最近の有機化学反応理論

分子間相互作用と化学反応

笛 野 高 之*

Current Theory of Organic Reactions.
Intermolecular Interaction and Chemical Reaction.

Takayuki FUENO*

I. はじめに

化学反応がどのようにして進行していくかを考えるにあたっては、まずその反応がどのような素過程からなりたっているかを明らかにし、律速素過程はどれであるかをつきとめねばならない。次に、その律速素過程の進行を支配する要因は何であるかを解析し、化学反応の仕組みの原理性を追求することが必要である。いわゆる反応機構論はこの両者を直接の対象とするものであるが、後者の原理性の追求は、反応にあずかる分子種がどのような相互作用をとおして遷移状態に到達し、どのような様式で原子配置ないしは化学結合の組みかえに進展していくかを積極的に掘り下げることなしにはなりたない。

化学反応を分子間相互作用という観点からとらえる場合、分子軌道理論がきわめて有力な手段となる。それは、素反応にあずかる分子の分子軌道の間に生じる相互作用を検討してみると、その特長が反応過程の性格をみごとに反映していることが多いためである。有機化合物の反応性を分子軌道間相互作用の立場から究明しようとする動きは、最近になって始まったものではなく、すでに1950年台の初期に π 電子系について提出されたDewarの摂動理論¹⁾、福井教授のフロンティア電子理論²⁾、長倉教授の電荷移動理論³⁾に見られるとおりである。中でもフロンティア電子理論は、分子軌道間相互作用におけるフロンティア軌道の役割の重要性を浮き彫りにしてお

り、最近注目を集めている Woodward-Hoffmann 則^{4,5)}をはじめとする反応性理論の出現に、少なからぬ寄与をなしたとさえ感じられる。

本稿では、分子軌道間相互作用の基礎概念をできる限り平易に述べ、これに関連した最近の有機反応性理論のいくつかを紹介し、残された問題点に触れてみたい。ただし、理論の対象となる反応の型を網羅的にとり上げることは避け、むしろ筆者の個人的関心から、主として極性置換基をもつオレフィンとジエンの反応に焦点を合わせることにさせていただく。

II. 分子間相互作用

1. 分子軌道間相互作用 二つの分子 R,S を考え、おのおのについて分子軌道関数とエネルギーがわかって

分子	分子軌道関数	エネルギー
R	$\psi_i = \sum_r a_{ir} \chi_r$	E_i
S	$\phi_j = \sum_s b_{js} \chi_s$	F_j

いま、RとSが接近して、両者の原子軌道 χ の間にわずかな重なりが生じたとする。このとき、両者の分子軌道の間にも重なりが発生し、この重なりをとおして両者間に弱い相互作用が生まれる。このような相互作用の結果、分子軌道はいくらか変形をうけ、軌道エネルギーも変化する。この事情は摂動論の常法によって一般的に取り扱うことができるが、ここではまず ψ_i と ϕ_j との間の相互作用だけに着目して、それぞれの軌道エネルギーにどのような変化が生じるかを検討しておき、それからその結果をすべての分子軌道の組み合わせに拡大して適

* 大阪大学基礎工学部 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science, Osaka University ()

用し、分子間相互作用のエネルギーを求めることにする。

相互作用系の1電子ハミルトニアンを $\mathbf{h}$ とすると、 ψ_i と ϕ_j との mixing による新しいエネルギー E は、変分法の原理により、次式を満たさねばならない。

$$\begin{vmatrix} E_i - E & \beta_{ij} - ES_{ij} \\ \beta_{ij} - ES_{ij} & F_j - E \end{vmatrix} = 0 \quad \dots\dots\dots [1]$$

ここに、 β_{ij} と S_{ij} はそれぞれ ψ_i, ϕ_j 間の共鳴積分および重なり積分である。

$$\beta_{ij} = \int \psi_i \mathbf{h} \phi_j d\tau \quad \dots\dots\dots [2]$$

$$S_{ij} = \int \psi_i \phi_j d\tau \quad \dots\dots\dots [3]$$

式[1]を E について解くと

$$E = \frac{1}{2(1-S_{ij}^2)} \{ E_i + F_j - 2\beta_{ij}S_{ij} \pm \sqrt{(E_i - F_j)^2 + 4(\beta_{ij} - E_i S_{ij})(\beta_{ij} - F_j S_{ij})} \} \quad \dots\dots\dots [4]$$

となる。式[4]で与えられる二つの根を E_+, E_- と記し、安定なほうを E_+ とすると、 E_+ は E_i, F_j のいずれよりも安定であり、 E_- は E_i, F_j のいずれよりも不安定である (図1) ことが容易に確かめられる。

図1 軌道間相互作用

ここで、二つの特殊な場合を考える*1。

Case 1. $E_i = F_j$ のとき

$$E_- = E_i - (\beta_{ij} - E_i S_{ij}) / (1 - S_{ij}) \quad \dots\dots\dots [5]$$

$$E_+ = E_i + (\beta_{ij} - E_i S_{ij}) / (1 + S_{ij})$$

Case 2. $(E_i - F_j)^2 \gg (\beta_{ij} - E_i S_{ij})(\beta_{ij} - F_j S_{ij})$ で $E_i < F_j$ のとき (すなわち、 E_i のほうが F_j よりも安定

で、しかも両者間の差に比べて相互作用が十分に小さいとき)

$$E_- = F_j + (\beta_{ij} - F_j S_{ij})^2 / (F_j - E_i)(1 - S_{ij}^2) \quad \dots\dots\dots [6]$$

$$E_+ = E_i + (\beta_{ij} - E_i S_{ij})^2 / (E_i - F_j)(1 - S_{ij}^2)$$

相互作用系においては、 S_{ij} は一般にゼロではないが、1よりもかなり小さいので、式[5]、[6]を S_{ij} について展開近似できる。Salem⁹⁾ はこのような展開近似を利用した軌道間相互作用理論を提出しているの、以下 Salem にしたがって軌道エネルギー変化を求め、2, 3 節でその結果を用いて相互作用エネルギーを見積りてみる。

Salem は β_{ij} について次のように考えた。すなわち、1電子ハミルトニアン $\mathbf{h}$ は電子の運動エネルギー項 T とポテンシャルエネルギー項 V_R, V_S とからなっているの、

$$\mathbf{h} = T + V_R + V_S$$

$$= \frac{1}{2}(T + V_R) + \frac{1}{2}(T + V_S) + \frac{1}{2}(V_R + V_S) \quad \dots\dots\dots [7]$$

と分割し、第1項と第2項は孤立系RとSのハミルトニアン、第3項は相互作用による振動ハミルトニアンとみなしうことに着目して

$$\int \psi_i (T + V_R) \phi_j d\tau = E_i S_{ij} \quad \dots\dots\dots [8]$$

$$\int \psi_i (T + V_S) \phi_j d\tau = F_j S_{ij} \quad \dots\dots\dots [9]$$

$$\int \psi_i \frac{1}{2}(V_R + V_S) \phi_j d\tau = I_{ij} \quad \dots\dots\dots [10]$$

と近似した。このようにすると、 β_{ij} は次のように書ける。

$$\beta_{ij} = \frac{1}{2}(E_i + F_j)S_{ij} + I_{ij} \quad \dots\dots\dots [11]$$

式[11]を式[5]、[6]に代入して S_{ij} について展開し、 S_{ij}^2 の項までをとると、軌道エネルギー変化 ΔE は次のようになる。

Case 1. (縮重軌道間)

$$\Delta E_i^- = E_- - E_i = -I_{ij}(1 + S_{ij} + S_{ij}^2) \quad \dots\dots\dots [12]$$

$$\Delta E_i^+ = E_+ - E_i = I_{ij}(1 - S_{ij} + S_{ij}^2)$$

Case 2. (非縮重軌道間)

$$\Delta F_j = E_- - F_j$$

$$= \frac{I_{ij}^2}{F_j - E_i} - I_{ij}S_{ij} + \left\{ \frac{1}{4}(F_j - E_i) + \frac{I_{ij}^2}{F_j - E_i} \right\} S_{ij}^2$$

$$\Delta E_i = E_+ - E_i$$

$$= \frac{I_{ij}^2}{E_i - F_j} - I_{ij}S_{ij} + \left\{ \frac{1}{4}(E_i - F_j) + \frac{I_{ij}^2}{E_i - F_j} \right\} S_{ij}^2 \quad \dots\dots\dots [13]$$

分子軌道間振動エネルギー I_{ij} と重なり積分 S_{ij} は、

*1 Case 1 は縮重系の1次振動近似、Case 2 は非縮重系の2次振動近似に対応する。

原子軌道間の摂動エネルギー r_{rs} と重なり積分 S_{rs} を用いて

$$I_{ij} = \sum_r \sum_s a_{ir} b_{js} r_{rs} \quad \text{[14]}$$

$$S_{ij} = \sum_r \sum_s a_{ir} b_{js} S_{rs} \quad \text{[15]}$$

と表わすことができるので、式[12]、[13]はいずれも孤立系の $\psi_i(\phi_j)$ と $E_i(F_j)$ から、 r_{rs} および S_{rs} の関数として求められる。

2. 基底状態間の相互作用 分子間相互作用エネルギーは、被占軌道のエネルギー変化の総和として求められる。したがって、R, S 間で軌道の縮重がないとき (Case 2), 基底状態間の相互作用エネルギー E_{int} は式[13] より次のようになる。

$$E_{\text{int}} = 2 \sum_i^{\text{occ}} \Delta E_i + 2 \sum_j^{\text{occ}} \Delta F_j \\ = E^{11} + E^{20} + E^{02} + E^{22} \quad \text{[16]}$$

ただし

$$E^{11} = -2 \left(\sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} + \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{un}} \right) I_{ij} S_{ij} \quad \text{[17]}$$

$$E^{20} = 2 \left(\sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{un}} - \sum_i^{\text{un}} \sum_j^{\text{occ}} \right) \frac{I_{ij}^2}{E_i - F_j} \quad \text{[18]}$$

$$E^{02} = 2 \left(\sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{un}} - \sum_i^{\text{un}} \sum_j^{\text{occ}} \right) \frac{1}{4} (E_i - F_j) S_{ij}^2 \quad \text{[19]}$$

$$E^{22} = 2 \left(\sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{un}} - \sum_i^{\text{un}} \sum_j^{\text{occ}} \right) \frac{I_{ij}^2 S_{ij}^2}{E_i - F_j} \quad \text{[20]}$$

であり、式[17]~[20]の E の添字は左側が I に関する次数、右側が S に関する次数を表わす。

縮重軌道がある場合、両軌道ともに被占軌道 (2電子で占められている) ならば、相互作用エネルギーは

$$2(\Delta E_i^- + \Delta E_i^+) = -4 I_{ij} S_{ij} \quad \text{[21]}$$

となって、 E^{11} に相当するものしか生じない。このエネルギーは式[17]に含めて考えることができるので、 E_{int} の計算にあたっては、RとSとの間に偶然同じエネルギーをもつ軌道があっても、それらがともに被占軌道であるかぎり、何ら特別の考慮を要しない。

ここで、式[17]~[20]の諸エネルギー量の意味と大きさについて少し検討しておく。まず E^{11} は、式[14]、[15]を用いると次のように表現できる^{*2}。

$$E^{11} = - \sum_r \sum_s (q_r + q_s) r_{rs} S_{rs} \quad \text{[22]}$$

ここに q_r, q_s は r, s 原子の電子密度である。 E^{11} は常に正で、低い軌道に入った電子の閉殻が R, S 間で互いに反跳する "size effect" を示している。

E^{20} は常に負であり、R, S 間で一方の被占軌道が他方の空軌道と相互作用することによって起こる一種の共役

安定化を意味している。Dewar の 2 次摂動安定化エネルギーならびに福井ら²¹⁾ による超共役エネルギーはこれに相当し、 E_{int} の中で最も大きい部分を占める。

残りのエネルギー E^{02} と E^{22} は E^{20} と同様に負であるが、 E^{20} に対してそれぞれ 10^{-1} , 10^{-2} 程度の大きさであるから無視してよい。結局、 E_{int} の評価には、 E^{20} の安定化項に加えて、 E^{11} の反跳項を考慮すれば十分である。

3. 励起状態-基底状態間の相互作用 分子 R と S の一方が電子励起すると、 E_{int} に寄与する軌道が一部異なってくるので、その分だけ E_{int} が変化する。たとえば R のほうが $\psi_i \rightarrow \psi_k$ 型の 1 電子励起状態にあるとすると、基底状態のときに比べて E_{int} に対する ψ_i の寄与が 1 電子分だけ減り、新たに ψ_k の寄与が 1 電子分だけ加わってくる (図 2)。このような変化量を ΔE_{int} とすると、励起系の相互作用エネルギーは

図 2 1 電子励起分子 R^* と基底状態分子 S.

$$E_{\text{int}}^* = E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{int}} \quad \text{[23]}$$

となる。

E^{02} と E^{22} の寄与は小さいので無視すると、 ΔE_{int} は

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E^{11} + \Delta E^{20} (+ \Delta E^{10}) \quad \text{[24]}$$

と近似できる。ここに、 ΔE^{11} および ΔE^{20} は、式[17]、[18]を参照すればわかるように

$$\Delta E^{11} = \sum_j (I_{ij} S_{ij} - I_{kj} S_{kj}) \quad \text{[25]}$$

$$\Delta E^{20} = - \sum_j \left(\frac{I_{ij}^2}{E_i - F_j} - \frac{I_{kj}^2}{E_k - F_j} \right) \quad \text{[26]}$$

である。また、第 3 項の ΔE^{10} は、R と S とが同種の分子であるとき (および偶然の縮重があるとき) にかぎり現れるエネルギーである。

$$\Delta E^{10} = -(|I_{ij}| + |I_{kl}|) \quad \text{[27]} \\ E_i = F_j, E_k = F_l$$

*2 ただし、R の 2 原子 r, t が同時に S の 1 原子 s と相互作用するような 3 中心型相互作用は除く。

この $4E^{10}$ は式 [12] の第1項に由来し, ψ_i および ψ_k が半被占軌道 (1電子で占められている) であるために生じる項である (図3)。摂動論の観点からいうと, $4E^{10}$ は1次摂動項に相当し, 相互作用系の安定化に対する寄与は2次摂動項 $4E^{20}$ のそれよりも大きい*3。

図3 R, S 間に縮重がある場合の R*S 相互作用

以上の議論はすべて1電子近似に基いたものであるから, 当然のことながら, そこには1電子近似にとって宿命的ともいえる欠陥が内蔵されている。たとえば, 分子間での電子反発の効果はあらわには評価されていないし, また, 励起状態が1重項である場合と3重項である場合とで相互作用がどう違うかも問題にされていない。これらを含めて議論するためには, 相互作用下におかれた二つの分子の間にも電子の交換を考慮して, 相互作用エネルギーを評価することが必要である。

Murrell ら⁷⁾ および Salem^{8,9)} は, 基底状態分子から成る系 RS のほかに, 一方の分子が励起した系 R*S および R*S, 両方とも励起した R*S*, さらに電荷移動系 R⁺S⁻ および R⁻S⁺ を考え, これらの各状態に電子交換を考慮した上, これら各状態の混成体としての相互作用系の分子間力を摂動計算する一般理論を展開した。この内容は, 主に電荷移動錯体, exciplex などの分子間力に関連して重要である。化学反応との関連においては, 福井・藤本の理論が注目に値する。しかしこれらはいずれも本稿の当面の目的を越えるので, 以下では1電子近似のレベルで二, 三の反応を眺めることにする。

*3 一般の場合について, $|I_{ij}|$ と $|I_{ij}^2|/(E_i - F_j)$ を比較してみると, $|I_{ij}| \gg |E_i - F_j|$ のときには後者のほうが圧倒的に大きくなる。ところが

$$\frac{(\beta_{ij} - E_i S_{ij})(\beta_{ij} - F_j S_{ij})}{(E_i - F_j)^2 - S_{ij}^2/4}$$

であるから, もし $|I_{ij}| \gg |E_i - F_j|$ ならば, 軌道エネルギーを式 [6] のように近似するための条件が満たされない。すなわち ψ_i と ϕ_j とが縮重, もしくはきわめて接近しているときには, 2次摂動近似が成り立たなくなる。しかし, いずれにせよ, 励起分子の半被占軌道のエネルギー準位が他方の分子の軌道エネルギー準位に近いほど, これら軌道間の相互作用が系の安定化に大きく寄与することは確かである。

III. 環付加反応

1. 選択則 Diels-Alder 反応は古くから知られている反応で, 要するにジエンとジエノフィルの間で協奏的に2個の σ 結合が形成して環化する反応である。合成反応としての特長については, 総説¹¹⁾に詳しく述べられている。遷移状態では, ジエンとジエノフィルがたがいに高度に規制された配向をとりながら, なお両成分とも始原系に近い電子構造を保っていると考えられている。

Hoffmann と Woodward¹²⁾ は, Diels-Alder 付加の遷移状態における π 軌道の対称性に着目し, 反応経路に沿って対称性が維持される場合は反応の進行が容易であるが, 維持されないときには困難であることを指摘した。この事情は相関図を見るとわかりやすい。たとえばブタジエンの Hückel π 軌道は

$$\begin{aligned}\psi_1 &= 0.3717(\chi_1 + \chi_4) + 0.6015(\chi_2 + \chi_3) \\ \psi_2 &= 0.6015(\chi_1 - \chi_4) + 0.3717(\chi_2 - \chi_3) \\ \psi_3 &= 0.6015(\chi_1 + \chi_4) - 0.3717(\chi_2 + \chi_3) \\ \psi_4 &= 0.3717(\chi_1 - \chi_4) - 0.6015(\chi_2 - \chi_3) \dots\dots\dots [28]\end{aligned}$$

エチレンの π 軌道は

$$\begin{aligned}\phi_1 &= 0.7071(\chi_1 + \chi_2) \\ \phi_2 &= 0.7071(\chi_1 - \chi_2) \dots\dots\dots [29]\end{aligned}$$

である。基底状態のブタジエンとエチレンが反応する場合 (図4) には, 始原系と生成系の間には bonding-bonding 相関だけが存在し, このため基底状態間の反応は“自然に”進行しうが, エチレンとエチレンの場合

図4 ブタジエンとエチレンとの間の環付加相関図
S, 対称分子軌道; A, 逆対称分子軌道

図 5 エチレンの環付加相関図

(図 5) には, bonding-antibonding 相関が含まれ (交叉が起こり), 基底状態分子が反応するためには高いエネルギー状態を経由せねばならない。一方の分子が最低励起状態をとるときには, 上の傾向とは逆に, 前者では反応は不可能であり, 後者では“自然に”進行しうる。このような検討をもとにして, Hoffmann と Woodward は, 一般に反応分子の環化にあずかる部分の π 電子の数をそれぞれ $2m$ および $2n$ とすると

$$\begin{array}{ll} 2m+2n=4q+2 & \text{ならば熱的に許容} \\ & \text{光化学的に禁制} \\ 2m+2n=4q & \text{ならば熱的に禁制} \\ & \text{光化学的に許容} \end{array}$$

であるという選択則を提唱した。

上のような選択則は, 前節の分子間相互作用の理論から自然に出てくる。相互作用エネルギーのうちで最も大きい寄与を示す安定化項 E^{20} だけを考え, π 電子近似を用いよう。R の r, t 原子の p_{π} 原子軌道がそれぞれ S の s, u 原子の p_{π} 原子軌道と重なり, $r-s, t-u$ の二つの弱い π 結合が形成されたとすると, 熱化学反応では相互作用エネルギーは式〔18〕から

$$E_{\text{int}} = 2 \left(\sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{un}} - \sum_i^{\text{un}} \sum_j^{\text{occ}} \right) \frac{(a_{ir}b_{js}r_{rs} + a_{it}b_{ju}r_{tu})^2}{E_i - E_j} \dots \dots \dots [30]$$

と表わされる。式〔30〕の各項はすべて負であるが, 中でも E_{int} に顕著に寄与するのは $|E_i - E_j|$ が小さい項であるから, i, j として一方の homo と他方の lvmo との組み合わせだけを考えればおよその見当がつく。たとえばブタジエンとエチレンの反応では, このような軌道の組み合わせは図 6 のようである。

homo および lvmo をそれぞれ記号 h, l で表わすと, 式〔30〕の近似として次式が得られる。

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} = & -2(a_{hr}b_{ls}r_{rs} + a_{ht}b_{lu}r_{tu})^2/(F_l - E_h) \\ & -2(a_{lr}b_{hs}r_{rs} + a_{lt}b_{hu}r_{tu})^2/(E_l - F_h) \dots \dots [31] \end{aligned}$$

ここに第 1 項は R の homo と S の lvmo との間の相互作用を, 第 2 項は逆に R の lvmo と S の homo との間の相互作用を表わし

図 6 ブタジエンとエチレンとの間の熱付加 $\psi_3(S) - \phi_1(S)$ 間および $\psi_2(A) - \phi_2(A)$ 間の相互作用が最も重要。対称性が同じなので安定化は大きい。

ている。明らかに, 第 1 項の絶対値は MO 係数の積 $a_{hr}b_{ls}$ が $a_{ht}b_{lu}$ と同じ符号をとるときに大である。したがって, もし $a_{hr}a_{ht} > 0$ ならば $b_{ls}b_{lu} > 0$ であることが望ましいし, 逆に $a_{hr}a_{ht} < 0$ ならば $b_{ls}b_{lu} < 0$ であることが望ましい。いい換えると, R の homo と S の lvmo とが同じ対称性をもつときに安定化が大きい。第 2 項についても同じことがいえる。そこで homo および lvmo の対称性を調べてみると, 結局, 熱反応はブタジエン-エチレン系のような $4q+2$ 電子系が起りやすく, エチレン-エチレン系のような $4q$ 電子系では起り

にくいことが結論され、相関図からの結論と一致する。

光化学反応の場合には、式〔30〕に加えて式〔26〕を考慮する必要がある。式〔26〕の各項の中で最も重要なのは、RS の homo 間ならびに lvmo 間の相互作用に対応する項である (図 7)。したがって R が $h \rightarrow l$ 励起状態にあるものとする、 ΔE_{int} は次のように近似される。

図 7 励起ブタジエンと基底状態エチレンとの間の付加

$\psi_3(S) - \phi_2(A)$ 間および $\psi_2(A) - \phi_1(S)$ 間の相互作用が重要であるが、この場合対称性が異なるので協奏付加は困難である。

$$\Delta E_{\text{int}} = -(a_{hr}b_{hs}r_{rs} + a_{ht}b_{hu}r_{tu})^2 / (E_h - F_h) - (a_{tr}b_{ts}r_{rs} + a_{tt}b_{tu}r_{tu})^2 / (F_l - E_l) \quad \dots [32]$$

式〔32〕において、まず ΔE_{int} が負 (安定) となるためには、 $E_h - F_h > 0$ かつ $F_l - E_l > 0$ であることが望ましい。すなわち R の homo は S のそれよりも不安定で、逆に R の lvmo は S のそれよりも安定であることが望ましい。このことは、分子軌道の性質から考えて、R のほうが S よりも大型の分子であることを意味している。つまり、小型分子 S のほうが励起しても、励起エネルギーは R に移動して分子間力が増す。

次に MO 係数に関しては、 $a_{hr}a_{ht}$ と $b_{hs}b_{hu}$ とが同符号、 $a_{tr}a_{tt}$ と $b_{ts}b_{tu}$ とが同符号であるときに有利である。いい換えると R と S との間で homo どおしが同じ対称性をもち、lvmo どおしも同じ対称性をもつときに安定化が大きい。 ΔE_{int} の寄与は E_{int} の寄与よりも大きいのがふつうであるから、結局、光化学反応は熱反応とは逆に $4q+2$ 系では起こりにくく、 $4q$ 系で起こりやすいと結論され、やはり相関図からの結論と一致する。

R と S とが同種の分子であるときには、前述のように、式〔26〕よりも式〔27〕のほうが重要である。この場合には式〔32〕の分子の大きさを考えることになるので、MO 係数の符号の関係は異種分子間のときと全く同じであり、結論は変らない。

最近 Kearns¹²⁾ は、1 重項および 3 重項の酸素のオレ

フィンとジエンへの熱付加反応を検討した。反応の相関図を作成し、これから、ジエンへの熱付加は $O_2(^1D)$ では許容であるが $O_2(^3\Sigma)$ では禁制であること、ならびにオレフィンへの熱付加は $O_2(^3\Sigma)$ では起こりやすいが、 $O_2(^1D)$ ではオレフィンの π イオン化ポテンシャルが低いとき (homo が高準位) を除いて禁制であることを結論している。

2. 反応経路 環付加反応の初期段階において、反応分子間の相互作用エネルギーが主に原子軌道間の重なりによるものとする、反応の進行していく経路は相互作用エネルギー E_{int} あるいは E_{int}^* を S_{rs} , r_{rs} の関数として求めることによってほぼ推定できることになる。ところで、 r_{rs} は S_{rs} とともに変化していくはずである。簡単のために両者間に比例関係があるものとする、 r_{rs} は通常の π 結合の共鳴積分 β (≈ -3 eV) を用いて、次のように表わすことができる。

$$r_{rs} = k\beta S_{rs} \quad \dots [33]$$

そうすると反応経路は、協奏反応を起こす $r-s$ 間および $t-u$ 間の重なり積分 S_{rs} , S_{tu} の関数として考察することができる。

Salem¹³⁾ は、環付加反応が S_{rs} , S_{tu} を変数とするポテンシャル曲面

$$E_{\text{int}} \text{ (または } E_{\text{int}}^*) = f(S_{rs}, S_{tu}) \quad \dots [34]$$

の上の最も勾配の大きい道すぢ^{*4)} をたどって進行するものと考え、反応経路を検討した。このような経路は

$$\frac{S_{rs}}{S_{tu}} = \frac{\partial f / \partial S_{rs}}{\partial f / \partial S_{tu}} \quad \dots [35]$$

の関係を満たすので、二つの重なり積分のどちらか一方を独立変数と考えればよい。

ブタジエンの二量化反応を例にとってみよう。

(4+2) 付加
熱反応 (1)
光化学反応 (1)*

(2+2) 付加
熱反応 (2)
光化学反応 (2)*

$k=3$ として、式〔16〕、〔23〕から E_{int} , E_{int}^* を計算すると次のようになる。

反応〔1〕

$$E_{\text{int}} / \beta = -0.35 S_{11}^2 - 1.50 S_{12}^2 + 5.65 S_{11} S_{12} \quad \dots [36]$$

反応〔1〕*

*4 原報には greatest slope と表現されているが、 $S_{rs} = S_{tu} = 0$ を原点とする steepest descent (または easiest ascent) の道すぢというほうが一般的である。

図 8 ブタジエンの二量化の反応径路

() 内の値は E_{int} または E_{int}^* を示し、実線部分は安定化を、点線部分は不安定化を意味する。

反応 (1), (4+2) 熱付加
 反応 (1)*, (4+2) 光化学付加
 反応 (2), (2+2) 熱付加
 反応 (2)*, (2+2) 光化学付加

$$E_{\text{int}}^*/\beta = |2.17S_{11'} - 1.34S_{42'}| - 1.81S_{11'}^2 - 1.50S_{42'}^2 + 0.936S_{11'}S_{42'} \dots [37]$$

反応 (2)

$$E_{\text{int}}/\beta = -0.35S_{11'}^2 - 2.36S_{22'}^2 - 7.27S_{11'}S_{22'} \dots [38]$$

反応 (2)*

$$E_{\text{int}}^*/\beta = 2.17S_{11'} + 0.83S_{22'} - 1.75S_{11'}^2 - 2.14S_{22'}^2 - 3.20S_{11'}S_{22'} \dots [39]$$

Salem の想定した反応モデルによると、反応はブタジエンの始原状態を保ったまま進行し、二つの重なり積分が 0.2 にまで増大すると、ここで炭素の混成が変化して付加が完了する。図 8 はこのようなモデルにしたがって描いた反応径路である。

図 8 によると、反応 [1] では系がしだいに安定化しながら付加体構造に到達する。1-1' 結合の形成と 4-2' 結合のそれはたしかに協奏的であるが、前者のほうがやや優位にあり、Woodward-Katz⁽⁴⁾ の “concerted two-stage” 機構と一致している。これに反し反応 [1]*

では、まず 1-1' 結合のみが形成し、4-2' 結合の形成のためにはかなりの活性化が必要である。式 [37] の第 1 項からも明らかのように、反応の初期段階において 1-1' 結合と 4-2' 結合が同時に形成することはエネルギー的に不利であり、完全な two-step 反応を示す。反応 [2] にいたっては、“自然に” 進行することはきわめて困難である。 E_{int} の steepest descent の方向*⁴ はむしろ重なり積分が負の方向になっていて、両成分が強く反発する傾向を示す。反応 [2]* は反応 [1] と [1]* との中間的性格をもっていて、遷移状態は高度に非対称(asymmetric)ではあるが、なお協奏的であると云える。これらの結論は定性的に前節の選択則と合致する。

3. endo 則 Diels-Alder

付加はジエンとジエノフィルの間で不飽和結合の重なりが最も大きくなる方向 (maximum accumulation of unsaturation) に起こり、endo 体の生成が exo

体の生成よりも優勢であることが多い。この傾向は Alder 則または endo 則と呼ばれており、暗に π 電子雲の重なりによる endo 付加遷移状態の安定化を意味している。

Woodward と Katz¹⁴⁾ は, *endo*-付加遷移状態が直接結合の生成には与らない原子間の π -overlap によって安定化すると考え, このような二義的な π 安定化力を secondary attractive force と呼んだ。 π 軌道間相互作用の重要性はその後 Hückel 計算^{13,15)}, Extended Hückel 計算¹⁶⁾, π 近似 SCF 型計算¹⁷⁾ によって支持されている。これらの計算結果はそれぞれ細部において特長的な結果を含んでいるが, ここでは前節との比較において, ブタジエンの (4+2) 熱付加反応に対する Hückel 計算の結果だけを示しておく (図 9)。

図 9 ブタジエンの (4+2) 熱付加

図 9 に示した反応 [1]*endo* は反応 [1] と同様に非対称協奏反応であり, $E_{\text{int}} = 0.312\beta$ は反応 [1] の $E_{\text{int}} = 0.143\beta$ よりも大きい (more negative である)。secondary attractive force は 3-3' 間よりも 2-4' 間のほうが大きいことが確かめられている。 $S_{33'}$ の寄与を無視し, $S_{24'} = S_{42'} = S$ と仮定すると, E_{int} は

$$E_{\text{int}}/\beta = -0.35S_{11'}^2 - 2.10S^2 + 11.30S_{11'}S \quad \text{---[40]}$$

となる。図 9 は式 [40] をもとにして求めた反応経路である。

ここで特に注目すべきことは, *endo* 則にもやはり

図 10 ブタジエンの (4+2) 熱付加におけるフロンティア軌道の対称性

図 11 (6+4) 熱付加におけるフロンティア軌道の対称性

分子軌道の対称性が支配的役割を果たしていることである¹⁴⁾。再びブタジエンの (4+2) 熱付加を例にとると, homo と lomo との間には, 図 10 に見られるように, 3-3' 間や 2-4' 間でも正の重なり積分が可能であり, これらの secondary interaction によって *endo* 型遷移状態が安定化しうる。この考えは前述の *endo* 則と一致する。しかし両者は常に同義というわけではない。たとえば (6+4) 熱付加は選択則から見て許容であるが, 2-2' や 5-3' 間の secondary interaction はむしろ

反撓の方向に働き, *endo* 付加は不利となる (図 11)。

以上はすべて遷移状態における軌道間相互作用の見地から *endo* 則を説明したものであるが, 実験結果によると, 反応物質の構造や反応条件によって *endo* 則の破れる場合がある^{18,19)}。たとえばシクロペンタジエンに対するアクリロニトリルおよび *cis*- β -CH₃ 置換体の反応は主として *endo* 付加体を与えるのに対し, CH₃ 基が *trans*- β 置換あるいは α -置換したニトリルでは *exo* 付加体が主生成物である。

筆者ら²⁰⁾は、 $\text{CH}_2=\text{CHY}$ [$Y = \text{CN}, \text{COCH}_3, \text{COOCH}_3, \text{CHO}, \text{COOH}$] のシクロペンタジエンとの付加における *endo/exo* 比が、 CH_3 置換によってどのように影響をうけるかを系統的に検討した。結果を表 1 に示す。*endo/exo* 比は全体としてエンタルピー支配であり、

表 1 シクロペンタジエンとジ置換エチレンとの Diels-Alder 反応 [5] における *endo* 選択率²⁰⁾

Y	CH_3 置換位置 ^a	<i>endo</i> (%) 50°C	$\Delta H_{\text{endo}}^\ddagger - \Delta H_{\text{exo}}^\ddagger$ (kcal/mole)
CN	c	76.6	-1.01±0.09
	—	56.4	-0.28±0.02
	t	29.6	0.38±0.08
	α	13.4	1.03±0.07
COCH ₃	c	73.6	-0.57±0.02
	—	77.1	-0.72±0.09
	t	63.3	-0.41±0.01
	α	45.9	-0.22±0.02
COOCH ₃	—	73.2	-0.56±0.04
	t	51.1	-0.01±0.02
	α	30.0	0.25±0.08
	α	19.1	1.21±0.04
CHO	—	72.3	-0.57±0.06
	t	61.6	-0.49±0.01
	α	19.1	1.21±0.04
	α	19.1	1.21±0.04
COOH	c	82.0	-1.01±0.03
	—	78.7	-0.65±0.01
	t	61.8	-0.33±0.02
	α	31.4	0.74±0.01

a. c, *cis-β* 置換; —, 無置換; t, *trans-β* 置換; α, α 置換

の順に減少する。*trans-β-CH₃* および $\alpha\text{-CH}_3$ 基によって不飽和基 Y が *exo* 配向をとるのは、一つの可能性として CH_3 基とシクロペンタジエンの CH_2 基との間の立体反撥によるものと考えられることもできる。しかし非環状ジエンである 2,4-ペンタジエンやヘキサジエンとの反応においても、不飽和基は $\alpha\text{-CH}_3$ 基によって *exo* 位に追い出されるので²¹⁾、表 1 に見られる傾向は立体反撥のみによるものとはいえない。むしろ、ジエノフィ

ルの CH_3 基とジエンの π 成分との間に強い attractive force があり、このために CH_3 基自体のほうが不飽和基 Y よりも強い *endo* 配向力を持つのであろうと考えられる。もしそうであるとするならば、secondary attractive force とは単に π 軌道の重なりによるものだけでなく、分極力や分散力をも含めた広義の分子間力を意味するものと拡張解釈せねばならない。

上に関連して、メチルベンゼン-TCNE 錯体の結合エネルギー ΔE を CNDO/2 近似によって振動計算した結果²²⁾によると、 CH_3 基の $\text{H}1s$ 原子軌道を含む相互作用が ΔE の 60% を占め、 π 軌道間相互作用の寄与よりはるかに大きい。もっとも、この種の理論計算そのものの評価がまだ確定していない現在ではあるが、従来、不飽和分子間の相互作用を考える場合、 π 相互作用の役割が過大評価されてきたのではないかと警告しているように思われる。

IV. クーロンカと電荷移動力

1. **hard-soft** の概念 化学反応をラジカル反応とイオン反応との二つに大別してその特長を比較してみると、前者では反応分子相互間での電子の非局在化による一種の交換力が支配的であり、後者では電子の一方向的な非局在化による電荷移動力が重要な因子となることが多い。そのために、前者では一つの分子の反応性は相手分子の極性によって微妙に変化するが、後者では一つの分子はそれ自体特有の反応性を示し、一群の分子の反応序列が相手イオンによって変えることは少ない。

しかし、イオン反応といえども、反応試薬や反応条件によって相対反応性や反応様式が変化する例は、 S_N1 反応と S_N2 反応との対比を始めとして多数知られている。要は程度の問題であって、反応分子自体の一つの性質がどのような反応相手のときに顕著に現われてくるかということが問題なのである。

表 2 は、金属イオンにハロゲンアニオンが配位して

表 2 錯体の安定度定数 ($\log K$)²³⁾

金属イオン	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	$F_n^*(\text{eV})$
Fe ⁺³	6.04	1.41	0.49	—	2.22
Cd ⁺²	0.57	1.59	1.76	2.09	-2.04
Hg ⁺²	1.03	6.74	8.94	12.87	-4.64

生成する錯体の安定度定数を示したものである²³⁾。ハロゲンの配位能力は Fe^{+3} に対しては $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ の順であるが、 Hg^{+2} に対しては逆に $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ となっている。表 3 は、ハロゲンアニオンの求核反応性を比較したものである^{24,25)}。求核性は反応 a)~d) では $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順であるが、反応 e) では逆に $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ となっている。これらの例は、イオン反応においても反応試薬の性質を同時に考慮することの必要性を示している。

Pearson²⁶⁾ は、酸-塩基反応における酸と塩基をおおの hard (概して小型で、電荷が大きく、分極しにくい) と soft (概して大型分子で、原子価電子が分極しやすい) という表現で分類し、hard な酸は hard な塩基と反応しやすく、soft な酸は soft な塩基と反応しやすいという一般則を提唱した。この考えによると、表 2 において F^- は hard な塩基であるが I^- は soft な塩基であり、また Fe^{+3} は hard な酸で Hg^{+2} は soft な酸である。さらに、表 3 のイオウ化合物の酸としての hardness

表 3 ハロゲンアニオンの求核性^{24,25)}

ハロゲン アニオン	求核置換相対速度					E_m^* (eV)
	-O ^{-a}	-C ^{-a}	-S ^{-c}	-SO ^{-d}	-SO ₂ ^{-e}	
F^-	—	0.10	—	0.38	3.7×10^4	-12.18
Cl^-	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)	-9.94
Br^-	2.8×10^5	7.0	35	5.5	0.56	-9.22
I^-	2.0×10^5	100	1.4×10^4	—	—	-8.31

a $\text{X}^- + \text{HOOH}_3^+ \rightarrow \text{XOH} + \text{H}_2\text{O}$

b $\text{X}^- + \text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{Br}^-$

c $\text{X}^- + \text{PhSS}^+\text{-Ph} \rightarrow \text{PhSX} + \text{PhSOH}$

d $\text{X}^- + \text{ArS}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{Ar} \rightarrow \text{ArSX} + \text{ArSO}_2^-$

e $\text{X}^- + \text{ArS}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{Ar} \rightarrow \text{ArSX} + \text{ArSO}_2^-$

は、スルフェニル<スルフィニル<スルホニルの順になる。この考えはたしかに有用な概念である。しかし、hard や soft という語の物理的意味が不明確かつ非定量的なので、定性的な議論にしか使えない。

一方 Drago と Wayland²⁷⁾ は、錯体の安定度における hard-hard および soft-soft の傾向をそれぞれ ionic および covalent な相互作用に結びつけ、生成熱を次のように表現した。

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \dots \dots \dots [41]$$

ここに E は静電的相互作用を、 C は共有結合性を示すパラメーターである。式 [41] にはある程度まで定性性が期待できるが、化学反応への適用性については疑問の余地がある。

Klopman²³⁾ は、上のような概念を II.1 および II.2 節で述べたような摂動論から解釈した。以下にその概略を述べてみよう。

いま、 R を donor (塩基, 求核試薬)、 S を acceptor (酸, 求電子試薬) とし、donor-acceptor 系の静電相互作用と電荷移動型相互作用を考える。 R および S のそれぞれ r 原子と s 原子との間で相互作用が起こる場合を考えると、静電相互作用は孤立系における正味電荷 d_{qr} と d_{qs} の積に比例するであろう。電荷移動による相互作用は、式 [18] の E^{20} の $\sum_i^{occ} \sum_j^{un} \frac{a_{ir}^2 b_{js}^2}{E_i^* - F_j^*} r^2$ 項で表わされる²⁸⁾。このとき、相互作用エネルギーは次のようになる。

$$E_{int} = \frac{d_{qr} d_{qs} \Gamma}{\epsilon} + 2 \sum_i^{occ} \sum_j^{un} \frac{a_{ir}^2 b_{js}^2 r^2}{E_i^* - F_j^*} \dots \dots \dots [42]$$

ただし第 1 項の ϵ は溶媒の電媒定数、 Γ はクーロン力の強さを示す定数であり、第 2 項の E_i^* と F_j^* はそれぞれ相互作用のもとにある donor の被占準位および acceptor の空軌道準位である。 E_{int} が負の大きい値をとるときほど遷移状態は安定である。

さて、ここで二つの特殊ケースを考える。第一に、図 12, 13 の軌道の組 (1) のように $|E_i^* - F_j^*|$ が大きいとき、その値は i と j との組み合わせによって大幅に変化することはない。そこで $(E_i^* - F_j^*)$ を平均化して

$$\beta = r^2 / (E_i^* - F_j^*)_{av} \dots \dots \dots [43]$$

を定義すると

図 12 電荷支配反応 (1) とフロンティア支配反応 (2)

*5 このことは一般には正しくない。以下の応用においては、 R と S の一方がただ 1 個の軌道からなるイオンである場合を取り扱うので、その場合は式 [42] のように i の被占軌道と j の空軌道だけを考慮してよい。

図 13 電荷支配反応 (1) とフロンティア支配反応 (2)

$$E_{\text{int}} = \Delta q_r \Delta q_s \Gamma / s + q_r (2 - q_s) \beta / 2 \dots \dots \dots [44]$$

となる。ただし q_r , q_s は電子密度である。

$$q_r = 2 \sum_i^{\text{occ}} a_{ir}^2$$

$$q_s = 2 \sum_j^{\text{occ}} b_{js}^2 = 2(1 - \sum_j^{\text{un}} b_{js}^2) \dots \dots \dots [45]$$

このような場合、反応は完全に電荷支配の反応であるといえる。 E_i^* が深くて F_j^* が高いほど、また r が小さくて Γ が大きいほどこの傾向は大であり、第2項(電荷移動)は小さく第1項(静電力)の寄与が大である。このことは hard-hard 相互作用に対応すると考えられる。

第二の場合は、逆に、図 12, 13 の軌道の組 (2) のように、 $|E_i^* - F_j^*|$ が小さい場合である。このときには第2項が大きく、これに応じて電荷移動量も大きい*6。したがって $r-s$ 間の結合は共有結合性が大きくなり、soft-soft 相互作用の概念に対応することになる。電荷移動には homo と lvm o との軌道間相互作用の寄与が大きいので、このような反応をフロンティア支配の反応と呼ぶことができる。

以上のことから、donor の homo 準位 E_m^* と acceptor の lvm o 準位 F_n^* を hard-soft 性の尺度として用いることができると考えられる。しかしこれらは相互作用下にある R と S の軌道エネルギーであるから、反応相手によって変わってきて、使用に不便である。Klopman は、アニオンおよびカチオンにおいて電荷移動が半分だけ起こった場合を標準にとり、溶媒和エネルギーの寄与も含めて求めた軌道エネルギー E_m^* および F_n^* を donor および acceptor の hardness の尺度とすることを提案

6 摂動近似によると、電荷移動量は $2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{un}} \left(\frac{a_{ir} b_{js} r}{E_i^ - F_j^*} \right)^2$ である。

した。

$$E_m^* = I_m - \frac{3}{4} (I_m - A_m) - \frac{\chi_r a_{mr}^2}{R_r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\Delta q_r + \frac{1}{2} \chi_r a_{mr}^2 \right) \dots \dots [46]$$

$$F_n^* = I_n - \frac{1}{4} (I_n - A_n) - \frac{\chi_s b_{ns}^2}{R_s} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\Delta q_s - \frac{1}{2} \chi_s b_{ns}^2 \right) \dots \dots [47]$$

ここに I および A はイオン化ポテンシャルおよび電子親和力であり、 R はイオン半径、 χ はイオンの水和熱から経験的に求めた量である。

$$\chi = \Delta q - \sqrt{0.75} (\Delta q - 1) \dots \dots \dots [48]$$

表 2, 3 の最右欄に示した E_m^* または F_n^* の値は、上のようにして算出されたエネルギー準位である。 E_m^* の深い donor (たとえば F^-) は hard base であり、 F_n^* の高い金属イオン (たとえば Fe^{+3}) は hard acid である。

2. オレフィンの求電子反応

オレフィンが求電子試薬と反応する場合、試薬によってオレフィンの相対反応性が変化することがある。たとえば、ビニルエーテル (1) の酸触媒加水分解反応

では、 H^+ の律速付加の速度はビニルエーテルの β 位に CH_3 基を置換すると低下し、反応性は

の順になるが²⁸⁾、カルボニウムイオン付加 (カチオン重合)

では逆に $\beta-CH_3$ 基によって反応性が高まり

となる²⁹⁾。

明らかに、上のような相対反応性の変化は、両反応における遷移状態の差異を意味している。反応 (6) の遷移状態はオキシカルボニウムイオンに近い*7。これに対し、反応 (7) は α, β 炭素への協奏付加を経由しているのではないかと考えられる。そこで、Extended Hückel 法によってエーテルと β 付加カチオンの電子状態を計算し

*7 オレフィンに H^+ が付加する場合、 π 錯体型の中間体を経由するという考えがある³⁰⁾。主に酸触媒水和反応の機構に関して出された考えであるが、たとえ中間体として存在するとしても、遷移状態が π 錯体型であるという証拠はない。大抵の場合、 β 付加遷移状態を考えるだけで説明がついてしまうので、 H^+ 付加の場合には α, β 遷移状態モデルはなほだ疑わしい。

ておき、反応(6)に対しては直接エーテルとカチオンとの間のエネルギー差 ΔE を求め、反応(7)に対しては協奏付加遷移状態における非局在化エネルギー $\Delta E_{\alpha\beta}(= -E_{int})$ を式〔18〕から摂動計算した(ただし r は等しいとし、 π 軌道部分だけを用いた)ところ、表4に示すように、実験結果と一致する傾向が得られた³¹⁾。

ここで問題となるのは、遷移状態がなぜ H^+ 付加のとき β 付加型で、 C^+ 付加のときには α, β 付加型構造をとるかということである。今のところ明確な解釈は得られていないが、何か試薬の hardness-softness の問題と関連しているのではないとも思われる。一連の β -置換スチレンの求電子反応における核置換基の効果にもこの様子が明瞭に出ているので、以下に紹介しておく。

表5は、種々の β -置換スチレン

の求電子反応における ρ 値を比較したものである³²⁾。 ρ 値をよく見ると、カチオン Z^+ の律速付加が明らかに側鎖の β 炭素に起こる反応(No. 1~5)

では ρ は -4 近辺にあり、逆に α 付加が起こる反応

表4 ビニルエーテルの求電子反応における β -CH₃ 置換基の電子効果³¹⁾

β -置換基	加水分解(6)			カチオン重合(7)	
	相対反応性	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	ΔE (eV)	相対反応性	$\Delta E_{\alpha\beta}$ (r^2 eV)
H	(1.00)	17.5	4.660	(1.00)	1.144
cis- β -CH ₃	0.39	20.4	4.634	3.99	1.351
trans- β -CH ₃	0.12	22.2	4.515	1.64	1.345

表5 β -置換スチレンの求電子反応における ρ 値³²⁾

No.	Y ^a	Z ^a	反 応	ρ	律速付加位置 ^a
1	cis-COOH	H ⁺	酸触媒異性化	-4.3	β
2	H	Br ⁺	臭素化	-4.3	β
3	trans-COOH	Cl ⁺	塩素化	-4.01	β
4	H	H ⁺	酸触媒水和	-3.43	β
5	cis-C ₆ H ₄ (<i>p</i> -NO ₂)	H ⁺	酸触媒異性化	-3.30	β
6	H	ArS ⁺	ArSCl 付加	-2.4	α, β
7 ^b	H	Br ⁺	臭素化	-2.1	α, β
8	H	C ⁺	カチオン重合	-2.0	?
9	trans-OC ₂ H ₅	C ⁺	カチオン重合	-2.4	?
10	trans-OC ₂ H ₅	H ⁺	酸触媒加水分解	-1.1	α
11	cis-C ₆ H ₄ (<i>p</i> -CH ₃ O)	H ⁺	酸触媒異性化	-0.96	α

^a $XH_4C_6-CH=CH-Y + Z^+ \longrightarrow$ 付加カチオン

^b 電子吸引性核置換基のみ

(No. 10, 11)

では ρ は -1 に近い。前者で $|\rho|$ が大きいことは、電荷がベンゼン環に非局在化しうることからいって、当然のことである。ところで、 α, β 付加中間体を経由するとされている反応(No. 6)

では、 ρ は前二者の間でほぼ -2 である。臭素化(No. 7)もこれに類似したものであろう。そうすると、 C^+ 付加反応(No. 8, 9)の場合も、 ρ 値からみて α, β 中間体機構が妥当なのではないだろうか。遷移状態の構造が、 H^+ , Cl^+ 付加では α または β 付加カルボニウムイオンに近く、 S^+ , C^+ の付加では α, β 協奏付加構造に近く、 Br^+ では核置換基によって(No. 2, 7)両群のどちらにも入るようであるのは、はたしてうわべだけの傾向であらうか。

3. ジエノールエーテルの求電子反応 分子の幾何構造の違いによって、遷移状態の安定性を支配するクーロン力と非局在化力(電荷移動力)との力関係が大きく変化する場合があるように思われる。

Rogers と Satter³³⁾ は、(3)のような *transoid* ジエノールエーテルを酸触媒加水分解すると、 H^+ の律速付加が 100% r 位に起こるが、(4)のような *cisoid* 異性体では α 付加が 45%, r 付加が 55% の競争になることを見出した。

(3) *transoid* (4) *cisoid*

r 付加が起こった場合、生成カチオンは(3)と(4)とで共通である。 α 付加の場合には、生成カチオンは(3)と(4)とでほぼ同じ安定性をもち、 r 付加によって生成したカチオンよりもかなり不安定であると考えられる(図14)。そこで、もし H^+ 付加がもっぱら π 電子の非局在化によって支配されたとすると、非局在化エネルギーは局在化エネルギーと平行的であること、ならびに局在化エネルギーは生成カチオンの安定度の直接的尺度であることから考えて、(3), (4)ともに圧倒的に r 付加を与えるはずである。したがって、 α 付加に導く要因が何か存在して、これが *cisoid* のほうに大きく現われると考えざるを得ない。

図 14 ジエノールエーテル (3) および (4) の H^+ 付加反応のポテンシャルプロファイル

Rogers ら³⁴⁾は、始原系において安定な *transoid* は遷移状態において *more bonding* なために生成物安定性の支配を受けやすいのに反し、不安定な *cisoid* は *less bonding* であるために静電的相互作用の影響を受けやすくなるのであろうと解釈した。Hückel 法で計算した π 電子密度は、たしかに $q_\alpha > q_\gamma$ であるから、 α 付加を支配する要因は静電的相互作用である可能性が濃い。

図 15 H^+ 付加配向性に対する π 電子密度の影響

彼らは、(4) と類似の *cisoid* エーテルの各位置に CH_3 基を導入し、配向性 (k_α/k_γ) と π 電子密度差 $q_\alpha - q_\gamma$ との関係を検討して図 15 のような結果を得、上の考えの支持としている。さらに、生成物安定性を考慮すると *transoid* の反応性をも含めて解釈できているであろうと述べている³⁵⁾。

$$\log(k_\alpha/k_\gamma) = A(q_\alpha - q_\gamma) + B \log K + C \dots \dots \dots [49]$$

ここに A, B, C は定数であって、 K は次の平衡の平衡定数である。

なお、光励起によって α 付加が増加していること ((3) では 30%, (4) では 98%) は、励起による π 電子密度分布の変化という点からだけではなく、軌道間相互作用理論とも関連して興味深い。

筆者ら³⁶⁾は、1-エトキシブタジエンのアセタール付加ならびにカチオン重合において、*trans* 体 (5) では 1, 4-付加だけが起るが、*cis* 体 (6) では 1, 2-付加も競争的に起ることを見出した。反応速度比は *trans/cis* = 8 であった。

(5) *trans*

(6) *cis*

酸触媒エタノール付加でも傾向は上と同じである³⁷⁾。

$$k_1 + k_2 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 + k_4 + k_5 = 2.8 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3/k_5 = 1.18$$

trans 体と *cis* 体とで配向性が異なる点で、上記の実験結果は Rogers らの結果と類似している。しかしここでもう一つ強調したのは、*trans* 体のほうが *cis* 体よりも熱化学的に安定 ($\Delta H = 0.93 \text{ kcal/mole}$ ³⁸⁾) であるにもかかわらず反応性が大いということである。このことは明らかに *trans* 体と *cis* 体の遷移状態が異なることを示している。この遷

移状態の差異こそが配向性の差異にも反映しているのである。すなわち, *cis* 体はそのわずかな非平面性のために, 遷移状態において *trans* 体よりも less bonding であり, それだけ電荷移動による安定化が弱く, したがって反応性が低下し, 同時に, 距離による減衰の比較的鈍い静電気力によっても配向性の支配をうけるにいたるのである。

V. おわりに

以上, 分子間相互作用の観点からジェン, オレフィンの反応性のいくつかを眺めてみた。本稿の目的にかんがみ, 理論的基礎は意図的に Hückel 近似のレベルに置いたが, それでも反応の原理性を理解する上で示唆するところは十分に大きい。分子間相互作用そのものについては, 近年, より高度の近似レベルで精密な理論の展開がなされている。しかし, 有機反応への応用という面では今のところ未開拓に近い。励起分子の反応性やコンホメーションの影響などを定量的に知るためにも, 電子の可換性を考慮した全電子 SCF 計算が必要である。今後, そのようなレベルでの有機反応論研究が進んでくるであろう。

本稿は, 有機合成化学協会関西支部主催の有機合成講習会 (1970年7月, 大阪) に使用したテキストを骨子とし, 総説のかたちにとまとめたものである。III の3節および IV の2, 3節の内容は, それぞれ協同研究者である小夫家芳明博士 (京大工) および奥山格博士 (阪大基礎工) に負うところが大きい。ここに付記して感謝する。

(昭和45年10月20日受理)

文 献

- 1) M.J.S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3341 (1952)
- 2a) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20** 722 (1952)
- b) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27** 423 (1954)
- c) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **22** 1433 (1954)
- 3) S. Nagakura, J. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **22** 563 (1954)
- 4a) R.B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 395 (1965)
- b) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *ibid.* **87** 2047 (1965)
- c) R. Hoffmann, R.B. Woodward, *ibid.* **87** 4388 (1965)
- 5) R.B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" Academic Press, New York (1970)
- 6) L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 543 (1968)
- 7) J.N. Murrell, M. Randić, D.R. Williams, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A284** 566 (1965)
- 8) J.I. Musher, L. Salem, *J. Chem. Phys.* **44** 2943 (1966)
- 9) L. Salem, *Discussions Faraday Soc.* **30** 150 (1966)
- 10) K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 1989 (1968)
- 11) J. Sauer, *Angew. Chem.* **79** 76 (1967)
- 12) D.R. Kearns, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 6554 (1969)
- 13) L. Salem, *ibid.* **90** 553 (1968)
- 14) R.B. Woodward, T.J. Katz, *Tetrahedron* **5** 70 (1959)
- 15) N. Tyutyulkov, P. Markov, *Monatsh. Chem.* **96** 2030 (1965)
- 16) W.C. Herndon, L.H. Hall, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **7** 4 (1967)
- 17) A. Devaquet, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3793 (1969)
- 18) J.G. Martin, R.K. Hill, *Chim. Rev.* **61** 537 (1961)
- 19) J.A. Berson, A. Remanick, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4947 (1961)
- 20) Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, *ibid.* 印刷中
- 21) 小夫家芳明, 笛野高之, 古川淳二, 日化第23年会, 東京 (1970) 要旨集 III, p. 1371
- 22) W. C. Herndon, J. Feuer, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 5914 (1964)
- 23) G. Klopman, *ibid.* **90** 223 (1968)
- 24) J.L. Kice, G. Guaraldi, *ibid.* **90** 4076 (1968)
- 25) J.L. Kice, G.L. Kasperek, D. Patterson, *ibid.* **91** 5516 (1969)
- 26) R.G. Pearson, *ibid.* **85** 3533 (1963); *Chem. Eng. News* **43** 90 (1965); *Chem. Brit.* **3** 103 (1967)
- 27) R.S. Drago, B.B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 3571 (1965)
- 28) T. Okuyama, T. Fueno, H. Nakatsuji, J. Furukawa, *ibid.* **89** 5826 (1967)
- 29) T. Okuyama, T. Fueno, K. Uyeo, J. Furukawa, *J. Polymer Sci. A-1* **6** 1001 (1968)
- 30) R.H. Boyd, R.W. Taft, A.D. Wolf, D.R. Christman, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4729 (1960)
- 31) T. Fueno, T. Okuyama, J. Furukawa, *J. Polymer Sci. A-1* **7** 3219 (1969)
- 32) T. Okuyama, N. Asami, T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **43** 3553 (1970)
- 33) N.A.J. Rogers, A. Satter, *Tetrahedron Letters* 1311 (1964)
- 34) N.A.J. Rogers, A. Satter, *ibid.* 1471 (1965)
- 35) T.N. Huckerby, N.A.J. Rogers, A. Satter, *ibid.* 1113 (1967)
- 36) T. Fueno, T. Tsunetsugu, K. Arimoto, J. Furukawa, *J. Polymer Sci. A-1* 印刷中
- 37) 阪上輝夫, 奥山格, 笛野高之, 日化第23年会, 東京 (1960), 要旨集, III p. 1338
- 38) T. Okuyama, T. Fueno, J. Furukawa, *Tetrahedron* **25** 5409 (1969)