewar, Sternlicht, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965)
- 11) E. Müller, I. Müller-Rudloff, *Ann.* **517** 134 (1935); E. Müller, *Z. Elektrochem.* **45** 593 (1939)
- 12) H. Kuhn, *Chimia.* **4** 203 (1950)
- 13) J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* **25** 80 (1956)
- 14) R. West, H-Y Niu, D.L. Powell, M.V. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 6204 (1960); R. West, H-Y Niu, *ibid.* **84** 1324 (1962)
- 15) H. Hopff, A.K. Wick, *Helv. Chim. Acta.* **43** 1473 (1960); *ibid.* **44** 19, 380 (1961)
- 16) E. Weltin, F. Gerson, J.N. Murrell, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta.* **44** 1401 (1961)
- 17) J. Thiec, J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. France.* **1956** 177
- 18) W. Von, E. Doering, D.W. Wiley, *Tetrahedron.* **11** 183 (1960)
- 19) W. Von, E. Doering, "Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium" Butterworths, London, (1959)
- 20) 尼子等, 未発表
- 21) 細矢等, 未発表
- 22) J. Waser, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* **65** 1451 (1943)
- 23) P.C. den Boer-Veenendaal, D.H.W. den Boer, *Mol. Phys.* **4** 33 (1961); P.C. den Boer-Veenendaal, J.A. Vliegthart, D.H.W. den Boer, *Tetrahedron* **18** 1325 (1962)
- 24) A.J. Silvestri, L. Goodman, J.A. Dixon, *Tetrahedron* **18** 1329 (1962)
- 25) H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. A* **161** 220 (1937)
- 26) K. Hafner, J. Schneider, *Angew. Chem.* **70** 702 (1958); *Ann.* **624** 37 (1959)
- 27) M.A. Ali, C.A. Coulson, *Mol. Phys.* **4** 65 (1961)
- 28) J.A. Grace, M.C.R. Symmons, *J. Chem. Soc.* **1959** 958
- 29) H. Hosoya, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 1500 (1964)
- 30) R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1972 (1960)
- 31) J. Rosenbaum, M.C.R. Symmons, *Mol. Phys.* **3** 205 (1960)
- 32) I. Hanazaki, H. Hosoya, S. Nagakura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36** 1673 (1963)
- 33) C. McLean, E.L. Mackor, *J. Chem. Phys.* **34** 2208 (1961)

- 34) A.J. Kresge, Y. Chiang, *Proc. Chem. Soc.* **1961** 81; A.J. Kresge, G.W. Barry, K.R. Charles, Y. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4343 (1962)
- 35) W.M. Schubert, R.H. Quacchia, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1278 (1963)
- 36) R. Breslow, H.W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2367 (1961)
- 37) H.J. Dauben, Jr., D.J. Bertelli, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4657 (1961)
- 38) H. Hosoya, J. Tanaka, S. Nagakura, *Tetrahedron* **18** 859 (1962)
- 39) W. Meier, D. Meuche, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta.* **45** 2628 (1962)
- 40) 務台潔, 化学の領域 **17** 35 (1963)
- 41) M. Simonetta, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 18 (1954); R.J. Piccolini, S. Winstein, *Tetrahedron* **19** 423 (1963); M.E.H. Howden, J.D. Roberts, *ibid.* 403 (1963)
- 42) J.W. Linnett, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2643 (1961); D.M. Hirst, J.D. Hopton, J.W. Linnett, *Tetrahedron* **19** 15 (1963)
- 43) A.D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953** 2260
- 44) G. Pilcher, H.A. Skinner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** 937 (1962)
- 45) C.A. Coulson, T.H. Goodwin, *J. Chem. Soc.*, **1962** 2851
- 46) C.A. Coulson, "Valence" 2nd Ed., Oxford Univ. Press, London, p. 378 (1961)
- 47) 長倉, 細矢, 化学と工業 **17** 927 (1964)

書 評

「最新ガスクロマト グラフィー I, II」 —基礎と応用—

広川書店発行; 舟阪渡, 池川信夫編集
定価 I, 3,300 円; II, 4,500 円

まず本書上下2巻のボリュームにおどろく。外国でもガスクロマトグラフィの成書でこれだけ厚いのは知らない。次に価格におどろく。個人で購入するのに努力を要する。本書が出てから間もなく日本化学会編実験化学講座「ガスクロマトグラフィ」が発行された。両者必ずしも編集方針は同一ではないであろうが、以下異例の書評かも知れないが、両者を比較しながら本「最新ガスクロマトグラフィ」の書評を試みる。絶対的評価でなく相対的評価であることと、両書を通読した結果の評価でないことをお断りしておく。

比較表について順にのべる。わが国ではガスクロマトグラフィの理論面が非常に弱い。この点本書の理論の部は十分文献を調査されており非常に貴重である。表中の「一通り」というのは「結構です」という意味である。装置は150頁におよび上巻の中心をなしている。著者はわが国のガスクロマトグラフ製造業界の中心的人物で、同氏の精力的な記述は他に類をみないものであり、調査も十分に敬服する。従来主としてユーザーの立場での解説が多かったので、この点本章は本書の特色をなしている。実数が多く各章のバランスはくずしているかも知れないが、評者は理論の章とともに本章を本書の方針である「高度の専門書」の意図にそった価値高いものと認める。

定性分析についての評者の考えをのべると、ガスクロ

マトグラフィーは定性に非常に弱い。各種のテキストには $\log V_R - b \cdot p$ とかいろいろ出ているが、実際的には余り使えない。未知物質は分離管をいろいろ変えながら推定物質を同時に注入してピークの増大をみるか、分取して赤外にかけのが一番手っとり早い。この点両書とも月並みの感じがする。

定量分析は実験化学講座の方がデータもあり親切である。

本書下巻では無機分析でアセチルアセトン利用の方法の記述が一寸もの足りないが、全体としては両者ともこの章に力が入っており結構である。有機分析は各化合物を網羅してあますところがない。よい参考書となるであろう。特殊応用の項目がないのは物足りないが、分取用ガスクロマトグラフは装置の章に、熱分解は有機分析の章に高分子分析として扱われている。

以上要するにこの龐大な本は十分価値あるものである。実験化学講座の方は数年前の日本分析化学会編新分析化学講座の1巻と執筆者がほとんど同じである(価値を減ずるわけではないが)が、本書は新鮮味がある。出語にいたるまでとりまとめに日数を要したであろうが編集にあたった方々の努力を多としたい。(Y. M)

	本 書	実験化学講座
理 論	十 分	一 通 り
装 置	非常に優れている	一 通 り
操 作 法	一 通 り	一 通 り
定性分析	一 通 り	一 通 り
定量分析	一 通 り	一 通 り
無機分析	一 通 り	良
有機分析	ていねい	一 通 り
特殊応用	な し	あ り
頁 数	860 (B 5)	546 (B 6)
価 格	高 価	普 通