合 成 と 反 応 性

米 沢 貞 次 郎*

Chemical Reactions and Reactivities

Teijiro YONEZAWA*

I. はじめに

“有機合成化学における電子計算機”に関する特集が企てられ、多くの著者が有機合成化学において電子計算機の果たす役割について書かれることになっているらしい。

さて筆者に課せられた題目は“合成と反応性”，きわめて一般的であり，この特集を企画された編集委員会の人々はおそらく，いろいろの議論の末，テーマを考えつかれたことと想像するが，筆者にとってはその真意がはかりかね，一体何に焦点を定めれば良いのかすら明らかな始末である。

というのは実は理由もないでもない。後に述べるように化学反応性の尺度として，理論的に得られる情報がきわめて多種となったことにより，従来単に共役化合物の置換，あるいは付加反応だけに限られていた反応性に関する知見が，飽和化合物にも及び，しかもその立体選択性の理論的解釈，予見が可能になったことにもよるのである。さらに広い意味での反応性の尺度といってもよいと筆者は考えるのであるが，反応の中間体として考えられる，きわめて不安定な分子構造に関する知見である。分子軌道法でその全エネルギーを求め，原子価角やら結合距離を変化させてその全エネルギーが極小となる分子構造，すなわち平衡分子構造 (Equilibrium geometry) がえられる。この分子構造は分子軌道法と電子計算機の見事な共同作業の成果であり，この中間体の分子構造，および電子状態から反応生成物が十分に予見することができるのである。

以上いささか前置きが長くなり，しかもいいわけしめた結果ともなったが，化学反応性なる言葉の意味するも

の，狭義から広義にいたる化学反応性の尺度をどのように求めるかなどについて述べてゆきたい。たゞし分子軌道法の詳細については数多い成書があるので，それを参照していただくことにし，その詳細はここではふれない。またそれらを電子計算機を用いて計算するに必要なプログラムなどについても，特徴ある参考書¹⁻³⁾が出されているので，ここでは割愛する。

II. 化学反応性について

化学反応性，または簡単に反応性という言葉について一言ふれておく必要がある。この理由は先にも述べた通り，この言葉の定義には拡張はないが，その尺度と考えられる諸量が豊富になったことによるといってよい。

反応性の検討という場合に反応

における反応速度定数 (Arrhenius の式でかいておく)

$$k = A e^{-E/RT} \quad [2]$$

そのものを求めようとするEyringらの絶対反応速度論の立場とは異なる。すなわち有機反応性の理論ではより複雑な分子の関与する，しかも攸相反応における反応を取り扱いの対象とし，そのエントロピー項を棚上げし，活性化エネルギーのなんらかの尺度を分子軌道法の立場で求めようとする立場にたつものであるといえよう。もう一度繰返すと，活性化エネルギーの尺度のなんらかの尺度という点が問題である。このことは，最近の分子軌道法が π 電子， σ 電子，すべての原子価電子 (π 電子 + σ 電

* 京都大学工学部石油化学科 ()

* Department of Hydrocarbon Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

子), 電子の内殻電子までふくめたすべての電子を取扱いの対象にひろげたことにも関係がある。しかもそれぞれの分子軌道が二つづつの電子で占められている閉殻系や, 同じ表現を用いると, いくつかの軌道が1個の電子によって占められている開殻系(分子でいうならばラジカル, 励起分子)なども計算されるようになった事実も無縁でない。

したがって反応性という言葉自体の定義は変わらないとしても, その内容が豊富となり, これに用いられる諸量も当然数多いものとなって来ることはおわかりいただけると思う。

これらの反応性の尺度について以下順次説明を加え, 基礎となる分子軌道法, 適用例, 問題点などを明らかにしてゆきたい。

III. 共役化合物の反応性とその尺度

歴史的にいうならば共役化合物の置換, 付加反応における反応性を分子軌道法の立場から論じたのが, 有機反応性の理論という名で呼ばれている理論的取り扱いの発端といえよう。

この節はしたがって, すでに多くの有機化学者にとってもよく知られている分子軌道法の取り扱いを, その後の発展を浮きぼりにするための序論として紹介することにする。

用いられる分子軌道法は Hückel 法であり, 取り扱いの対象は共役化合物の π 電子である。すなわち共役に参加する各原子の p 軌道の一次結合で与えられる分子軌道

$$\varphi_i = \sum_r C_r \chi_r \quad \dots\dots\dots [3]$$

と, エネルギーを極小にする変分法の手続きから得られる連立方程式

$$\sum_s C_s (h_{rs} - \epsilon S_{rs}) = 0 \quad (r=1, 2, \dots) \quad \dots\dots\dots [4]$$

およびこれから導かれる永年方程式において

$$|h_{rs} - \epsilon S_{rs}| = 0 \quad \dots\dots\dots [5]$$

において, クーロン積分, $h_{rr} = \int \chi_r h \chi_r d\tau$, 共鳴積分 $h_{rs} = \int \chi_r h \chi_s d\tau$ を Hückel 法の常法により評価し, 重なり積分 $S_{rs} = \int \chi_r \chi_s d\tau$ を無視すると, それぞれの分子軌道, 軌道エネルギーが得られる。

この手続きを電子計算機の流れ図にかけば次のごとなる。

説明のために Hückel 法の固有値, 固有ベクトル, すなわち軌道エネルギーと, 分子軌道の係数の例を表 1 あげておく。

これらの軌道エネルギー, 係数から次の反応性の尺度と関連する諸量が導かれる。

i 番目の π 分子軌道: ϵ_i

全 π 電子エネルギー: $E = \sum_j \nu_j \epsilon_j$

全 π 電子密度: $q_r = \sum_j \nu_j (C_r^j)^2$

最高被占軌道の電子密度: $f_r^E = 2(C_r^{h.o})^2$

最低空軌道の電子密度: $f_r^N = 2(C_r^{l.u})^2 \quad \dots\dots\dots [6]$

π 結合次数: $P_{rs} = \sum_j \nu_j C_r^j C_s^j$

自由原子価: $F_r = \sqrt{3} - \sum_s P_{rs}$

自己分極率: $\pi_{rr} = \sum_j \sum_k \nu_j (2 - \nu_k) \frac{(C_r^j C_r^k)^2}{\epsilon_j - \epsilon_k}$

ただし C_r^j は j 番目の π 軌道の係数, $C_r^{h.o}$, $C_r^{l.u}$

表 1 Hückel 法の分子軌道

	軌道エネルギー	分子軌道
$C_1=C_2-C_3=C_4$ ブタジエン	$\epsilon_4 = \alpha - 1.6180\beta$ $\epsilon_3 = \alpha - 0.6180\beta$ $\epsilon_2 = \alpha + 0.6180\beta$ $\epsilon_1 = \alpha + 1.6180\beta$	$\varphi^4 = 0.3717\chi_1 - 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 - 0.3717\chi_4$ $\varphi_3 = 0.6015\chi_1 - 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 + 0.6015\chi_4$ $\varphi_2 = 0.6015\chi_1 + 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 - 0.6015\chi_4$ $\varphi_1 = 0.3717\chi_1 + 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 + 0.3717\chi_4$
$C_1=C_2$ Cl_3 塩化ビニル	$\epsilon_3 = \alpha - 1.0236\beta$ $\epsilon_2 = \alpha + 0.7369\beta$ $\epsilon_1 = \alpha + 2.2067\beta$	$\varphi_3 = 0.6849\chi_1 - 0.7011\chi_2 + 0.1986\chi_3$ $\varphi_2 = 0.7011\chi_1 + 0.5587\chi_2 - 0.4456\chi_3$ $\varphi_1 = 0.2011\chi_1 + 0.4438\chi_2 + 0.8724\chi_3$
ピリジン	$\epsilon_6 = \alpha - 1.8912\beta$ $\epsilon_5 = \alpha - \beta$ $\epsilon_4 = \alpha - 0.7046\beta$ $\epsilon_3 = \alpha + \beta$ $\epsilon_2 = \alpha + 1.3174\beta$ $\epsilon_1 = \alpha + 2.2784\beta$	$\varphi_6 = 0.2621\chi_1 - 0.3789\chi_2 + 0.4545\chi_3 - 0.4806\chi_4 + 0.4545\chi_5 - 0.3789\chi_6$ $\varphi_5 = 1/2(\chi_2 - \chi_3 + \chi_5 - \chi_6)$ $\varphi_4 = 0.4964\chi_1 - 0.4231\chi_2 - 0.1983\chi_3 + 0.5629\chi_4 - 0.1983\chi_5 - 0.4231\chi_6$ $\varphi_3 = 1/2(\chi_2 + \chi_3 - \chi_5 - \chi_6)$ $\varphi_2 = 0.5169\chi_1 + 0.0820\chi_2 - 0.4088\chi_3 - 0.6206\chi_4 - 0.4088\chi_5 + 0.0820\chi_6$ $\varphi_1 = 0.6463\chi_1 + 0.4131\chi_2 + 0.2949\chi_3$

はそれぞれ最高被占軌道 (HOMO), 最低空軌道 (LUMO) の係数, ν_j は j 番目の分子軌道をしめる電子数である。

これらの計算結果については 図 1 に示すような結果がえられている。

図 1 共役化合物の分子図 (q_r, F_r, P_{rs}, E)

また 図 2 はいくつかの芳香族炭化水素におけるフロンティア電子密度, すなわち最高被占, 最低空軌道の電子密度, およびその平均値として与えられる $f_r^{(R)}$ が記載されている。これらの化合物では, $f_r^{(E)} = f_r^{(N)} = f_r^{(R)}$, ただし $f_r^{(R)} = \frac{1}{2}(f_r^{(N)} + f_r^{(E)})$ であることが

図 2 フロンティア電子密度 ($f_r^{(E)} = f_r^{(R)} = f_r^{(N)}$)

示される。

初期的な段階の有機反応性の理論は上述の反応性の尺度を用いて, 共役化合物の置換反応, 付加反応の反応性

を議論する。これらについてもよく知られているので, 簡単な説明に止める。

1. 静的方法 共役化合物の求電子的, 求核的反応の難易は全 π 電子密度, または自己分極率の大小をもって判定し, ラジカル反応の場合は自由原子価の大きい位置に優先的に反応がおこるとする。

これらの尺度は試薬接近にともなう共役化合物の全 π 電子エネルギーの変化と関連を有することが, 摂動論を用いて示されており^{4,5)}, 全 π 電子エネルギーが减小の方向か, あるいは増大するにしてもその度合ができるだけ小さいほど反応はおこりやすいと説明されている。

2. 局在化法 求電子的, 求核的, ラジカル試薬による共役化合物の置換反応において, 次式の遷移状態を考える。

この遷移状態において, 試薬との σ 結合の形成のために, 反応形式に応じて 2, 1, 0 個の π 電子が反応箇所の炭素原子に局在化するとし, この模型にもとづいて遷移状態の全 π 電子エネルギーを計算し, 原系のそれと比較して, そのエネルギー差を局在化エネルギーとするものである⁶⁾。この局在化エネルギーは, 反応の活性化エネルギーの尺度として用いられている。

3. フロンティア電子理論 共役化合物の二種の反応に対して, 以下のようにフロンティア電子密度を考え, その密度の大きい場所に反応がおこりやすいとする⁷⁾。

(図 2 参照)

(i) 求電子的反応に対しては最高被占軌道の電子密度 $f_r^{(E)}$ の大きい場所に反応がおこりやすい。

(ii) 求核的反応においては $f_r^{(N)}$ の大きい場所に反応がおこりやすい。

(iii) ラジカル反応では, $f_r^{(R)} = \frac{1}{2}(f_r^{(E)} + f_r^{(N)})$ が大きい場所に反応がおこりやすい。

この遷移状態における試薬との相互作用による安定化

エネルギーを、摂動論によって計算すると、反応の種類にしたがって r 番目の炭素原子におこる反応の遷移状態における安定化エネルギーは次の量に比例することが示される⁸⁾。

$$S_r^{(E)} = 2 \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_r^j)^2}{\lambda_j}$$

$$S_r^{(N)} = 2 \sum_j^{\text{unocc}} \frac{(C_r^j)^2}{-\lambda_j} \dots\dots\dots [7]$$

$$S_r^{(R)} = \frac{1}{2} (S_r^{(E)} + S_r^{(N)})$$

ただし λ_j は Hückel 法において計算される j 番目の軌道エネルギー $\varepsilon_j = \alpha + \lambda_j \beta$ の係数であり、 $\sum_j^{\text{occ}}$, $\sum_j^{\text{unocc}}$ はすべて被占 π 軌道, および空 π 軌道について総和をとることを意味している。この安定化エネルギーのうち最大の寄与する項からフロンティア電子密度が導かれる。

またこの安定化エネルギーの考え方は、ビニル化合物の重合反応にも拡張され、たとえば生長ラジカルとモノマーの重合反応の遷移状態における π 共役安定化エ

ネルギー $4E_{rs}$ が導かれ⁹⁾, 反応性が論じられる。

結論的にはこのフロンティア電子理論では、遷移状態と仮定した模型における試薬と反応物質との π 共役安定化エネルギーが大きければ大きいほど、活性化エネルギーは小さく反応は容易に進行すると考えるのである。

以上この節で説明した反応は、共役化合物の熱反応(基底状態でおこる)で主としてどの位置にどの程度の容易さでおこるかを論じる方法であって、後述の新しい反応性の尺度とは、その考え方も内容も異なる。

最後にこれらの方法による反応性の尺度を表2に一括記載しておく。

表2 共役化合物の置換反応性の尺度

	$L_r^{(E)}$	$f_r^{(E)}$	$S_r^{(E)}$	π_{rr}
1 2.30	0.362	0.994	0.452
	2 2.46	0.138	0.873	0.404
	9 3.06	0.000	0.703	0.104
1 2.25	0.193	1.073	0.459
	2 2.40	0.047	0.992	0.408
	9 2.01	0.387	1.314	0.520

IV. 飽和化合物の反応性

飽和化合物についても、それぞれの σ 結合に参加する

原子軌道(混成軌道の場合も含む)の一次結合をとって分子軌道

$$\varphi = \sum_r C_r \chi_r \dots\dots\dots [8]$$

を作り、Hückel 法と同じ手続きで永年方程式

$$|h_{rs} - \varepsilon \delta_{rs}| = 0 \dots\dots\dots [9]$$

をといて、 σ 電子の分子軌道, およびその軌道エネルギーを求めることができる^{10,11)}。

これから共役化合物の π Hückel 法と同様に、その軌道エネルギーと σ 分子軌道の係数を求めると、次のごとき諸量が求められる。

$$\text{全 } \sigma \text{ 電子エネルギー: } E = \sum_j \nu_j \varepsilon_j$$

$$\text{全 } \sigma \text{ 電子密度: } q_r = \sum_j \nu_j (C_r^j)^2$$

$$\text{フロンティア電子密度: } 2(C_r^{h.o})^2, 2(C_r^{l.u})^2, \dots [10]$$

$$\frac{1}{2} \{ (C_r^{h.o})^2 + (C_r^{l.u})^2 \}$$

$$\text{結合次数: } P_{rs} = \sum_j \nu_j C_r^j C_s^j$$

計算結果は図3に示すようになる。

図3 飽和化合物, 共役化合物の骨格(σ 電子)の分子図(q_r, E)

この系の Hückel 法を用いて飽和化合物の反応性を論じた方法について述べよう。

1. 水素引き抜き反応 飽和化合物の水素引き抜き反応において

遷移状態 $[\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{R}]$ における $\text{R} \cdot$ と AH の相互作用にもとづく安定化エネルギーを摂動法を用いて計算すると、共役化合物の際の Superdelocalizability に対応する尺度 delocalizability, $D_r^{(R)}$ が導かれる¹¹⁾。

$$D_r^{(R)} = \sum_j^{\text{occ}} \frac{(C_r^j)^2}{\lambda_j} + \sum_i^{\text{unocc}} \frac{(C_r^j)^2}{-\lambda_i} \dots\dots\dots [11]$$

図4は芳香族炭化水素の $D_r^{(R)}$ 値が示されている。 α 位置の水素がもっとも活性であって、実験事実と一致する。

図 4 アルキルベンゼンの各水素の $D_r^{(R)}$ の値

またこの尺度において、最大寄与をする項を考えると、共役化合物のときと同じようにラジカル反応に対するフロンティア電子密度

$$f_r^{(R)} = (C_r^{\alpha})^2 - (C_r^{\beta})^2 \quad [12]$$

が定義される。水素原子におけるフロンティア電子密度 $f_r^{(R)}$ は水素引き抜き反応のもっともおこりやすい位置を示す。図 5 にその例をあげておく¹²⁾。

5 水素原子の $f_r^{(R)}$

この $f_r^{(R)}$, $D_r^{(R)}$ から水素原子は引き抜き反応において、反応性が次の順序であること

第 3 級 > 第 2 級 > 第 1 級

が結論される。

以上の方法は共役化合物と飽和化合物のちがいがあっても、原理的に同じであって特に新しい尺度は用いられてはいない。

2. アルキルラジカルの反応性 エタンからエチルラジカルを生じた場合には、 $CH_3CH_2\cdot$ のラジカル中心の炭素原子は平面構造をとるとされている。

σ 系の Hückel 法で、炭素原子の混成が不変のまま、水素原子だけが離脱したエチルラジカル（これを

表 3 混成不変アルキルラジカルの非結合軌道のエネルギーと対軌道の電子密度

ラジカル	λ_N	イオン化ポテンシャル	$(C_r^N)^2$
$CH_3\cdot$	-0.0415	9.86	0.8037
$C_2H_5\cdot$	-0.0317	8.78	0.7725
$n-C_3H_7\cdot$	-0.0308	8.68	0.7690
$n-C_4H_9\cdot$	-0.0308	8.64	0.7683
$i-C_3H_7\cdot$	-0.0219	7.97	0.7410
$i-C_4H_9\cdot$	-0.0129	7.42	0.7044

$CH_3CH_2\cdot$ と書くことにしよう) を計算すると、一箇の電子によって占められている最高被占軌道は、結合相手をもたない炭素原子の sp^2 混成軌道にきわめて局在化した (すなわちその原子軌道の係数の大きい) 分子軌道がえられ、その軌道エネルギーは、非結合軌道 ($\epsilon = \alpha$) にきわめて近い¹²⁾。

各種のアルキルラジカルについて計算した結果は表 3 に記載したごとくなる。第 2 欄にある λ_N は、最高被占軌道の軌道エネルギーの係数 ($\epsilon_N = \alpha + \lambda_N \beta$) で、この絶対値が大きいほどエネルギーの高い軌道であることを示している。ところで、実測のイオン化ポテンシャルは $CH_3\cdot$ から順に炭素数が大きくなるほど小さくなっており λ_N の傾向とは全く逆となる。

一方アルキルラジカルのラジカル反応に対するフロンティア電子密度となる、ラジカル中心の電子密度 $(C_r^N)^2$ はメチルラジカルから順に減少しており、この大きさはアルキルラジカルの反応性の順序と一致しているように思われる。

以上の結論は、孤立して存在するアルキルラジカルと、反応に関与する場合のアルキルラジカルの分子構造の差異を唆するものとも考えられ、孤立分子の電子状態だけをよりどころにする従来の反応性理論とは異なる考え方といってよいと思われる。

なおこれらのラジカルは、緒論にもふれたように、すべての分子軌道が一对の電子でしめられている閉殻系とは異なって、ただ一つの電子を収容している分子軌道を有しているいわゆる開殻系であって、より近似をすすめた方法では非制限法が用いられる。この場合には後述するように、 α スピンの電子密度 ρ^α と β スピンの電子密度 ρ^β の差から

$$\rho = \rho^\alpha - \rho^\beta \quad [13]$$

で定義され、このスピン密度が新しい反応性の尺度となりうる可能性があることが指摘されている。このことについては後述する。

V. 立体選択反応の反応性

1 立体構造の論じうる分子軌道法による計算結果

III. IV 節で紹介した反応性の理論はいずれももっとも簡単な Hückel 法にもとづくものであった。しかも共役化合物では単に置換反応, 付加反応の反応性を分子面の上, 下に対称的な電子分布をもつ π 電子だけの知見にもとづき, かつこの分布を反映した尺度で論じる立場をとっているの, 立体選択的な反応を論じることはほとんど行なわれなかった。

また分子自身が三次元な構造をもつ飽和化合物についても, 非隣接の共鳴積分を無視する近似を採用する σ 系の Hückel 法で計算する限り, 立体配置による電子構造, たとえばエタンの staggered と eclipsed の差を示すことは不可能であった。

このような方法論上の制約は, 拡張 Hückel 法¹³⁾, すべての原子価電子を考慮する半経験的 SCF 法^{14,15)} (CNDO 法, INDO 法, MINDO 法などの名で呼ばれている) の発展によって立体構造をもった分子が取り扱いの対象となり, 取り除かれることになった。

これらの方法のうち拡張 Hückel 法は, その名の示すごとく Hückel 法の手続きを $\sigma + \pi$ 電子の計算が可能になるように展開したものである。

またすべての原子価電子を考慮する半経験的 SCF 法は, 原子価電子のすべてを考慮し, 正確な全電子ハミル

トアンから求められる全電子エネルギーを極小にする手続きによって導かれる永年方程式をとり, 軌道の係数と軌道エネルギーを求める。Hückel 法との顕著な相違点は, 行列要素の評価にあたって, いくつかの原子積分を経験的またはスレーター軌道を用いて計算を行なう

図 6 拡張 Hückel 法の流れ図

表 4 拡張 Hückel 法, 半経験的 SCF 法

	拡張 Hückel 法	半 経 験 的 SCF 法
全ハミルトニアン	$H = \sum_i h_i$	$H = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(i) \right\} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$
分子軌道	$\varphi = \sum_r C_r \chi_r'$ χ_r' : 原子価軌道	$\varphi = \sum_r C_r \chi_r'$ χ_r' : 原子価軌道
永年方程式	$ h_{rs} - \epsilon S_{rs} = 0$	$ F_{rs} - \epsilon S_{rs} = 0$
行列要素	$h_{rr} = \int \chi_r' h \chi_r' d\tau = -I_r$ $h_{rs} = \int \chi_r' h \chi_s' d\tau = \frac{K}{2} S_{rs} (h_{rr} + h_{ss})$	$F_{rs} = I_{rs} + \sum_i \sum_j P_{ij} \left\{ (rs tu) - \frac{1}{2} (rt su) \right\}$ $P_{tu} = 2 \sum_i^{occ} C_i^t C_i^u$ $(rs tu) = \int \chi_r(1) \chi_s(1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_t(2) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2$
軌道エネルギー	$\epsilon_i = eV$ 単位	$\epsilon_i = H_i + \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij})$ $H_i = \int \varphi_i(1) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(1) \right\} \varphi_i(1) d\tau_1$
全電子エネルギー	$E = \sum_j \nu_j \epsilon_j$	$E = 2 \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j}^N (2J_{ij} - K_{ij} - K_{ji})$ $J_{ij} = \iint \varphi_i(1) \varphi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(2) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$ $K_{ij} = \iint \varphi_i(1) \varphi_i(2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$
全エネルギー	—	$W = E + \sum_{A>B} V_{AB}$

点, 積分評価にあたって, 結合次数 P_{rs} を定めるための出発関数の知識を必要とし, しかも最終結果がつじつまいの合うように分子軌道を求めねばならない点である。詳細は省略してこれらを表示するにとどめよう。

拡張 Hückel 法, 半経験的 SCF 法を電子計算機を用いて計算する場合のプログラムなどについては参考書¹⁾ 2) を参照していただくことにして, 流れ図だけをここにあげておく。

図 7 半経験的 SCF による計算の流れ図
(点線内は拡張 Hückel 法の手続きと同じ)

図 8 立体配置のエネルギー (拡張 Hückel 法, CNDO 法)
* [] 中の値は CNDO 法の計算値

これらの方法で計算した結果の一部を 図 8 に示しておく, たとえばエタンの staggered と eclipsed とは全電子エネルギーも異なり, 原子の Population, 原子間の Bond population も異なる。なお分子軌道法で, すべて重なり積分が考慮に入れられる場合には電子密度, 結合次数の代りに次式のような Population が求められることを付け加えておこう。

$$\text{原子軌道の Population } N_r = 2 \sum_i \sum_s C_r^i C_s^i S_{rs}$$

原子軌道間の bond Population

$$N_{rs} = 4 \sum_i \sum_s C_r^i C_s^i S_{rs} \quad [14]$$

$$\text{原子の Population } M_X = \sum_r N_r$$

$$\text{原子間の bond Population } M_{XY} = \sum_r \sum_s N_{rs}$$

このように立体配置の差が計算で説明可能となれば, これからこの孤立分子の反応の電子状態をもとにして, 立体選択性が議論可能になることは, 当然予想される。この例を二つあげておこう。

1. E_2 脱離反応 たとえば飽和化合物の塩化物は, 塩素の存在によって H と Cl 原子が脱離して, オレフィンを生じる。このとき塩基によって引き抜かれる水素原子は, 塩素原子に対してトランス位置にあるものが多く, 立体選択的な反応がおこる。図 9 にあげたのは拡張

図 9 E_2 脱離反応におけるフロンティア Population N_H^{LU}
Hückel 法で計算した水素原子における最低空分子軌道における原子軌道の部分的 Population である。

$$N_r^{LU} = 2 \sum_s C_r^{LU} C_s^{LU} S_{rs} \dots [15]$$

この Population の大きい水素原子はいずれも塩素原子に対して立体特異性を満足する位置にあることがわかり, E_2 反応の尺度として有用性が示される¹³⁾。

2. 小員環化合物の S_N2 置換反応 飽和化合物のハロゲン原子の S_N2 置換反応は次式のごとく進行する

ものと考えられる。

この遷移状態において炭素原子は sp^2 混成をとり、 R_1 , R_2 , R_3 との結合は同一平面上にあると考えられている。小員環化合物において、表5に示すような遷移状態を考え、分子面を xy 面にとって、拡張 Hückel 法を用いて計算すると、表5に示すような最低空軌道における反応中心の炭素原子 C_1 の $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ 原子軌道に対する部分的 Population がえられる。

4員環、5員環、6員環化合物では $2p_z$ 軌道のフロンティア Population が大きく、図示のように z 方向に向かって反応がおこることが示される。一方3員環化合物では $2p_y$ 軌道のフロンティア Population が大きく、 $2p_z$ は0であり、 x 方向からの試薬の攻撃がおこりやすいと

表5 小員環化合物の $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応

Cycloalkyl chloride	$N_{(c_{1s})}^{LU}$	$N_{(c_{1x})}^{LU}$	$N_{(c_{1y})}^{LU}$	$N_{(c_{1z})}^{LU}$
シクロプロピル	0	0.346	0	0
シクロブチル	-0.002	0	0.037	0.465
シクロペンチル	-0.002	0	0.021	0.435
シクロヘキシル	-0.001	0	0.006	0.508

いう奇妙な結果がえられている¹⁴⁾。実験的に三員環化合物では求核的置換がほとんどおこらず $\text{C}-\text{C}$ 結合の切断がおこるのであるが、この事実と何等かの関連性がありそうである。

以上立体配置の差が論議できる拡張 Hückel 法、あるいはすべての原子価電子を考慮した半経験的 SCF 法の計算結果からより多く反応性に関する情報がえられることが予想される。しかしながらこれらの方法で孤立分子

を計算してこれから反応性の尺度を導いて、反応性を議論することは、意外に例が少ない。今後の課題ともいえる。

2. 分子軌道の対称性の応用 Woodward-Hoffmann 則¹⁵⁾によると、ポリエンの環化および開環反応の様式は熱的反応と光化学反応によって異なり、次式のような反応形式が存在することが指摘された。

たとえば環化反応の場合に、末端炭素原子を C_1 , C_2 とし、 $-\text{C}_1 < \text{A}$, $-\text{C}_2 < \text{C}$ が同一方向、あるいは反対方向に回転することによって二種の立体配置のことになった生成物がえられる。この種類の反応はそれぞれ同旋的 (Conrotatory), 反旋的 (disrotatory) となづけられる。

しかしてこの反応はポリエン鎖の π 電子数によって表6のごとくなる。すなわちブタジエンとヘキサトリエンでは反応様式がことなることを示している。

表6 反応の立体特異性

ポリエン鎖の π 軌道数	熱 反 応	光化学反応
$4m+2$	Disrotatory	Conrotatory
$4m$	Conrotatory	Disrotatory

この理論では最初、熱反応では最高被占 π 軌道の末端炭素原子の π 原子軌道の係数の符号が図に示すように異符号のときは Conrotatory (同旋的)、同符号の時は disrotatory (反旋的) に反応がおくと説明された。また光化学反応の場合には、基底状態における最低空軌道の末端原子の符号によって定まると結論されている。

ブタジエンの π 分子軌道は軌道エネルギーの高いものから順に

$$\begin{aligned} \varphi_4 &= 0.3717\chi_1 - 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 - 0.3717\chi_4 \\ \varphi_3 &= 0.6015\chi_1 - 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 + 0.6015\chi_4 \\ \varphi_2 &= 0.6015\chi_1 + 0.3717\chi_2 - 0.3717\chi_3 - 0.6015\chi_4 \\ \varphi_1 &= 0.3717\chi_1 + 0.6015\chi_2 + 0.6015\chi_3 + 0.3717\chi_4 \end{aligned} \quad \dots [16]$$

であって、最高被占軌道である φ_2 では異符号、最低空軌

道では同符号となっており、熱反応では同旋的、光化学反応では反旋的の反応となっており表6の結論と一致する。

この簡単明快な説明はその後訂正されて、反応の前後における分子軌道の対称性が反応の過程で保存されるという基本原理に基づいて、分子軌道の相関を考え被占軌道と空軌道の交差のない場合に反応が許容されるとするのである。

なおブタジエン-シクロブテンの変換反応を例にとると、同旋的な反応の場合には分子の C_2 - C_3 結合の中点を通り、分子面内にある軸のまわりの 180° の回転 (C_2)、反旋的な場合には分子面に垂直で、 C_2 - C_3 軸の中点を通る面の鏡映 (σ_v) の対称操作に対して、反応の経過中、分子の対称性が保たれるので、これに応じて分子軌道の対称性も保たれると考えるのである。

この考え方にもとづいて分子軌道の相関図をかいてみると次図のごとくなる。

図 10 シクロブテン-ブタジエン変換反応の軌道相関

この分子軌道の相関図は反応前後の分子軌道のうち、出来るだけ、対称性が同じで、さらにエネルギーの近いものを連結したものであり基底状態では同旋的の反応が起こりやすいことを示している。

結局 Woodward-Hoffmann 理論では分子軌道の対称性と、反応過程での軌道エネルギーの変化が反応の難易を論じる尺度として選ばれており、従来の尺度とは異なった新しい概念が導入されたと言える。

3. 反応過程における HOMO-LUMO 相互作用 共役化合物の置換反応、オレフィンの付加重合反応における π 共役安定化エネルギーの尺度は、試薬と反応物質との相互作用を摂動論的に考慮したものであり、その安定化に際して主役を果すのは、試薬と反応物質の HOMO-LUMO 相互作用であったといえよう。

この場合には π 分子軌道と π 分子軌道 (または擬 π 軌道) との相互作用であるが、この相互作用は σ - σ 、 σ - π 、 π - π 軌道間の相互作用に一般化しうるものである。

この相互作用による安定化エネルギーの表式は Klopman¹⁶⁾、Salem¹⁷⁾、Fukui ら¹⁸⁾ によって与えられており、HOMO-LUMO 相互作用の重要性が指摘されている。また Pearson¹⁹⁾ は定性的な考察として反応がおこるためには、次の三つの条件が必要であることを結論している。

(1) 反応がおこるためには HOMO-LUMO 間の相互作用にもとづく電荷移動がおこらねばならない。

(2) この相互作用がおこりうるためには、二つ軌道の対称性が相互作用時の立体配置において同じで、正の重なりが必要である。

(3) HOMO と LUMO との軌道エネルギーが近いことが必要である。

この理論は HOMO-LUMO 相互作用に対称性の考えをあらわに持ちこんだ定性的理論であり

などの結論が導かれている。

4. ポテンシャル曲線と反応性 $H_2 + H \longrightarrow H_A \cdots H_B \cdots H_C \longrightarrow H + H_2$ の反応における系のエネルギーを三つの原子間距離 r_{AB} , r_{BC} , r_{AC} の変化に対して、計算し、反応の活性化エネルギーを求め、反応がどのような相互配置をとりながら進行して行くかを論じる手法は昔から存在し、いろいろの方法でポテンシャル曲面が求められた。

拡張 Hückel 法や、近似をすすめた半経験的 SCF 法によって、全電子エネルギー、または全エネルギーが計算され、これからポテンシャル局面が求められ、反応経路の議論が可能になる。

たとえば Hoffmann らは²⁰⁾ プロトンのエチレンへの付加反応に関して、拡張 Hückel 法の計算にもとづいて

(1) H^+ は $C=C$ 結合の二等分線上を分子面に垂直方向から近づきやすく、エチレン面からの距離 $1.2\text{\AA}$ で極小となる。

(2) 対称的なプロトン化エチレンはエチルカルボニウムイオン $CH_3CH_2^+$ に比べると 2.0 kcal 不安定である。

との結論を導いている。

また Hoffmann は²¹⁾ 次式で示すフェニル基の転換反応

において、フェニル基の分子面が遷移状態において $C\equiv N$

結合と直交する場合と、並行になる場合において、 $C\equiv N$ の中点とフェニル基の炭素原子との距離を r_1 (図 12 参照) とし、 r_1 と y の負の方向の軸とのなす角を θ として、種々の θ に対してエネルギー極小を与える r_1

図 11 イソニトリル-ニトリル変換反応の中間体

図 12 イソニトリルとニトリル変換反応

図 13 メチレンの付加反応 Least Motion と Non Least Motion

を求む (図 12) この遷移状態について考察した結果、常に π 型中間体の方が σ 型中間体よりエネルギー的に安定であり、かつ π 型中間体を経るときの活性化エネルギーは 31 kcal/mol, σ 型中間体を経るときには 39 kcal/mol であることを明らかにしている。

またメチレン同志の付加反応が図 13 に示すような同一平面上の Least Motion で近づくのはエネルギー的に不都合で、図 13 に示したように遠距離では●印で示したように炭素原子を下にして垂直上方から近づく、non Least Motion がエネルギー的にもっとも可能性が大きいことを示している。

この方向の計算は現在までどちらかといえば拡張 Huckel 法によるものの方が多いが、当然今後より近似をすすめた計算が増加するものと考えられる。この方法の特色は単純化したエネルギー曲面 (自由度を適当に制限した) で、系のエネルギー変化から反応経路の立体特異性を明らかにするものであって実験的な方法では明らかにすることが困難な試薬の接近方向を明らかにしうるものとして注目されよう。

VI. その他の反応性の尺度

従来の有機反応性の理論から、その後の分子軌道法の発展を背景とする新しい反応性の理論を紹介してきた、そのうちわけは分子軌道の対称性というような全く新しい概念を導入した理論もあれば、近似を進めた分子軌道法の展開によって、新しく得られた知見に上のせした理論もあるといえる。

それだけに上述したように、反応性という概念も内容が広がったといつてよい。若干特殊でもあるので、いままでに紹介しなかった、新しい反応性の尺度をあげておきたい。

その中に通常 Contour map (等高線図) とよばれる電子分布の等高線図がある。

福井らは²³⁾このエチレンに対する HCl の付加反応をエチレンの HOMO, HCl の LUMO の Contour map を用いてその反応を議論している。

また開殻系については [13] 式に定義したスピン密度、およびその Contour map を用いて $O(^3P)$ と $O(^1D)$ 原子の H_2 分子の反応を論じており、次式で示すように $O(^3P)$ は引き抜き反応、 $O(^1D)$ は挿入と引き抜き反応の両方が可能であることを示している²³⁾。

また Schuster ら²⁴⁾は原子軌道におけるスピン密度を

用いて、 β , r -不飽和ケトンが三重項励起状態、一重項励起状態と異なった反応がおこりうることを説明している。また Pople ら²⁾によっておこなわれている中間体の分子構造の計算結果も新しい反応性の尺度といえよう。

なおここでは基底状態における反応を中心として取り扱い、励起状態における反応については省略した。基底状態の計算から得られた空軌道 (Virtual Orbital) の知識を、そのまま応用して励起状態の反応性を論じる方法も行なわれているが果してこの Virtual Orbital がどれほど信頼するに足るものであるかについては検討の余地が残されており²⁵⁾、励起状態の反応性は光有機化学反応においては重要な問題ではあるが、未解決の部分もかなり残されている。

む す び

合成と反応性と題して、各種の反応性の尺度を紹介した。この反応性に関する知見がどのように合成に役立つかについては、ここでは議論しなかったし、このような議論は筆者のよくするところではないことも事実である。

ただいえることは分子軌道法の計算法が急激な発展をなしとげ、かつ電子計算機の活用によって、複雑な分子の計算が可能になり計算に何ヶ月も要した過去に比べると、はるかに簡単に数多い、新しい情報がえられるようになった。

これらの情報の中には実験的に到底得られないようなものも含まれており、しかもそれがすべて現段階において利用されているとはいいいくいのである。

このような情報こそ、合成に関与されている化学者の発掘の手をまちわびているのではなからうか。

文 献

- 1) 菊池修, 分子軌道法, 電子計算機によるその活用 講談社 (1971)
- 2) J.A. Pople, D.L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory" Mc Graw-Hill (1970)
- 3) 米沢, 大崎編, 化学と電子計算機, 南江堂 (1968)
- 4) C.A. Coulson, H.C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. A* **192** 16 (1947)
- 5) R.D. Brown, *Quart. Rev.* **6** 63 (1965)
- 6) G.W. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 900 (1940)
- 7) K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20** 722 (1952); K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **22** 1433 (1954)
- 8) K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27** 423 (1954)
- 9) T. Yonezawa, K. Hayashi, C. Nagata, S. Okamura, K. Fukui, *J. Polymer Sci.* **14** 312 (1954)
- 10) C. Sandorfy, *Canadian J. Chem.* **33** 1337 (1955)
- 11) K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33** 1197 (1960); **34** 442 (1961)
- 12) K. Fukui, H. Kato, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1475 (1962)
- 13) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39** 1397 (1963)
- 14) J.A. Pople, D.P. Santory, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43** S 129 (1965); J.A. Pople, G. Segal, *J. Chem. Phys.* **45** 126 (1965)
- 15) T. Yonezawa, K. Yamaguchi, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 36 (1967), H. Kato, H. Konishi, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1017, 2716 (1968)
- 13) K. Fukui, H. Fujimoto, *Tetrahedron Letters* **1965** 4303
- 14) T. Yonezawa, K. Shimizu, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1302 (1967)
- 15) R.B. Woodward, R. Hoffmann, "The Conservation of Orbital Symmetry" Verlag Chemie, Academic Press (1970)
- 16) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 223 (1968)
- 17) L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 543, 553 (1968)
- 18) K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41** 1989 (1968)
- 19) R.G. Pearson, *Chem. Eng. News* **1970** 66
- 20) R. Hoffmann, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **40** 2047 (1964)
- 21) G.W. Van Dine, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 3227 (1968)
- 22) R. Hoffmann, R. Gleiter, B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 1460 (1970)
- 22) K. Fukui, "The Interaction of Particular Orbitals in Chemical Reactions" XXIII rd IUPAC **1** 65 (1971)
- 23) R.F.W. Bader, R.A. Gangi, *J. Chem. Phys.* **93** 1831 (1971)
- 24) D.I. Schuster, G.R. Underwood, T.P. Knudsen, *J. Am. Chem. Soc.* **93** 4305 (1971)
- 25) 米沢貞次郎, 有機光化学 化学の領域増刊 93 号 10ページ (1970)

(一連番号ではありません。)