過酸化物の分子軌道とO-O開裂反応

菊 池 修*

Molecular Orbitals and O-O Cleavage of Peroxides.

Osamu KIKUCHI*

The reaction mechanisms of the O-O cleavage of organic peroxides, hydrogen peroxide, hydroperoxides, dialkyl peroxides, peracids, peroxyesters, and diacyl peroxides, have been explained on the basis of their HOMO and LUMO and on the basis of the potential surfaces along the reaction paths.

The discussion covers the electronic structure and conformation of the peroxides, the characteristics of HOMO and LUMO of the peroxides, the reaction with nucleophiles and with electrophiles, homolytic decomposition process, radical-induced decomposition, and the electronic structure of the radicals produced from the O-O cleavage.

化学反応性および反応経路を理解する上で、分子軌道(MO)法は極めて有用であり、MO法によって多くの有機反応が解明されている¹⁻³⁾。過酸化物の反応に対するMO法的研究例はあまり多くないが、実験的報告はぼう大な数にのぼる⁴⁻⁶⁾。本稿では、過酸化物の反応の理解に必要な電子状態とMOの型についてまず記述し、その後種々の過酸化物の反応性と反応経路がMO法によってどのように取り扱われてきたかを具体的に記述する。また筆者の意見も述べていく。過酸化物の反応においては、O-O結合の開裂が重要なステップになっているものが多く、ここでもO-O結合の開裂反応に焦点をおくことにする。

1. 過酸化物の電子状態と構造

過酸化物

の電子状態を定性的に理解するためには、まず酸素分子の基底電子状態(三重項)から出発し、O₂分子の二個の不对電子にラジカルX・, Y・が結合したものが過酸化物であると考えるとよい。O₂分子の基底状態における電子配置は、

である。σ_xはO-O結合軸方向の二つの2p_x原子軌道

(AO)からつくられている結合性σMOであり、π_y, π_zはO-O間結合性πMOである。σ_x^{*}, π_y^{*}, π_z^{*}はそれぞれこれらの反結合性MOである。MOの右上の数字は各MOの電子占有数である。π_y, π_z, π_y^{*}, π_z^{*}における電子の占有の様子を描いたものが1a, 1bである。これを共鳴として2のようにも描くし、また便宜的に3のように略記されることもある。

O₂(³Σ)分子にラジカルX・が結合したXOO・の電子状態は2から容易に推定できる。O₂の二つの不对電子は互いに垂直なMOを占めているので、XOO・の不对電子は4のようにXOO平面と垂直な軌道を占めていることになる。さらにもう一つのラジカルY・がこの残った不对電子と結合したものがX-O-O-Yであるので、

*筑波大学化学系()

*Department of Chemistry, The University of Tsukuba ()

過酸化物の構造は, OOX, OOO 結合角が 90° , OOX と OOO による二面体角 (以後二面体角はこの角度を意味することにする) が 90° に近い値をもつことと予測できる。実際の過酸化物は 5 に近い構造をもつものが多い。

1.1. 過酸化水素 最も単純な分子構造をもつ H—OOH に関しては多くの MO 計算が行なわれている。H—OOH は *skew* 型と *trans* 型とのエネルギー差が非常に小さい (1.1 kcal/mol)⁷⁾ ため, 多くの Semi-empirical 計算⁸⁾, *ab initio* 計算⁹⁻¹¹⁾ が *trans* 型が最安定であるとの結果を出しており, 一時は *trans* 型が最安定ではないかとさえ考えられた。Veillard¹²⁾ は注意深い *ab initio* 計算を行ない, *skew* 型が *trans* 型より安定であることを示し, 二面体角は $115 \sim 120^\circ$ という結果を得た (実験値 111° ⁷⁾, 120° ¹³⁾)。

HOOH は *skew* 型が *trans* 型よりも安定であることを, 電子状態に基づいて説明することが試みられている。

England と Gordon¹⁴⁾ によると, 二つの H 原子間の反発が *cis* 体を不安定にし, O—O 間の反発が *trans* 体を不安定にしている。Veillard¹²⁾ によると, *trans* 体や *cis* 体にはみられない, O—H 結合と隣りの O 原子の孤立電子対との間の超共役的相互作用が *skew* 体にあるため, *skew* 体が安定となる。いずれにしても, *trans* 体に対する回転障壁は非常に小さく, その“原因”を結論することはむずかしい。

1.2. 過酸化アルキル ヒドロ過酸化物 (ROOH) と過酸化ジアルキル (ROOR') に対する計算は Extended Hückel MO (EHMO) 法¹⁵⁻¹⁷⁾, CNDO 法¹⁸⁾, I—NDO 法¹⁹⁾, MINDO/2 法²⁰⁾ によって行なわれているが, 分子構造全体または二面体角を固定して計算したものが多く, MINDO/2 による CH_3OOCH_3 計算では, 二面体角として 96.5° が得られている²⁰⁾。ヒドロ過酸化物では, 二つの O 原子の性質が異なる。すなわち O_β 原子の電子密度は O_α のものより大である¹⁵⁾。

1.3. 過酸, 過酸エステル 過酸とそのエステルの電子状態は EHMO 法によって米沢ら²¹⁾ によって最初に研究された。計算は実験値の分子構造を使用して行なわれ

たが, 過酸は *cis* 体が最安定であり, これはカルボニル酸素原子と $\text{O}_\beta\text{—H}$ の水素原子との分子内水素結合が原因であること, 過酸化エステルは 6a が 6b よりも安定

であること, 過酸および過酸エステルの O_β 原子が O_α 原子に比べて, より陰性 (電子密度大) であること, などが示された。

過酸に対して最近 MINDO/3, *ab initio* 計算が行なわれている²²⁾。*ab initio* 計算でも, 水素結合を含む *cis* 型構造をとっていることが示された。二種類の O 原子上の電子密度分布は米沢らの結果と同傾向である。

1.4. 過酸化ジアシル 過酸化ジアシルの電子状態とコンフォメーションの計算報告は少ない^{23, 24)}。菊池ら²⁴⁾ は過酸化ジアセチル (APO), 過酸化ベンゾイル (BPO) を MINDO/3 法で取り扱った。得られた APO の最安定構造は 7 である。BPO については O—O 原子間

距離と二面体角のみが最適化されたが, 7 の APO と同じ値が得られている。BPO の O—O 結合にのまわりの回転障壁は, *cis* 体に対して 40 kcal/mol であるのに対し, *trans* 体に対しては非常に小さい (1 kcal/mol)。*skew* 型が安定であるのは, O 原子の孤立電子対が, 隣接する $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ の π 電子と共役する効果が関係している。

2. 過酸化物の MO

過酸化物は求核試薬やラジカルとの反応によって O—O 結合の開裂が起る。この様子は過酸化物と他の試薬との相互作用の解析により理解できる。二分子間の相互作用は, Coulomb exchange, delocalization, polarization の 4 つの相互作用に分割できる²⁵⁾。この中で結合の開裂, 生成に最も重要な役割を果たすのは delocalization である²⁶⁾。これは一方の分子の電子が他方の分子の空軌道に流れる効果であり, 図 1 の i と l または j と k

Fig. 1 Orbital interaction between closed-shell molecules.

の MO 間のエネルギー差が小さい程 delocalization は大きくなる。したがって二分子間の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) との相互作用が反応で最大の役割を果たす例が多い¹⁾。また, delocalization は二分子の MO 間の重なりが大きい程大きくなるので, HOMO, LUMO の軌道の型を理解することが反応機構の解析に必要である。

過酸化物の MO はいくつかの報文に掲載されているが^{17, 27)}, 各過酸化物の MO の比較を容易にするため, 本稿ではすべて INDO 法によって計算し, 特定の平面上に投影したものを図 2 に示す。図 2 の説明は表 1 に記しており, 座標軸の定義は 8 のようにした。xy 平面上の MO

は z 軸方向から見たもの, yz 平面上の MO は -x 軸方向から見たものである。後に述べるが, 過酸化物の電荷分布が反応点を左右する反応もある。INDO 法で計算した電荷分布を図 3 に示す。また, 過酸化物の LUMO の

Table 1 Explanation of MO maps.

Peroxides	MO	Projected plane
a) HOOH	HOMO	xy
b) HOOH	HOMO	yz
c) HOOH	LUMO	xy
d) HCOOOH	HOMO(σ)	xy
e) HCOOOH	HOMO(π)	xy* ¹
f) HCOOOH	LUMO	xy
g) CH ₃ OOH	LUMO	xy
h) HCOOOCH ₃	LUMO	xy
i) HCOOOOCH	HO-IMO	yz
j) HCOOOOCH	HOMO	yz
k) HCOOOOCH	LUMO	xy

*1 The plane which is parallel to the xy plane and has the z coordinate of 0.5 Å.

Fig. 3 Net-charge distribution of peroxides. INDO calculation.

Fig.2 Orbital contour maps of peroxides. Solid and dotted lines indicate positive and negative MO-signs, respectively. The values in maps are in unit of $A^{-3/2}$.

Table 2 Orbital energy and LCAO coefficients of the LUMO calculated using the INDO method.

Peroxides	Orbital energy	LCAO coefficients*1	
		$2p_x(O_\alpha)$	$2p_x(O_\beta)$
HOOH	5.280 eV	0.6595	0.6595
CH ₃ OOH	5.184	0.6133	0.6365
HC(=O)OOH	4.184	0.4713	0.5211
HC(=O)OOCH ₃	4.410	0.4450	0.5535
HC(=O)OOC(=O)H	3.234	0.4903	0.4903

*1 The x axis is parallel to the peroxy O-O bond.

性質を表2にまとめておく。

2.1. HOOH 5に示されている2つの孤立電子対AOの一次結合でつくられるMOが9a, 9bである。9bがHOMOとなるが, 9a MOとのエネルギー差は非常に小さい。9bを図示したのが図2-a, bであるが, O-H間, O-O間には結合性の性質がある。

2.2. HC(=O)OOH, HC(=O)OOCH₃ HC(=O)OOHは平面構造をもつ。孤立電子対MOと π MOが接近した準位にあり, INDO計算では前者(図2-d)がHOMOとなる。一方MINDO/3, ab initio計算²¹⁾では, π MO(図2-e)がHOMOとなる。INDO法では π MO準位が低くなる傾向にあるので, π 軌道がHOMOである, というのが正しいと思われる。

過酸化エステルは skew 型構造であり, HOMOは図2-dと類似した σ 軌道である。

2.3. HC(=O)OOC(=O)H 5の二つの孤立電子対AOとカルボニル酸素の二つの孤立電子対AOとからできる4つのMOのうちの 하나가HOMOとなるが, 他の一つのMOがHOMOと接近した準位にある。この二つのMOは共にカルボニル酸素上に大きい密度をもつが, O-O原子付近の様子だけを描いてみると10のようになる。これは9と類似している。HOMO 10bと10aは図2-i, jである。

2.4. LUMO 図2で最も注目すべき点は, LUMOのO-O付近の様子である。X-O-O-YのLUMOはすべて二つのO原子の $2p_x$ AOからできたO-O間反結合性 $2p_\sigma^*$ MOである。これらのLUMOはO-O間での強い反結合性の性質とともに, O-O軸延長方向にもつ大きい密度が特徴である。CH₃OOH, HC(=O)OOH, HC(=O)OOC(=O)HのLUMOでは, C-O原子間で結合性, C-H結合間で反結合性である。

3. 過酸化物の反応

3.1. 求核試薬との反応 図2からわかるように, 過酸化物のLUMOはO-O間で強い反結合性のMOである。したがって求核試薬からLUMOへの電子の流れはO-O結合を弱めて切断する。リン, イオウ化合物との反応がこれにあたる。

図3に示したように, ROOHの O_β 原子の電子密度は O_α のものより大きい。したがって電子密度にもとづいて考えると, 求核試薬は O_β 原子に接近しにくいことになる。しかし, O-O結合開裂反応では求核試薬からR-OOHのLUMO, つまりO-O間の反結合性MOへの電子の流れが重要であり, LUMOの型が反応点を支配する。図2-gではわかりにくい, CH₃OOHの $\sigma^*(O-O)$ MOには, $2p_x(O_\beta)$ AOの寄与が $2p_x(O_\alpha)$ AOよりも大きくなっていて, O_β 原子が攻撃されやすいことを示している(表2参照)。過酸化エステルのINDO計算²⁸⁾では, O_β の電子密度, LUMOの係数共に O_β 原子が求核試薬に攻撃されてO-O結合が開裂することを示している。(1)~(3)の反応では, 求核試薬の孤立電子対と過酸化物のLUMOとの重なりが大きくなる方向から試薬が接近すると予測できるので, 相互作用は11のようになるであろう。

過酸化ジアシルは窒素化合物とも反応してO-O結合が切れる。

一方過酸化ジアルキルは窒素化合物による(4)の反応を起こしにくい。これは過酸化ジアルキルのO-O反結合性MOが過酸化ジアルキルのLUMOよりも高い準位にあるため、 R_3N からの電子受け取りが困難になるためと考えられる。

CH_3OH , $\text{HC}(=\text{O})\text{OOCH}_3$ のLUMOはC-H間が反結合性である。したがって求核試薬からLUMOへの電子の流れによりH-C結合が切れることも考えられる。 CH_3OOR が NR_3 , $\text{OH}^\ominus$ などと反応してカルボニル化合物が生成する反応、過蟻酸エステルがアルコールと CO_2 などを与える反応がこれにあたる。

実際に塩基が HCOOOR のH原子に接近することによって、H-C結合が弱まることが米沢ら²¹⁾の計算で示されている。

過安息香酸tブチルが PPh_3 と反応すると(2)のようにホスフィンオキシドを与えるが、求核試薬でも $\text{OH}^\ominus$ のようなhard塩基²⁹⁾と反応するときには過酸酸素とは反応せず加水分解反応となる。

PPh_3 のようなsoft塩基とよばれる求核試薬の孤立電子対の軌道準位は、図4aにみられるように、過酸化物O

Fig. 4 HOMO-LUMO energy gaps for (a) soft base-peroxide and (b) hard base-peroxide systems.

-O σ^* MOと接近しており、電子のdelocalizationが起こり遷移状態を安定化させる。一方 $\text{OH}^\ominus$ のように孤立電子対軌道が低い準位にある求核試薬は、過酸化物の σ^* MO準位とのエネルギー差が大きく(図4-b)、この安定化が小さい。したがってdelocalizationよりもCoulomb相互作用によって反応位置が支配される傾向となる。delocalizationが反応位置を決める反応をorbital control反応とよび、電子分布が反応位置を決める反応をcharge control反応とよぶ²⁹⁾。過酸化エステルのカルボニル炭素は大きい正電荷をもっていて、これと $\text{OH}^\ominus$ の負電荷によって(7)の反応が進む。

ROOH , $\text{RC}(=\text{O})\text{OOH}$, $\text{RC}(=\text{O})\text{OOR}'$ の反応性は米沢ら^{15, 21)}によって研究された。彼らはEHMO法によって計算した結合次数を解析して(1), (2), (5), (6)の反応を説明し、11型の相互作用を提案した。大久保ら¹⁶⁻¹⁸⁾も同じ手法により ROOH , ROOR' , RCOOH , RCOOOH の反応性を調べ、 ROOR はアルキル基が大きくなるにつれてO-O開裂の反応性が減少すること、 ROOH は ROOR よりも反応性が高いことを示した。また金属イオンによるO-O結合開裂反応(8)の反応性は $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Fe(II)}$ の順序であり、それは金属イオンから ROOH のLUMOへの電子の流れ易さに関係することを示した。

3.2. 過酸によるオレフィンのエポキシ化反応 この反応はオレフィンの C_2 原子の π 電子密度が大きいことから(9)のように書くことができ、オレフィンによ

る O_β 原子への求核反応とみることができる。米沢ら²¹⁾はこの反応についても考察しており、12のような相互作用

用によって O—O 結合が弱まることを示した。オレフィン上の電子供給基はこの反応を速くするので^{30a)}, オレフィンの π MO と過酸の LUMO との相互作用が重要な役割を果たしていることがわかる。一方, この反応は無極性溶媒で進行すること, 付加は立体選択的に起ること, などから考えると, 反応は 13 のように一段階に進むと考える方が妥当と思われる^{30a)}。過酸の HOMO が π -MO であり, O_β 原子上に大きい密度をもっていること, LUMO が O_α - O_β 軸延長上に高い密度をもっていること (図 3-e, f) から, 13 の機構は 14 のような HOMO- π^* , LUMO- π 相互作用で進むものと予測される。

最近報告された *ab initio* 計算によると^{30b)}, オレフィンの C—C 結合が過酸の分子平面に垂直で, 過酸酸素がオレフィンの二つの炭素原子と非対称な相互作用をもつ配向 14 が遷移状態に有利であることが示されている。また, 14 の相互作用で, 酸素原子との相互作用の弱い炭素原子の電子密度は, もとのオレフィンの電子密度とほとんど同じであることも示されている^{30b)}。

3.3. 求電子試薬との反応 HOOH, ROOH の HOMO は O—H 間および O—O 間で弱いけれども結合性の性質をもっている。したがって HOMO から求核試薬への電子の delocalization が O—H, O—O 結合を弱めることが期待される。HOOH のアルカリ性溶液での求電子試薬との反応

ROOH から ROOR を製造する過程

などが O—H 結合の切れる例であり, $\text{R}^\oplus$ は O—O 軸に

垂直な方向から接近するであろう。酸による ROOH の分解反応では $\text{H}^\oplus$ が O_β 原子に付加して O—O 結合の切断が起きている。

3.4. ラジカル分解 熱による O—O 結合の均一分解

は O—O 間の結合のつよさと密接な関係があり, EHMO 法で求めた過酸化アルキル, 過酸エステルの O—O 間の結合次数と, それらの O—O 分解エネルギーとよい相関関係が得られている¹⁶⁾。

Fig. 5 Potential curves for the singlet states of HOOH³¹⁾.

HOOH の分解に対するポテンシャル曲線が Eveleth によって計算された³¹⁾。図 5 は CNDO/2-CI 法で得た一重項状態の O—O 開裂に伴うエネルギー変化である。三重項状態に対しても類似したポテンシャル曲線が得られている。図 5 からわかるように, HOOH の 4 つの一重項状態が OH ラジカルの基底状態と相関関係をもっている。図 5 には示していないが 4 つの励起三重項状態も O—O 開裂で OH ラジカルの基底状態に到る。励起状態のポテンシャル曲線はいずれも repulsive になっており,

HOOH の分解で生成する OH ラジカルは、熱分解、光分解によらず基底状態の OH ラジカルであることがわかる。

過酸化ベンゾイル(BPO)はフェニル基上につく置換基の性質によって O-O ラジカル開裂の速度が変化する。電子供与基は反応を促進し、電子吸引基は反応を遅くする。フェニル基上の電子供与基によって過酸素素間の電子密度が増し、静電的反発が増加して分解が促進される、というのが Swain の説であり³²⁾、カルボニル酸素上の電子密度が増加して、その静電的反発が分解を促進する、というのが井本の説である³³⁾、表 3 に種々の置換基を

Table 3 Electron densities on the COO group of substituted BPO.

R ₁	R ₂	Atomic electron density ²⁾					
		O1	O5	C2	C6	O3	O7
OCH ₃	OCH ₃	6.270	6.270	3.207	3.207	6.570	6.570
OCH ₃	H	6.269	6.267	3.206	3.215	6.570	6.565
CH ₃	CH ₃	6.267	6.267	3.215	3.215	6.564	6.564
CH ₃	H	6.267	6.266	3.215	3.215	6.564	6.564
H	H	6.268	6.268	3.215	3.215	6.562	6.562
CN	H	6.266	6.266	3.217	3.217	6.559	6.561
CN	CN	6.266	6.266	3.217	3.217	6.558	6.558
NO ₂	H	6.267	6.264	3.221	3.216	6.548	6.558
NO ₂	NO ₂	6.263	6.263	3.219	3.219	6.547	6.547
OCH ₃	NO ₂	6.267	6.267	3.208	3.221	6.565	6.549

もつ BPO に対する MINDO/3 計算の結果²⁴⁾ があげてあるが、表 3 の電子密度は Swain, 井本の両説をとともに反映している。しかし図 6 に示した BPO と過酸化ジ

Fig. 6 Electron density on the COO group of APO and BPO²⁴⁾.

セチル (APO) の電子密度を比較してみると、過酸素素、カルボニル酸素の電子密度がともに O-O 分解反応の速

Fig. 7 Variations in energy and di-radical character of APO along the O-O cleavage²⁴⁾.

い APO の方が BPO よりも小さく、過酸素素原子間の静電的反発、カルボニル酸素間の静電的反発、ともに APO は BPO よりも小さい。したがって単に電荷の反発の大きさが O-O 開裂の速さを支配しているのではないことがわかる。

ROOR' は O-O 原子間距離が増すにつれて、RO・+・OR' という状態が増えてくる。APO について、O-O 開裂にともなうエネルギー変化と、2CH₃COO・としての性質の変化(%で示してある)を示したのが図 7 である。O-O 間の距離が 2.25 Å では、APO には 50 % だけビラジカル (CH₃COO・+CH₃COO・) の性質があることを示している。

3.5. 誘発分解 過酸化ジフォルミル (FPO) のメチルラジカルによる誘発分解機構が MINDO/3 法で計算されている³⁴⁾。開裂する O-O 原子間距離と、CH₃ラジカルの C 原子と攻撃を受ける O 原子との距離に対して図示したポテンシャル曲線が図 8 である。O-O 結合があまり伸びていないところに遷移状態がある。遷移状態 T における FPO-CH₃ 系の電子分布、不對電子分布を調べた結果、遷移状態には三つの構造が 15 ≫ 16 > 17 の順序で寄与していくことが明らかにされた。

Fig. 8 Energy contours for the FPO-CH₃ system. The zero of energy (kcal/mol) is that of (FPO + CH) at infinite distance.

閉殻電子構造をもつ分子とラジカルのMO間相互作用は図9で示されるように、閉殻分子のHOMOからラジ

Fig. 9 MO interaction between a closed-shell molecule and a radical.

カルの不対電子軌道 (SOMO) への電子移動, SOMOから閉殻分子のLUMOへの電子移動がともに重要になる。FPO-CH₃系遷移状態の波動関数が、孤立したFPOとCH₃のMOを使って表わす Configuration Analysisによって解析され、(表4)、このことが確かめられた³⁴⁾。BPOの誘発分解は、フェニル基に電子吸引基がつくと促進される³⁵⁾。これは、フェニル基上の電子吸引基がO-O間のσ*MOのMOエネルギーを低下さ

Table 4 Configuration analysis of the wavefunction of the FPO-CH₃ system for the transition state

Character of configurations ^{a)}	Weight
ground	0.4798
<i>i</i> → <i>m</i>	0.0824
<i>j</i> → <i>m</i>	0.0087
<i>m</i> → <i>k</i>	0.1489
<i>m</i> → <i>l</i>	0.1489
<i>i</i> → <i>k</i>	0.0467
<i>j</i> → <i>l</i>	0.0041
<i>i</i> → <i>l</i>	0.0430
<i>j</i> → <i>k</i>	0.0115
Total	0.9739

a) *i* denotes the 17 occupied MO of FPO, *j* the 3 occupied MO of CH₃, *k* the 9 unoccupied MO of FPO, *l* the 3 unoccupied MO of CH₃, and *m* the singly-occupied MO of CH₃. Thus, *m* → *k*, for example, indicates all the configurations which correspond to charge-transfer configurations from the SOMO of CH₃ to the unoccupied MO of FPO.

せ、図9における *m* → *k* 型の CT 性を増大させるためと考えられるが³⁶⁾、置換 BPO と CH₃ 系の遷移状態における CT 性、置換 BPO の MO エネルギー (表5) はこの考えを支持しており、BPO の誘発分解における置換基効果が理解できる。

Table 5 Orbital energies of the LUMO and the CT character of the transition state for *p*-, *p'*-di-substituted BPO

Substituents		ε(LUMO) ^{a)}	CT character of the transition state	
<i>p</i> -	<i>p'</i> -		<i>m</i> → <i>k</i> ^{b)}	<i>m</i> → σ* ^{c)}
OCH ₃	OCH ₃	1.154 eV	10.2 %	7.0 %
CH ₃	CH ₃	1.060	—	—
H	H	1.002	10.5	7.1
CN	CN	0.858	—	—
NO ₂	NO ₂	0.250	11.7	7.9

a) Orbital energies calculated for the equilibrium geometries predicted by MINDO/3.

b) All the configurations corresponding to the CT configurations from the SOMO of CH₃ to the unoccupied MO of BPO.

c) All the configurations corresponding to the CT configurations from the SOMO of CH₃ to the unoccupied MO of BPO, which have the antibonding character of the peroxy O-O σ bond.

3.6. アシルオキシラジカルの基底状態 (13)

の反応で生成するラジカルのうち、アルコキシラジカルの電子状態は、過酸化物の O-O 結合が分解して σ 結合の電子が一つ O 原子にラジカルとして残った、と考えれば容易に理解できる。アシルオキシラジカルの基底電子状態は単純には結論できない。それは O-O 結合の分解で不対電子がそのまま残った σ 型ラジカル **18** と、不対電子が π MO を占める π 型ラジカル **20** のエネルギー差

が小さいため、いずれが基底状態であるか問題となる。また、二つの C-O 結合が同等である C_{2v} 型の構造をもつのか、あるいは C_s 型構造をもつのかも問題となる。NDDO 計算³⁷⁾, ab initio 計算³⁸⁾, ESR スペクトルの g 値の解析³⁹⁾ は C_s 型 σ ラジカルを基底状態と予測しているが、INDO 計算^{40,41)} は C_{2v} 型 π ラジカルを基底状態と予測している。MINDO/3 計算²⁴⁾ は C_{2v} 型 σ ラジカルが最安定としている。過酸化ジアシルの熱および光分解反応および炭酸過程を理解するために、アシルオキシラジカルの電子状態を明らかにすることが不可欠であるが、この基底電子状態については結論が出ていない。

本稿の作成にあたり、筑波大化学系、徳丸克己教授、藤森憲博士に有益な助言をいただいた。ここに感謝の意を表します。

(昭和 54 年 4 月 3 日受理)

文 献

- 1) 福井謙一, 化学反応の軌道理論, (1976) 丸善
- 2) G. Klopman, (ed.), "Chemical Reactivity and Reaction Paths", (1974) Wiley Interscience Publications, New York,
- 3) H.E. Simmons, J.F. Bunnett (ed.), "Orbital Symmetry Papers", (1974) American Chemical Society, Washington, D.C.
- 4) D. Swern (ed.), "Organic Peroxides", (1971) Wiley-Interscience, New York
- 5) T. Koenig, "Free Radicals I", ed. by J.K. Kochi, p. 113 (1973) John Wiley & Sons, New York
- 6) 小方芳郎, 有機過酸化物の化学, (1973) 南江堂
- 7) R.H. Hunt, R.A. Leacock, C.W. Peters, K.T. Hecht, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1931 (1965)
- 8) H. Yamabe, H. Kato, T. Yonezawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 22 (1971)
- 9) W.H. Fink, L.C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2261, 2276 (1967)
- 10) L. Pederson, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3941 (1967)
- 11) W.E. Palke, R.M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3948 (1967)
- 12) A. Veillard, *Theoret. Chim. Acta*, **18**, 21 (1970)
- 13) W.C. Oelfke, W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5336 (1969)
- 14) W. England, M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4818 (1972)
- 15) 米沢, 山本, 加藤, 福井, 日化誌, **87**, 26 (1966)
- 16) K. Ohkubo, M. Okada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2869 (1971)
- 17) K. Ohkubo, T. Ninomiya, H. Kanada, *Tetrahedron*, **28**, 2969 (1972)
- 18) 大久保, 北川, 日化誌, 2147 (1973)
- 19) A.A. Turovskii, R.V. Kucher, N.A. Turovskii, V.V. Lobanov, *Teor. Eksp. Khim.*, **12**, 606 (1976)
- 20) K. Ohkubo, T. Fujita, H. Sato, *J. Mol. Struct.*, **36**, 101 (1977)
- 21) T. Yonezawa, H. Kato, O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 307 (1967)
- 22) L.M. Hjemeland, G. Loew, *Tetrahedron*, **33**, 1029 (1977)
- 23) 酒井, 大岩, 井本, 第 17 回有機ラジカル反応討論会要旨集 (II), p. 51 (1976)
- 24) O. Kikuchi, A. Hiya, H. Yoshida, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 11 (1978)
- 25) K. Fukui, H. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1989 (1968)
- 26) H. Fujimoto, S. Yamabe, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2936 (1971)
- 27) K. Ohkubo, H. Kitagawa, H. Sakamoto, *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, **13**, 189 (1971)
- 28) EHMO による過酸エステルの計算では $q(O_\beta) > q(O_\alpha)$ である。
- 29) G. Klopman, p. 55 of Ref. 2
- 30a) Y. Ogata, I. Tabushi, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3440 (1961)
- b) B. Plesnicar, M. Taseuski, A. Azman, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 743 (1978); A. Azman, J. Koller, B. Plesnicar, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1107 (1979)
- 31) E.M. Evleth, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1637 (1976); E.M. Evleth, E. Kassab, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7859 (1978)
- 32) C.G. Swain, W.H. Stockmayer, J.T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5426 (1950)

- 33) 井本稔, 有機反応の理論, p. 430 (1961) 井立出版
 34) O. Kikuchi, K. Suzuki, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1086 (1979)
 35) T. Suehiro, A. Kanoya, M. Omori, T. Komori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 668 (1967)
 36) 徳丸克己, 日化誌, **92**, 887 (1971); 有合化, **21**, 164 (1963)
 37) O. Kikuchi, K. Utsumi, K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1399 (1977)
 38) O. Kikuchi, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2421
 39) M.B. Yim, O. Kikuchi, D.E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1869 (1978)
 40) T. Koenig, R.A. Wielesek, J.G. Huntington, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 2283
 41) N.J. Karch, E.T. Koh, B.L. Whitsel, J.M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6729 (1975)

書 評

ナイトロジェン・ファインケミカルズ

— 窒素有機資源の開発と有効利用 —

(化学増刊 79)

大 木 道 則 } 共 編
 金 岡 祐 一 }
 吉 田 善 一 }
 化 学 同 人 発 行
 180 ページ, 2,600 円

大量生産中心の高度成長には限界があることに気付いた化学企業は、競ってファインケミカルズとかスペシャリティーケミカルズへと志向することになったが、実際にはその対象がはっきりしていないという面もあった。本書はその様なファインケミカルズの分野の中で、窒素という元素に着目してまとめたものである。

内容は総論に始まり、N-N化合物の反応性とアミンの塩基性を論じた基礎化学的な2章が続く。窒素化合物の電気・光物性と新しい合成法の2章を間にはさんで、生理活性化合物の各論を扱った4章(モルフィン系鎮痛剤、核酸系物質、抗生物質、合成医薬品)の合わせて9章でなり立っている。本書の中核ともいえる後半の4章は、構造と活性の相関という観点からこれまでの知見をまとめたもので、専門外の者にも読みやすく書かれている。

特に最後の章は約9,000の化合物の部分構造を抽出し、官能基対という概念で統計的にまとめたもので、この手法は分子設計を考える上で医薬品以外にも有効と思われる興味深い内容である。

窒素の精密化学といっても本来その範囲も広い上、基礎の理論化学から合成、物性、生理活性物質と手を広げ過ぎたため、全体像をつかむ上で副題に示されたような編者の意図が必ずしも反映しきれなかったのではないかなという感じがしないでもない。

とはいえ、本書は時宜を得た特集であり、今後の化学の重要な分野になるという点から、医薬品関係の化学者だけでなく、多くの研究者、学生に有益な書であると信じる次第である。

(T. K.)