ヘテロ小員環化合物の電子状態と反応性

米 沢 貞 次 郎*・清 水 滯**

Electronic Structures and Reactivities of Small Membered Heterocyclic Compounds.

Teijiro YONEZAWA* and Kiyoshi SHIMIZU**

I. はじめに

小員環化合物とは、一般に三員環および四員環についての総称である。

ヘテロ原子を含まない小員環化合物、シクロプロパン類、シクロブタン類においても、環を構成しているC-C結合の結合角が四面体混成 (sp^3 混成) の原子価角から予想される原子価角 ($109^\circ 28'$) より、かなり小さいような幾何構造をとるために、特異な物理化学的性質を示すことが知られている。たとえば、シクロプロパン環は不飽和な性質を示し、 π 電子をもつ系と共役すること、芳香族化合物に近いイオン化ポテンシャルや、吸収スペクトルをもつことなどがあげられる。これらの性質は、シクロプロパン環の電子状態の計算¹⁾ から説明することができる。

そこで、酸素、窒素、イオウ原子などのヘテロ原子を環内に含んでいる小員環化合物、たとえばエチレンオキシド類、エチレンイミン類、エチレンスルフィド類の示す性質には、上記の三員環化合物に共通な、不飽和性、大きい歪みと、強い共役能をもった環にもとづく性質が当然考えられる。さらにヘテロ小員環化合物のいちじるしい特色に貢献しているのは、環内に含まれているヘテロ原子の存在であり、さらにいうなればこれらの原子にある孤立電子対である。この孤立電子対の存在によって、ヘテロ小員環が I_2 , BF_3 などと錯化合物を生じたり、プロトン受容体として活性を示すものということが

できる。

したがって本総説では、まず環状化合物の分子構造とその結合状態についての定性的な考え方を紹介し、さらにその電子状態を計算するのによく用いられる分子軌道法が、いかなる条件を満足するものでなければならないかについて述べ、つぎにそれらの二、三の方法を紹介し、それらの計算結果が、ヘテロ小員環化合物の物理化学的性質、反応性などをどの程度説明できるかを述べることにしたい。

なおここでは、主として、O, S, N 原子を一個含む単環状化合物を中心として説明することにする。

II. 三員環化合物の分子構造とその電子模型

代表的な三員環化合物の分子構造について、電子線回折による測定結果²⁾ を表 1 に示してあるが、ヘテロ三

表 1 シクロプロパンとヘテロ三員環の分子構造^{a)}

化 合 物	結 合 距 離 Å			結 合 角		
	C-C	C-X ^{b)}	C-H	C-C-X	C-X-C	H-C-H
シクロプロパン	1.53	1.53	1.07	60°	60°	118°12'
エチレンオキシド	1.472	1.436	1.082	59°10'	61°40'	116°42'
エチレンスルフィド	1.492	1.819	1.078	65°48'	48°24'	116°
エチレンイミン	1.480	1.488	1.083	60°11'	59°38'	116°42'

a) 引用文献 2

b) C-X 炭素-ヘテロ原子間の結合距離

員環の C-C 結合距離は、1.47~1.49Å とほとんど等しくなっており、ヘテロ原子の種類によってあまり変化していないことがわかる。さらに C-C 結合距離は、通常の飽和化合物の C-C 結合距離 1.54Å と不飽和化合物の C=C 結合距離 1.34Å の中間に位置しており、H-C-H 角も約 116°C で、これは正四面体の炭素の原子価角

* 京都大学工学部石油化学科(京都市左京区吉田本町)

* Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Japan)

** 日東紡績(株)富久山工場(福島県郡山市富久山町)

** Research, Laboratory for Chemical Fibers, Nitto Boseki Co, Ltd. (Fukuyama, koriyama-shi, Fukushima-ken, Japan)

109°C28' と、正三角形構造の炭素の原子価角 120°C の間にあることがわかる。したがって、C-C 結合間には、二重結合性があると考えられている³⁾。

一方、シクロプロパン環の C-C 結合距離は、飽和化合物の結合距離とあまり異なっていない。しかしながら C-C 結合間で、二重結合性があると考えられる実験結果が報告されている。たとえば、シクロプロパン環は、ハロゲンおよびハロゲン化水素を付加したり^{4),5)}、不飽和化合物系に隣接すると、これと共役したと考えることにより、その吸収スペクトルが首尾よく説明できるような結果がえられている⁶⁾。

この三員環化合物の電子状態についての定性的な考察は、Walsh^{4b)}、Coulson と Moffitt⁷⁾ によりなされている。

このうち三員環化合物の電子構造についての Walsh の考察を紹介しよう。この考察は、三員環化合物の Walsh 模型とよばれているものである。

シクロプロパンの電子構造について、Walsh は、環形成にあずかる炭素原子は、エチレンのような sp^2 混成軌道をとっていると考えて、図 1 に示したようなメチレン基が三個で、たがいに相互作用をおよぼしあってシ

図 1 Walsh 模型によるシクロプロパンの電子構造

クロプロパン環が構成されているとしている。しかもこの場合メチレン基の炭素-水素結合面と、環平面とがたがいに、直交している状態にあると考えている。具体的にいうと、二原子間の軌道の重なりは、それぞれの sp^2 混成軌道の一つが、たがいに環の中心型の σ 結合を作っており、残った炭素の π 軌道は、環の外側で重なっているという構造である。そして環平面内の結合は、炭素原

子から、それぞれ 2 個ずつ計 6 個の電子で構成されていると考えられるわけである。すなわち、シクロプロパン環構成にあずかる軌道の電子は、三つの sp^2 混成軌道、 χ_{tr1} , χ_{tr2} , χ_{tr3} から作られる三つの σ 分子軌道 φ_σ 、およびそれぞれの P 軌道すなわち、 $\chi_{\pi1}$, $\chi_{\pi2}$, $\chi_{\pi3}$ から作られる三つの π 分子軌道 φ_π から作られ、それぞれつぎのように書かれる。

σ -分子軌道

$$\varphi_{\sigma 1} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_{tr1} + \chi_{tr2} + \chi_{tr3})$$

$$\varphi_{\sigma 2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{tr1} - \chi_{tr2})$$

$$\varphi_{\sigma 3} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_{tr1} + \chi_{tr2} - 2\chi_{tr3})$$

π -分子軌道

$$\varphi_{\pi 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_{\pi 1} - \chi_{\pi 2})$$

$$\varphi_{\pi 2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_{\pi 1} + \chi_{\pi 2} - 2\chi_{\pi 3})$$

$$\varphi_{\pi 3} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_{\pi 1} + \chi_{\pi 2} + \chi_{\pi 3})$$

図 2 にみられるように、これら分子軌道のエネルギーを推定して書くと、 σ -分子軌道は、 $\varphi_{\sigma 1}$ が結合性軌道で、縮重した二つの軌道 $\varphi_{\sigma 2}$ と $\varphi_{\sigma 3}$ は、反結合性軌道にな

図 2 Walsh 模型によるシクロプロパンの分子軌道エネルギーの推定図

っており、 π -分子軌道は逆に縮重した二つの軌道 $\varphi_{\pi 1}$ と $\varphi_{\pi 2}$ が結合性軌道になっていることがわかる。したがって環を構成している六個の電子は、 $\varphi_{\sigma 1}$ と $\varphi_{\pi 1}$, $\varphi_{\pi 2}$ の三個の安定な結合性の分子軌道に詰めることができるので、シクロプロパン環は、安定に存在することができると予想されるわけである。この考え方は、ヘテロ三員環にもあてはめて考えることができる。たとえば、環内にヘテロ原子を一個もつエチレンオキシドでは、酸素の電気陰性度が大きいために、酸素原子の方へ電子が移動しており、シクロプロパン環の場合と異なって、その電子分布は酸素の方に偏っており、エチレンオキシド環では C-C 結合間に π 性がなくなっているという結論を出している。シクロプロパン環とエチレンオキシドの電子分

布を図 3 に示しておくので参照していただきたい。

(a) シクロプロパン (b) エチレンオキシド

図 3 シクロプロパンとエチレンオキシドの電子分布

エチレンイミンおよびエチレンスルフィドの電子状態も、エチレンオキシドの場合と同様であると考えられるが、窒素およびイオウ原子の電気陰性度が酸素原子よりも小さいために、その電子分布の偏りは、エチレンオキシド程著しくはないであろうし、C-C 結合間の二重結合性もエチレンオキシドの場合よりも大きいであろう。事実エチレンオキシドおよびエチレンスルフィドは双極子能率をもっており、その実測値は、それぞれ 1.88 Debye⁹⁾, 1.66 Debye⁹⁾ で分子構造的にみれば、エチレンスルフィドの方が大きいと予想されるにもかかわらず、逆に小さくなっているのである。

一方、Coulson と Moffitt⁷⁾ は、シクロプロパンにおいて炭素が混成をしていると考え、C-C 結合に関する混成軌道の方法が、環内の結合軸方向から θ だけ外側にずれてたがいに相互作用をおよぼし合って結合していると考え、原子価結合法によって分子の全エネルギーを計算した。そしてエネルギーの最少となる構造での混成状態を求めた結果、軌道の方法が炭素-炭素結合軸よりも 22° 外側に広がっており、C-C 結合に関与する混成は sp^3 よりも P 性の大きな混成状態であることを結論づけている。この結合軸と軌道の方法がずれているのを、図 4(b) のように σ および π 方向の二つの成分に

図 5 シクロプロパンの混成軌道の方法と局部座標

最大になるような混成状態でシクロプロパンの結合が形成されると考えた。この結果によると、C-C 間では炭素原子 $n=4.21^{10)}$ 、すなわち前述の Coulson らの結果⁷⁾ のように、 sp^3 より P 性の大きな混成軌道にあることがわかる。

以上の三員環化合物の分子構造とその模型の考察からわかったことは、飽和化合物であるにもかかわらず炭素原子が不飽和化合物の場合の sp^2 混成で結合しているか、あるいは別の考え方では sp^3 よりも P 性の大きな混成状態をしていると考えることによってはじめてその結合角、結合状態が説明されるということである。

III. ヘテロ小員環化合物の分子軌道法的取り扱い

前節で三員環化合物のもつ特長とそ

*1) 図 5 の混成軌道 χ は、

$$\chi_{12} = a \cdot s + \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot x + b \cdot y$$

$$\chi_{13} = a \cdot s - \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot x + b \cdot y$$

$$\chi_{1H1} = b \cdot s + \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot z - a \cdot y$$

$$\chi_{1H2} = b \cdot s - \frac{1}{2} \sqrt{2} \cdot z - a \cdot y$$

ここで、 s, x, y, z は炭素原子の $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道を表はし、 z 軸は紙面の上方を正にとっている。そして $a^2 + b^2 = \frac{1}{2}$ であり純粋な

正四面体構造では、 $a = b = \frac{1}{2}$ である。

(a) Coulson と Moffitt の模型

(b) 結合軸からのずれと σ および π 結合の成分

図 4 シクロプロパンの Coulson Moffitt 模型

の結合状態についての定性的な取り扱いについての紹介をした。ここでは実際に、三員環化合物にかぎらず小員環化合物の電子状態の計算に用いられている分子軌道法について述べよう。まずいえるのは、これら化合物の電子状態を計算するのに用いられる分子軌道法が、つぎのような条件を満足するものでなければならないということである。

(1) 代表的なヘテロ小員環化合物は、普通の意味とは少しばかり違ってはいるが、それでも一応飽和化合物であるから、 σ 電子の状態の計算が可能なのが必要である。

(2) 孤立電子対がヘテロ小員環化合物の特色に関係することから、孤立電子対の電子状態についても考察しうるものであること。

(3) 異常な原子価角、原子価状態が小員環化合物の特殊な物理化学的な性質に密接な関連があると考えられるのであるから、このような原子価状態をもった原子から構成されていることを反映しうるような分子軌道法が要求される。

これらの条件をすべて完全に満足するような分子軌道法は、現在においてもまだ完成されていない。したがって、この章で紹介する分子軌道法は、部分的にこれらを満足するものであることを、あらかじめ断っておかねばならない。

これらの方法について紹介するに先き立って、もう少しこれらの条件の意味について補足的な説明をしておこなう。

分子軌道法の中でもっとも簡単な方法は Hückel 法である。Hückel 法では、分子中を原子殻または原子核といくつかの電子の作る場を運動している一つの電子の状態が、[1] 式の波動方程式によって記述されるとする。

$$h\varphi = \varepsilon\varphi \quad \dots\dots\dots [1]$$

ただし、 φ は分子軌道、 ε はエネルギーであり、 h は有効ハミルトニアンとも一電子ハミルトニアンともよばれる。この場合取り扱いの対象としているすべての電子のハミルトニアンを H とすると、一電子ハミルトン (i 番目の電子に対するものを $h(i)$ と書くことにする) との

$$H \approx \sum_i h(i) \quad \dots\dots\dots [2]$$

間に、[2] 式の関係がなりたっているとする。[2] の近似は、 H には殻(核)間反発のエネルギーがふくまれていること、電子間の相互作用があらわな形で考慮されていないこと、および全電子エネルギー E が ε_j の和で、

$$E = 2 \sum_j^{\text{occ}} \varepsilon_j \quad \dots\dots\dots [3]$$

のごとくかき表わされることを意味している。

さて分子軌道 φ は、取り扱いの対象と考えている電子の種類 (π 電子か σ 電子か孤立電子対かなど) にしたがって、適当な原子軌道の一次結合をとって、[4] 式のようにとるのが普通である。

$$\varphi = \sum_r C_r \chi_r \quad \dots\dots\dots [4]$$

χ_r は、 σ 電子系の Hückel 法の取り扱いでは、図 6(a) で示すような水素原子の 1s 軌道と、炭素の sp^3 混成軌

図 6 混成を考えたときの化合物の軌道の番号

道をとればよい。また孤立電子対と σ 電子の状態を論じるには、図 6(b) で例を示したように、窒素の混成軌道、窒素の孤立電子対の軌道、水素の 1s 軌道の一次結合を考えることによって、さきにあげたうちの最切の二つの条件を満足するものであることがわかる。

さらに実際の計算にあたっては、Hückel の一般的手続きにしたがって永年方程式

$$|h_{rs} - \varepsilon \delta_{rs}| = 0 \quad \dots\dots\dots [5]$$

をとけばよい。すなわちクーロン積分 h_{rr} 、共鳴積分 h_{rs} を、炭素原子の sp^3 混成軌道のクーロン積分、炭素-炭素原子の sp^3-sp^3 混成軌道間の共鳴積分、 α, β を基準として、

$$h_{rr} = \alpha + a\beta \quad \dots\dots\dots [6]$$

$$h_{rs} = l\beta \quad \dots\dots\dots [7]$$

と書き表わして、永年方程式に代入、分子軌道のエネルギー、分子軌道の係数を求めればよい。この方法は、典型的な飽和化合物、あるいは共役系化合物の σ 電子の状態を計算する目的には、きわめて有用であることがわか

っている¹⁰⁾。しかしながら第三の条件としてあげた、小員環化合物のように特異な原子価状態をもった化合物をとりあつかう場合には、 sp^3 混成 (四面体型) あるいは sp^2 混成 (平面型) のような定まった混成概念を前提としている方法だけに必ずしも適当な方法とはいえない。

すなわち、シクロプロパン (図 6(c) 参照) の取り扱いに当って、一つの炭素原子に属する四つの sp^3 混成軌道 ($r=2, 3, 4, 5$) 間の共鳴積分、炭素-炭素間の結合に関係する原子軌道間 ($r=3$ と $r=7$) の共鳴積分をどのようにとればよいかなどについては推定がきわめて困難であり、(3) の条件をよりよく満足するようにするためには、Coulson ら^{7,9)} の考えたような中間的な混成状態に対応する任意的なパラメーターを多く導入することが必要となる。

そこで混成概念を前提にしないで、しかも Hückel 法のわく内で比較的簡単に分子の電子状態を計算できる改良法が提唱された。これが拡張 Hückel 法¹¹⁾ (Extended Hückel Method) とよばれる方法である。

この方法の特色その他については、すでにいくつかの紹介¹²⁾が行なわれているので、簡単に説明すると、この方法は、〔4〕式の分子軌道をそれぞれの原子価軌道、(水素では $1s$ 軌道、炭素では $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道) の一次結合をとる点にいちじるしい特長をもっている。

$$\varphi = \sum_r C_r \chi_r \quad \text{ただし } \chi_r : \text{原子価軌道} \quad \text{〔8〕}$$

したがって、 σ 電子、孤立電子対の電子状態などの計算に適しており、また特定の混成概念を用いないで異常な原子価角、原子価などをもった化合物のとりあつかいは、きわめて有用であると考えられる。

この場合永年方程式は、〔5〕式と異なってすべての重なり積分 S_{rs} およびすべての共鳴積分が考慮された〔9〕のようになる。

$$|h_{rs} - \epsilon S_{rs}| = 0 \quad \text{〔9〕}$$

ここで重なり積分、 $S_{rs} = \int \chi_r \chi_s dt$ はスレーター軌道を用いて計算し、クーロン積分 h_{rr} は、原子価状態にある中性原子のイオン化ポテンシャル I_p の符号をかえた値を用い、共鳴積分 h_{rs} は、それぞれのクーロン積分と重なり積分から〔11〕式のように見積っている。

$$h_{rr} = -I_p \quad \text{〔10〕}$$

$$h_{rs} = \frac{K}{2} (h_{rr} + h_{ss}) S_{rs} \quad \text{〔11〕}$$

定数 K は、拡張 Hückel 法では、一般に $1.75^{11)}$ ととられている。これらを〔9〕式に代入して解けば、全電子エネルギー E 、および電子分布に関する諸量として、

atomic orbital population N_r , atomic population M_X , atomic orbital bond population N_{rs} , bond population M_{XY} が〔12〕のような形で求められる。

$$\left. \begin{aligned} E &= 2 \sum_j^{\text{occ}} \epsilon_j \\ N_r &= 2 \sum_j^{\text{occ}} \sum_s^{\text{all}} C_r^j C_s^j S_{rs} \\ M_X &= \sum_r^X N_r \\ N_{rs} &= 4 \sum_j^{\text{occ}} C_r^j C_s^j S_{rs} \\ M_{XY} &= \sum_r^X \sum_s^Y N_{rs} \end{aligned} \right\} \text{.....〔12〕}$$

式中、 $\sum_r^X$ は X 原子に属するすべての原子軌道についての総和をとることを意味する。また、 N_r は、Hückel 法で使われている量と対応させると、たとえば共役系化合物における全 π 電子密度に相当し、 M_X は σ および π 電子の全電子密度の和に対応する。また N_{rs} および M_{XY} は、それぞれ π 結合次数に対応することになる。

この方法は、前述の条件〔1〕、〔2〕、〔3〕をほぼ満足するのであるが、 h_{rr} の評価を〔10〕式で行なうと、ヘテロ原子の孤立電子対の軌道が、一般に低くなりすぎて、正しい軌道の順序を与えない場合が多いのである。

この点を改良するために、Carroll ら¹³⁾ は、拡張 Hückel 法で求められた結果を基にして、 h_{rr} の値を変化させ、 i 回目の h_{rr} の値をつぎのように評価することにより、正しい軌道順位を得るように工夫した。

$$h_{rr}^i = A \cdot N_r^{i-1} - B \cdot q_X^{i-1} - C \quad \text{〔13〕}$$

ここで q_X^{i-1} は、 $i-1$ 回目の計算で求められた r 番目の原子軌道が属している原子 X の形式荷電であり、 A, B, C は、原子軌道の種類によって決まる定数である。そして i 回目と $i-1$ 回目の電子分布に変化がなくなるまで計算をくり返して、つじつまの合うようにした方法が ω 法である。あとの章で述べるヘテロ環化合物の拡張 Hückel 法の結果というのは、ヘテロ三員環について、この ω 法で求めた h_{rr} の値を用い、他の環状化合物を計算した結果のことである。

この方法では、かなりヘテロ環化合物の性質を説明することができるが、Hückel 法の場合と同様、ハミルトニアンの中に、電子間相互作用の項があらわには考慮されていないので、エネルギーについて議論するとき、注意を要する場合がある。

そこで、前述の〔1〕、〔2〕、〔3〕の条件を満足して、さらに電子間の相互作用をあらわに考慮する方法すなわち、すべての原子価電子を考慮した半経験的 SCF 法が有用

となることが予想される。この方法¹⁴⁾については要点だけをしるすと、

(i) 分子軌道は〔8〕式を用いる。

(ii) 永年方程式は〔9〕式のかわりに、〔14〕式を用いる。

$$|F_{rs} - \varepsilon S_{rs}| = 0 \quad \dots\dots\dots [14]$$

(iii) ただし F_{rs} は、

$$\left. \begin{aligned} F_{rs} &= I_{rs} + \sum_{t=1}^m \sum_{u=1}^m P_{tu} \left\{ (rs|tu) - \frac{1}{2} (rt|su) \right\} \\ I_{rs} &= \int \chi_r(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + \sum_i V_i(1) \right\} \chi_s(1) d\tau_1 \\ (rs|tu) &= \iint \chi_r(1) \chi_s(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_t(2) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots\dots\dots [15] \\ P_{tu} &= \sum_{i=1}^n 2C_t^i C_u^i \\ S_{rs} &= \int \chi_r(1) \chi_s(1) d\tau_1 \end{aligned} \right\}$$

となり

(iv) 全電子エネルギー E の計算には〔16〕式を用いる。

$$E = 2 \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \dots\dots\dots [16]$$

$$I_i = \int \varphi_i^*(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + \sum_j V_j(1) \right\} \varphi_i(1) d\tau_1$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i^*(2) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

(v) 核間の反発エネルギーを加えた全エネルギー W は、

$$W = E + \sum_{X>Y} U_{XY}$$

の形にとる。ただし U_{XY} は原子核間の反発エネルギーでもっとも簡単には、

$$U_{XY} = \frac{Z_X Z_Y}{R_{XY}} e^2 \quad \dots\dots\dots [17]$$

ただし Z_X, Z_Y は原子 X, Y の核荷電を示す

ととる。

この方法は、もっともヘテロ小員環化合物の電子状態を精密にとり扱う方法として有望であるが、〔15〕式の積分の評価にはいろいろの問題がのこされており、未だヘテロ小員環化合物について計算された例は数少ない。

IV. ヘテロ小員環化合物のイオン化ポテンシャル

環状オキシド、環状イミンおよび環状スルフィドのイオン化ポテンシャルは、Kiser と Gallegos¹⁵⁾ により測定されているが、これらの化合物は、それぞれ孤立電子対軌道を持っているために、相当するシクロアルカン類のイオン化ポテンシャル¹⁶⁾よりも、一般に小さいという傾向を示す。また環員数のちがいに對する 関係としては、シクロアルカン類が、五員環で最も大きくなっているのにくらべて、ヘテロ環では、三員環がもっともイオン化されにくく、環員数の増大とともに、イオン化され易い傾向にある。また置換基の影響についてみると、シクロアルカン類を含めたすべての環化合物について、電子供与性基であるメチル基が付くと、イオン化ポテンシャルは小さくなる傾向も認められる。表 2 には、イオ

表 2 イオン化ポテンシャルの実測値^{15,16)}と計算値^{1,17)} eV

化 合 物	X=CH ₂ 環状パラフィン		X=O 環状オキシド		X=NH 環 状 イ ミ ン		X=S 環状スルフィド	
	実 測 値	計 算 値	実 測 値	計 算 値	実 測 値	計 算 値	実 測 値	計 算 値
10.53	13.05 ₂	10.65	10.14 ₁	9.94	10.27 ₀	8.87	10.39 ₄
9.88	12.61 ₂	10.22 9.80	10.14 ₀	—	10.29 ₁	—	10.38 ₃
—	12.32 ₄	—	10.13 ₆	—	10.22 ₁	—	10.36 ₃
—	12.34 ₃	—	10.14 ₅	—	10.28 ₂	—	10.41 ₃
10.58	12.65 ₃	9.85	10.07 ₀	9.10	9.88 ₃	8.90	10.13 ₃
10.92	12.74 ₁	9.45	9.97 ₃	9.00	9.91 ₆	8.57	10.07 ₃
10.50	12.53 ₃	9.53	—	8.9	—	8.5	—

化ポテンシャルの実測値^{15,16)}と、 ω 法を加えた拡張 Hückel 法による最高被占準位の軌道エネルギーの符号をかえて得られるイオン化ポテンシャルの値¹⁷⁾が記載されている。

まず ω 法を加えた拡張 Hückel 法では、ヘテロ環化合物の場合には、すべて最高被占準位軌道はヘテロ原子に大部分局在化した孤立電子対の軌道になっている。これらの計算値から、環状オキソド類では、五員環が最もイオン化ポテンシャルが小さく環員数が減少するにつれて、イオン化ポテンシャルは大きくなりエチレンオキソドで最大になることが示されている。また置換基の影響をみると、電子供与性基であるメチル基の数が増加するにつれて、イオン化され易くなるが電子吸引基であるビニル基が付くと、逆に無置換体にくらべてイオン化されにくくなることがわかる。この置換基の付くことによるイオン化ポテンシャルの変化する傾向は、エチレンイミン類の環員数のちがいで対して、エチレンイミンで最もイオン化ポテンシャルが大きいという結果が得られている。以上のように、計算値は実験事実と定性的に一致していることがわかる。

置換基の種類によってイオン化ポテンシャルの値が変化するということは、ヘテロ原子の孤立電子対が、従来考えられてきたように完全に局在化しているのではなく、非常にわずかではあるが、環内の結合を通して置換基と相互作用をしていることを示すものである。このことは、ヘテロ環の水素結合能および錯化合物生成能についても密接な関係があり、定性的にイオン化され易い化合物ほど水素結合能は大きいと考えられるから、水素結合能は、

上の順に減少すると予想される。これは実験的にも確かめられていることである¹⁸⁾。なおこの問題についてはあとで述べることにする。

しかしながら、イオン化ポテンシャルの計算値と実測値を詳細に検討してみると、その一致はかならずしも完全ではない。その原因については、拡張 Hückel 法のパラメーターの選びかた、あるいは硫黄原子における d 軌道の寄与などが関連するものと考えられる。事実ヘテロ三員環および四員環について III 章で説明した SCF 法で計算を行うと、イオン化ポテンシャルの計算値¹⁷⁾は表 3 のごとくになって、環状オキソドのイオン化ポテンシャルは、環状スルフィドの値より大きくなり、実測の傾向と一致するようになるが、それでもなお環状スルフィドのイオン化ポテンシャルが大きすぎる値になってい

表 3 SCF 法で求めたヘテロ小員環化合物のイオン化ポテンシャル¹⁷⁾ eV

ヘテロ三員環	計 算 値	ヘテロ四員環	計 算 値
	12.15 _s		11.74 _s
	11.66 _s		11.11 _s
	11.77 ₁		11.71 _s

る。さらにエチレンオキソドの最高被占準位の軌道は、孤立電子対の軌道と異なる環平面内の σ 軌道からなり、軌道準位の逆転がおこってくる。したがって、これらの点については今後の検討をまたねばならない点である。

V. ヘテロ三員環化合物の結合の性質

Certain ら¹⁹⁾は、Maximum overlap 法⁹⁾で、ヘテロ三員環の電子状態を検討しているが、それによると角 H-C-H の計算値は、かなり近似の粗い方法であるにもかかわらず、実測値²⁰⁾とほぼ一致していることがいえる。また軌道方向と結合軸とのずれは、同一原子の軌道においても結合する原子の種類によって異なっており、ヘテロ原子に関する混成軌道と結合軸とのずれは、ヘテロ原子の種類によってかなり大きく変化していることがわかる。これを表 4 に示しておいた。

表 4 ヘテロ三員環結合軸と混成軌道方向のずれ θ_1 と H-C-H 角の計算値¹⁹⁾

化 合 物	θ_1	θ_2	θ_3	<H-C-H
シクロプロパン	21°53'	21°53'	21°53'	116°38'
エチレンオキソド	20°3'	21°49'	30°48'	119°14'
エチレンスルフィド	22°29'	23°1'	23°49'	118°24'
エチレンイミン	12°53'	19°33'	24°4'	118°58'

a) θ_1 は下の図のようにとってある

つぎに三員環の C-C 結合の二重結合性ということについて考察をしよう。

表 5 には、三員環化合物の C-C 結合における atom bond population Mc-c と炭素原子の p 軌道による結合の AO bond population を示しておいた。この p 軌道間結合には、二種類の π 型の結合と σ 結合とが存在している。すなわち、環平面内にある p 軌道どうしの p_x-p_x 型の結合と環平面に垂直な方向に最大分布を持つ p 軌道どうしの p_z-p_z 型の二種の π 型結合、および結合軸方

表 5 三員環の C-C 結合の性質^{1,17)}

	M _{C-C}	N _{P_π'-P_π'^{a)}}	N _{P_π-P_π^{b)}}	N _{P_σ-P_σ^{c)}}
0.628	0.0466	-0.0338	0.3490
0.637	0.0204	-0.0408	0.3278
0.654	0.0078	-0.0448	0.3700
0.580	-0.0270	-0.0420	0.3222

a) C-C 結合中で環平面内にある p 軌道の π-bond population

b) C-C 結合中で環平面に垂直な方向に最大分布をもつ p 軌道の π-bond population

c) C-C 結合軸方向の p 軌道による σ-bond population

向にある p 軌道による σ 型の結合である。三員環について、一般にいえることは、いずれの化合物においても環平面に垂直な方向に分布をもつ π 型の結合が存在しないということであって、これは飽和三員環に特有のことである。つぎにシクロプロパンについてみると、環平面内にある p_π' 軌道どうしの π 型結合が、かなり大きいことがわかる。この π 型結合が、シクロプロパン環の不飽和性を示す原因になっていることは、Hoffmann^{11,20)} および筆者ら^{21~23)} によりすでに報告されていることである。ところがヘテロ三員環になると、この π 型の結合は、C-C 間において、シクロプロパン環の場合よりも減少し、エチレンオキシドでは、反結合性になっていて存在しないことがわかる。そしてヘテロ環の場合実際の C-C 結合距離が短かいにも拘らず、この p_π' 軌道の電子は、ヘテロ原子の高い電気陰性度のために、ヘテロ原子内の軌道とより多く相互作用をする結果 C-C 結合間で p_π'-p_π' の結合がシクロプロパンにくらべて減少するのである。しかもこの p_π' 軌道は、ヘテロ原子の p 軌道のうち、C-C 結合軸に平行な軌道と、より多く相互作用することができるのである。

したがって、ヘテロ三員環では、II 章の Walsh 模型で考察したときと同様、C-C 結合間には二重結合性が少ないと結論され、むしろ C-X 結合間に不飽和性を示すということが予想されるわけである。事実ヘテロ三員環は共役系に隣接すると共役能をおこすことが知られている^{6b,24~26)}。さらにヘテロ三員環は、ハロゲン化水素などによって開環付加体を生じるが、この反応も広義に解釈すれば、不飽和結合へのハロゲン化水素の付加と考えることのできる反応であり、この場合 C-C 結合が開裂するよりも C-X 結合が開裂することはあまりにもよく知られていることである。

ヘテロ三員環の C-H 結合の S 性 最近 nmr の C¹³-H 結合定数と炭素の混成軌道の S 性の間に、S 性

が大きいほど結合定数が大きいことを示す関係式〔18〕が報告されているが^{27,28)},

$$J_{C^{13}-H} = 500 \alpha^2 \dots\dots\dots [18]$$

ただし α は混成軌道の S 性

米沢ら^{29,30)}は、拡張 Hückel 法からえられる炭素の 2s 軌道と水素の 1s 軌道間の結合次数の 2 乗 P_{C2sH1s} が、C¹³-H 結合定数と比例関係にあることを導いており、拡張 Hückel 法を用いる半定量的な計算も行なっている³¹⁾。J_{C¹³-H} の実測値^{27,32)}、〔18〕式を用いた Maximum overlap 法による計算値¹⁹⁾ および拡張 Hückel 法によってえられる C-H 結合の S 性の尺度 Y_{CH}^{1,17)} を表 6 に示す。この一致は必ずしも満足ではないが、これら化合物

表 6 三員環化合物の ¹³C-H 結合定数と S 性

化 合 物	¹³ C-H 結合定数 cps		S 性 Y _{CH} ^{1,17)} %
	実測値 ^{27,32)}	計算値 ¹⁹⁾	
H-CH ₃	125	—	24.05
161	158.4	35.82
168	163.0	37.35
170	160.5	35.91
176	166.3	37.09
159	—	35.76

の C-H 結合が、J_{C¹³-H} および Y_{CH} の値からみて、sp² 混成の場合の S 性に近い値をもっている点は注目値することである。

VI. 環状化合物の歪みエネルギー

環状化合物の歪みエネルギーは、Cox³³⁾ により求められているがそれによると、同じ環員数の化合物では、

環状オキシド > 環状イミン > 環状スルフィド

の順に減少している。しかも三員環化合物では、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの歪みエネルギーが、シクロプロパンの歪みエネルギーと同等になっている。さらに同じ系列の化合物では環員数が大きくなるにつれて、歪みエネルギーの減少が見られる。これらの関係は、環内の H-H 非結合間の反発による相互作用や、正常な結合角からのずれによって生じる不安定化量を因子として、定性的に説明しているにすぎず電子状態から検討している報告は見あたらない。Cox による値を表 7 に示しておくので参照して頂きたい。

表 7 環化合物の歪みエネルギー³³⁾

化 合 物	歪みエネルギー kcal/mol
	27.5
	26.1
	6.1
	0.1
	~28
	26.4
	6.7
	2.2
	~23
	5.5
	0
	18.6
	18.9
	1.0
	-1.0

最近になって、Dewar ら³⁴⁾は、III 章で紹介した半経験的 SCF 法で、Pople らの積分の評価法³⁵⁾にしたがって計算を行ない、数多くの三員環の炭化水素の歪みエネルギーを求めている。Dewar によると歪みエネルギーは、

$$\text{歪みエネルギー} = (\text{化合物の原子生成熱}) - (\text{歪みのない同族体の原子生成熱}) = (\text{構成原子の全電子エネルギー}) + (\text{理想的な状態の結合エネルギー}) - (\text{分子の全エネルギー}) \dots\dots\dots [19]$$

のごとく考えている。この計算値を表 8 に示しておくが、実験値とかなりよい一致をみせている。しかしながら、歪みエネルギーの計算方法は必ずしも確立されておらずヘテロ原子を含む系については検討した例は少なく、ヘテロ小員環の歪みエネルギーについては今後の研究課題として残されている。

VII. ヘテロ小員環化合物の反応

ヘテロ小員環化合物について、化学反応を主体とした

表 8 三員環化合物の歪みエネルギーの実測値と計算値³⁴⁾

化 合 物	歪みエネルギー kcal/mol	
	実 測 値	計 算 値
	27.5	31.0
	52.6	47.5
	47.0	50.2
	37.2	42.8
	62.8	69.3
	61.4	75.4
	—	150.5

研究は非常に多く、これらについてすぐれた総説³⁶⁾がすでに発表されている。ここでは、ヘテロ環の開環反応に関連するアニオンの攻撃する方向およびプロトン付加方向と、ヘテロ環の水素結合能について、計算結果を中心に述べることにする。

非対称なエポキシ化合物の開環付加反応には、つぎのような二種の生成物が考えられる。すなわち、

[A] の型の開裂は、アニオン Y^- が非対称エポキシ環の β 位を攻撃する反応であり“正常付加開裂反応”と呼ばれている。そしてこの開裂する位置は、エポキシ化合物の構造すなわち、置換基 R の種類、試薬の種類および反応条件すなわち、中性または塩基性触媒中での反応か、あるいは酸性触媒中での反応かによって大きく左右される。たとえば、中性あるいは塩基性触媒中で一般に正常反応がおこり、

(1) のような遷移状態を経てアルコールを生じるが、共役系エポキシ化合物になると異常付加体 [B] の生成物の割合が多くなるとされている³⁶⁾。

いっぽう、一般に酸性触媒系での開裂ではむしろ異常付加体が多く生成するという結果になる。この場合その

安定となり環平面に近い傾斜をしているが、エチレンスルフィドでは、Z軸に対し 30° 以下の位置で最も安定化しており、むしろ環平面に対して垂直な方向に近い。もちろんこの程度の近似計算では、角度の絶対値自身を信用することはできないが、少なくともエチレンスルフィドよりエチレンオキシドの方が、プロトン化する場合環平面に対して、より小さい角度で接近するということは結論づけられるのではあるまいか。もしそうであるとすれば、置換エポキシド環にくらべて、置換基に対しより遠くの方から環に接近することが可能になるため立体的な影響はあまり受けないということが考えられる。 θ 変化に対するプロトン化ヘテロ三員環のエネルギーを、 $\theta=0$ 、すなわち環平面に対し垂直な方向 (Z軸上) にプロトンが存在する場合のエネルギー基準にして、図9に示しておいた。

図9 プロトン化エチレンオキシドとプロトン化エチレンスルフィドのプロトン位置に対するエネルギー

酸性触媒中におけるエポキシ環へのアニオンの攻撃する方向と開裂位置 われわれは、中性および塩基性溶液中でアニオンの攻撃する方向について考え、つぎにプロトン化したヘテロ三員環の状態につき考察してきた。ここではエポキシ類の酸性触媒中での開環付加の律速と考えられるプロトン化エチレンオキシドとアニオンとの

相互作用について考えてみよう。この反応は、すでに述べてきたことからみて、プロトン化エチレンオキシドの最低空準位軌道の性質が重要であることは容易に考えられる。この軌道の性質は、エチレンオキシドにつき示した図7と本質的に同じであって環平面内に存在するP軌道から構成されておりそれぞれの原子軌道は反結合性になっている。しかも炭素原子に属する軌道は、C-C結合軸に垂直な方向に最大分布をもつP軌道である。したがってアニオンが接近する方向は、プロトン化エチレンの場合にも環平面内であることが結論づけられるのである。表10には、プロトン化したエポキシ類の最低空準

表10 プロトン化エポキシ化合物のアニオンとの相互作用^{a)}

プロトン化合物	$N_{P_1}^{LV}$ ^{a)}	$N_{P_2}^{LV}$
	0.275 ₂	0.275 ₂
	0.278 ₈	0.278 ₈
	0.282 ₇	0.276 ₈

a) $N_{P_1}^{LV}$ はプロトン化エポキシドの最低空準位軌道における C_1 の環平面内にある Py 軌道の AO population

位における C_1 , C_2 に属する環平面内P軌道の AO population を示したが、これから非対称エポキシ化合物は、 C_1 の炭素がアニオンと相互作用しやすく、異常開環付加体を生じ易いことが示されている。

ヘテロ小員環化合物のヘテロ原子の電荷と反応性

ヘテロ環化合物のヘテロ原子上における電荷と反応性の関係が、環の大きさとどんな関係にあるかということは興味あることであって、これに関する化学反応の方面からの研究例は多い。たとえば Searles ら³⁹⁾は、環状オキシドとクロロホルムの混合熱あるいは、環状オキシドと α -置換メタノールの水素結合能を IR スペクトルから測定している。Brown ら³⁹⁾は環状イミンとトリメチルボロンの付加生成物の解離反応の研究から、錯化合物の安定性を論じ、錯化合物の安定な化合物ほどヘテロ環化合物の電子供与能力は大きいとしている。また McCullough ら⁴⁰⁾は、環状スルフィドとヨウ素の錯化合物の解離定数を求めている。さらに Lippert ら¹⁸⁾は、いろいろな環状イミン、環状オキシド、環状スルフィドについて、フェノールとの水素結合能を IR スペクトルから研究している。表11に Lippert ら¹⁸⁾の結果を示しておく。

以上の研究から、一般的にいて、ヘテロ環化合物の Lewis 塩基としての強さは、環状イミンおよび環状オ

表 11 ヘテロ環化合物のフェノールとの水素結合能¹⁸⁾

環状オキシド	$\Delta_{OH} \text{ cm}^{-1} \text{ a)}$	KJ/mol b)
164	1.77
220	5.95
299	13.31
295	9.83
290	9.36
環状スルフィド
210	0.649
222	1.081
248	1.365
262	2.492
244	1.383
環状イミン
—	110.1
—	168.2
—	200.5
—	195.0
—	167.0

a) フェノールとの水素結合による IR シフト量

b) フェノールとの 20℃ における会合定数

キシドでは、

四員環>五員環>六員環>三員環

の順に減少し、環状スルフィドでは、

五員環>六員環>四員環>三員環

の順に減少しており、すべての場合において、ヘテロ三員環の塩基性は最小となる。さらに相当する環化合物のあいだの相対的な塩基度の強さは、

環状イミン>環状オキシド>環状スルフィド

の順に減少する。また置換基効果としては、フェニル基ビニル基、ハロゲン化メチル基のような電子吸引性基が付くと無置換体にくらべて塩基度は弱くなるが、メチル基のような電子供与性基がつくと逆に強くなる傾向にあることが認められており、ヘテロ原子上の電子密度が環の塩基度に対して密接な関係にあることが知られている。そして三員環で、塩基度が弱いのは、ヘテロ原子の

孤立電子対が、非局在化し、つぎのような共鳴をおこなっているためと考えられている。

さらに、Gutowsky ら¹⁹⁾はヘテロ環状化合物の nmr スペクトルを測定し、 α 位および β 位プロトン吸収の水に対する化学シフト量を測定した。このシフトが大きいくほど、そのプロトン上でのシャヘイ効果が大きく、隣接するヘテロ原子に電子が流れないのでヘテロ原子の電子密度が小さくなるというのである。その結果、環状オキシドでは、

四員環>五員環>六員環>三員環

環状イミンでは、

五員環>四員環>六員環>三員環

環状スルフィドでは、

四員環>三員環>五員環>六員環

の順にヘテロ原子上の電子密度が減少するという結果がえられ、環状オキシドおよび環状イミンでは、水素結合のしやすさとほぼ傾向が一致している。しかし環状スルフィドでは、その傾向が乱れている。

表 12 には、 ω 法を用いた拡張 Hückel 法によるヘテ表 12 ヘテロ環化合物のヘテロ原子上の形式荷電¹⁷⁾

(A) ヘテロ三員環化合物

環状イミン	Q_N	環状オキシド	Q_O	環状スルフィド	Q_S
-0.141		-0.127		-0.005
-0.185		-0.170		-0.043
-0.228		-0.219		-0.072
-0.263		-0.263		-0.101

(B) 環員数のちがいによる形式荷電

-0.185		-0.170		-0.005
-0.237		-0.287		+0.035
-0.264		-0.274		+0.044

ロ環化合物のヘテロ原子上の形式荷電¹⁷⁾を示しておく。

計算結果は、エチレンイミン、エチレンオキシド、エチレンスルフィドの順にヘテロ原子の陰電荷が減って水素結合能がこの順に弱くなると予想されること、置換基の影響による陰電荷の傾向と水素結合能の間には、密接な

関連が認められることがわかる。さらに環員数のちがいに對するヘテロ原子の陰電荷の変化と Gutowsky らの nmr スペクトルの結果とは一致している。しかしながら、四員環および五員環の環状スルフィドについては、全く実験事実を説明することができない。これは IV 章でも述べたように、d 軌道の寄与があるためであるのかも知れない。今後の検討をまたなければならない点である。
(昭和34年5月23日受理)

文 献

- 1) 米沢, 清水, 加藤, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 456 (1967)
- 2) "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions" Special Publication No. 11, Chemical Society, London (1958)
- 3) G.L. Cuninghame, A.W. Boyd, R.J. Myers, W. D. Gwin, *J. Chem. Phys.* **19** 676 (1951)
- 4) N. Demjanoff, *Chem. Ber.* **28** 22 (1895)
- 5) M.S. Kharash, M.Z. Fineman, F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 2139 (1939)
- 6a) M.T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2544 (1947)
- b) A.D. Walsh, *Trans. Faraday. Soc.* **45** 179 (1949)
- 7) C.A. Coulson, W.E. Moffitt, *Phil. Mag.* **40** 1 (1949)
- 8) H.H. Günthard, T. Gäuman, *Helv. Chim. Acta.* **33** 1985 (1950)
- 9a) L. Pauling "The Nature of the Chemical Bond" 3rd edn, Cornell Univ. Press, Ithaca, p.108 (1960)
- b) Maccoll, *Trans. Faraday. Soc.* **46** 369 (1950)
- c) C.A. Coulson, T.H. Goodwin, *J. Chem. Soc.* **62** 2851 (1962); *ibid.* **63** 3161 (1963)
- 10) C. Sandorfy, *Bull. Soc. Chim. France.* **1949** 615; *Canadian. J. Chem.* **33** 1337 (1955)
- 11) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** 1397 (1963)
- 12) たとえば, 長倉, 福井, 吉田編, "有機量子化学" 化学増刊 26, 化学同人 p. 45 (1966)
- 13) D.G. Carroll, A.T. Armstrong, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **44** 1865 (1966); L.C. Cusachs, J.W. Reynolds, *ibid.* **43** S160 (1965)
- 14) D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **24** 89, 111 (1928); C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** 69 (1951)
- 15a) E.J. Gallegos, R.W. Kiser, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 773 (1961)
- b) E.J. Gallegos, R.W. Kiser, *J. Phys. Chem.* **65** 1177 (1961)
- c) R.W. Kiser, E.J. Gallegos, *ibid.* **66** 136 (1962)
- 16) R.F. Pottie, A.G. Harrison, F.P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3204 (1961)
- 17) 米沢, 清水, 加藤, 未発表データ
- 18) E. Lippert, H. Prigge, *Ann.* **659** 81 (1962)
- 19) P.R. Certain, V.S. Watts, J.H. Goldstein, *Theoret. Chim. Acta (Berl)* **2** 324 (1914)
- 20) R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* **1965** 3819
- 21) 米沢, 清水, 加藤, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1302 (1967)
- 22) 清水, 加藤, 米沢, 日化 **88** 1050 (1967)
- 23) 米沢, 清水, 加藤, 日化 **89** 644 (1968)
- 24) N.H. Cromwell, R.E. Bambury, J.L. Adelfang, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4241 (1960)
- 25) N.H. Cromwell, F.H. Schumacher, J.L. Adelfang, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 974 (1961)
- 26) L.A. Strait, R. Ketcham, D. Tambotkar V.P. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 4628 (1964)
- 27) N. Muller, D.E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31** 768, 1471 (1959)
- 28) J.N. Shoolley, *J. Chem. Phys.* **31** 1427 (1959)
- 29) 米沢, 森島, 藤井, 福井, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **38** 1224 (1965)
- 30) 米沢, 森島, 藤井, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **39** 2110 (1966)
- 31) 米沢, 森島, 藤井, 加藤, to be published
- 32) F.S. Mortimer, *J. Mol. Spec.* **5** 199 (1960)
- 33) J.D. Cox, *Tetrahedron* **18** 1337 (1962), **19** 1185 (1963)
- 34) M.J.S. Dewar, G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 3089 (1967); N.C. Baird, M.J.S. Dewar, *ibid* **89** 3966 (1967)
- 35) J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43** S129 (1965) J.A. Pople, G.A. Segal, *ibid.* **44** 3289 (1966)
- 36a) 石井, 化学と工業 **15** 833 (1962)
- b) 石井, 有合化 **21** 567 (1963)
- c) 小方, 化学と工業 **15** 488 (1962)
- d) 岩倉, 鍋谷, 西口, 有合化 **26** 101 (1968)
- e) 中西, 山崎訳 "ヘテロ環の化学入門" 丸善 (1963)
- f) R.C. Elderfield "Heterocyclic Compounds" vol 1, J. Wiley & Sons Inc., New York, London (1959)
- g) A. Weissberger "Heterocyclic Compounds" vol 19 Part 1, Part 2, Interscience (1964)
- h) M. Sander, *Chem. Rev.* **66** 297, 341 (1966)
- 37) 清水, 加藤, 米沢, 日本化学会年次大会 1967, 4 東京
- 38) S. Searles, M. Tamres, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 3704 (1951); *ibid.* **75** 2775 (1953)
- 39) H.C. Brown, M. Gerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2926 (1950)
- 40) J.D. McCullough, D. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1291 (1959)
- 41) H.S. Gutowsky, R.L. Rutledge, M. Tamres, S. Searles, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 4242 (1954)