

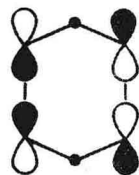
有機反応論

- 上 -

井本 稔・仲矢 忠雄 著

有機反応論(上)

井 本 稔 著
仲 矢 忠 雄



東京化学同人

い もと みづる
井 本 稔

1908 年 京都府に生まれる
1932 年 大阪大学工学部 卒
大阪市立大学名誉教授
専攻 高分子合成化学
工学博士

なか や ただ お
仲 矢 忠 雄

1935 年 大阪府に生まれる
1960 年 大阪市立大学工学部 卒
大阪市立大学工学部 助教授
専攻 高分子合成化学
工学博士

第1版 第1刷 1982年11月20日発行

有機反応論 (上)

© 1982

著 者 井 本 稔
仲 矢 忠 雄
発 行 者 植 本 厚

発 行 株式会社 東京化学同人
東京都文京区千石3丁目36番7号
電話946-5311(代)・振替東京3 84301

整	版	株 式 会 社 宝 晋 齋
印	刷	モリモト印刷株式会社
製	本	株 式 会 社 松 岳 社

Printed in Japan

序

創刊された雑誌“化学”に井本が故上代 昌教授にすすめられて故樋田 龍太郎教授の与えられた“わかりやすい電子説”の題下に有機反応論について連載をはじめたのは1951年4月であった。それは後に共立全書“有機電子論”としてまとめられたが、それから30年の月日がたった。いわゆる有機電子論は美しい体系を次第にもって、多数の有機反応機構を統一づけ、説明しえた。また学生諸君は電子論を理解することで有機化学の姿を系統的に把握することができたともいえよう。しかしいうまでもないことだが、従来の有機電子論には限界があった。極言すれば、Pauling教授の電気陰性度とHammett教授のいわゆるハメット則と、それから共鳴理論だけでもとづくこの理論は定性的に反応機構を説明することができるにすぎず、立体的な反応規制も定量的な反応解析もできなかった。

一方で1952年からの福井謙一教授のフロンティア分子軌道の考え方は、いろいろの有機化学反応を数字で説明することをはじめた。しかもそれは、すべての自然の理法や美しさは対称性 (symmetry) の上に組立てられているものであることを前提としていた。1965年に出たWoodward-Hoffmannの規則はフロンティア分子軌道法の正当性と有効であることを一挙に啓示し、有機反応論の在り方を大きく変えた。たとえばDiels-Alder反応のレジオ選択性はなぜ存在するのか、二重結合へのHClの付加はなぜトランスに起こるのか、など従来の電子論の解きえなかった諸点をフロンティア分子軌道法は容易に、しかも分かりやすく説明しうるのであった。

有機化学徒が従来の有機電子論にとどまる考察で満足する時代はこうして過去のものになってきた。どうしても量子化学的立場に立たねばならない。有機化学の一般教科書も変わってきている。たとえば1976年に出たA. Streitwieser, Jr., C. Heathcock, “Introduction to Organic Chemistry” (Macmillan, New York) や1979年のA. L. Ternary, Jr., “Contemporary Organic Chemistry” (Saunders Co., Philadelphia) を見るとよい。たとえば超共役の現象はもはや CH_3 が $\text{C}\equiv\text{H}_3$ の形をとりうるなどとは書

かれていない。ペリ環状反応を説明するには分子軌道を了解しなければ説明はできないのである。

1981年11月に福井、Hoffmann 両教授はフロンティア分子軌道法が有機化学反応論の姿を大きく変換させたことに対してノーベル化学賞を受けた。

井本は1970年に大阪市立大学から関西大学に移ったが、そのころから古い“有機電子論”を書き直そうと思いはじめた。その準備のためにも、修士課程一年生の諸君の講義のためにも、そういう本を読み合うことにした。いろんな本を読んだ。ウッドワード・ホフマン則と名づけた解説書も2冊使ったが、そのほかに、T. H. Lowry, K. S. Richardson, “Mechanism and Theory in Organic Chemistry” (Harper & Row, New York, 1976); G. Klopman, “Chemical Reactivity and Reaction Paths” (John Wiley & Sons, New York, 1974); 福井謙一, “化学反応と電子の軌道” (丸善, 1976); I. Fleming, “Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions” (John Wiley & Sons, New York, 1976) はとくに井本にとって有用であった。学生諸君と読み合うことで分かったことは、量子化学を学ぶことなしに、分子軌道法の入り口を若干だけ理解すれば、有機反応機構を分子軌道法的に了解できるだろう、ということである。有機化学徒は誰しも量子化学を学ばねばならぬ、と考えている。しかし量子化学または分子軌道法の成書にとりつくと、 $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ の生成論だけで、または原子の構造論だけで、もう本を見るのも嫌になる人が多いはずである。井本だけがそうではないはずである。それを、 H_2 の構造論や生成論を通らないで、分子軌道法とはおよそこういうものだ、とおぼろげながら分かっただけで、有機化学反応機構を分子軌道法的に理解できれば大したことはないか。

30年以前に井本が“有機電子論”を書いたとき、“何も知らないが、分かろうと努力しながら書いてゆけばいいではないか”と自分にいいきかせた。それをもう一度やってみようと考えことにした。しかし実験有機化学徒として過ごしてきた井本にとって分子軌道法は何といっても専門外の領域である。そこで井本は書いた原稿を仲矢にみてもらうことにした。仲矢は原稿を読み、新しい文献を探し出して注意をし、足りないところを書

き足した（そこには仲矢と書き入れてある）。ここでいっておきたいが、他人の原稿を読んで訂正することは至難のことである。本文中の思い違い、誤りは、したがって主として井本の責任である。

以上のような主旨で本書は着手された。そのために第1章で単純Hückel分子軌道法が解説されている。こんな簡単なことだけ了解しておけば、そして、分子軌道とはおよそこんなものか、と考えつけばそれだけで以下は読むことができる、と思うのである。一般有機化学徒がフロンティア分子軌道法を使うのは、おそらく可能である。数学式で表現する概念を有機化学徒は使わない、という井本の考え方は古すぎるかもしれないが、本書はそういう理念の上に立っている。

井本は、一つの理論が広く使われるためには、その理論の結論とするところが一般のすべての学徒たちに実用できるものでなければならぬ、と考えている。有機化学徒は誰でも NMR や IR を使って仕事をするが、そのよって来る詳細の理論を完全に理解する必要はまったくない。量子化学も有機化学徒にとってそのようなものであってこそはじめて広く用いられることになるはずである。フロンティア分子軌道法はまさしくそのような姿をそなえているように井本は考えるのである。

なお告白したいことは、膨大に出てくる諸論文を見とosすることはできなかったという事実である。そこでなるべく総説類にたより、そこから重要のように見える原報にあたることにした。とくにアメリカ化学会の *Accounts of Chemical Research* や、毎年1冊出版される “Organic Reaction Mechanisms” (John Wiley & Sons, New York) を見た。重要のように見えたものと書いたが、その選択が当を得ていたという自信はまったくない。原稿は1980年末にできたが、しかもその後でも多くの重要論文が出た。

書き終わって、私たちが痛切に思うことは、とくに1970年代の後半になって、有機化学反応理論は一種のシュツルム・ウント・ドランクの時代になっているということである。大げさにいえば人々が今こそとばかり好きなことをいいつのっている、という感じさえする。それほど有機化学反応理論はいま大きく旋回しているのである。中心はフロンティア分子軌道

法である。

この本がそこについて行っているか、いないかは私たちには分からないが、しかし、こういう本がいま日本に出るべきことの必然性だけはいってよいと思う。

注意はしたが、思い誤り、報文の多くの読み誤りがあることと思う。とくに割りきって易しく内容を伝えようとした井本の態度は真実を記しえなかった恐れがある。読者諸兄の御叱正を心から乞う次第である。

まず感謝したいのは井本につきあってくれた関西大学工学部応用化学科の修士課程の毎年の学生諸君である。諸君と上掲の成書を読み合うことで本書の骨格がどうやら成立した。また関西大学教授大岩正芳博士は絶えず井本の愚問を扱われた。井本は大岩教授の学部学生に対する数学の講義にまる1年間出席したりした。御迷惑であったことと思う。有難く思わないわけには行かぬ。それから上にあげた成書の著者の方々、とくに福井謙一教授には直接にも御教示を忝なくした。仲矢は大阪市立大学理学部助教授石井廣湖博士に多くの教えをいただいた。私たちは深く謹んで感謝申しあげる。

本書のようなものを東京化学同人社長植木厚氏はこころよく出版しようといわれた。そのことが井本を勇気づけ、勉強させ、執筆させたのであった。

最後に本書の製作を担当して下さった小川政也氏ほかの皆さんに心からのお礼を述べたい。三校になってさえも、書きなおしや訂正をする私たちの我がままはおそらく担当の皆さんを強く傷つけたにちがいないが、いつも気持よく通して頂いたのである。

1982年10月

井 本 稔
仲 矢 忠 雄

目 次

1. 分子軌道とHückel分子軌道法	1
1・1 $2\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}-\text{H}$	1
1・2 共有結合: 結合性 MO と反結合性 MO	5
1・3 ヘリウム分子はなぜ He であって He_2 ではないのか	7
1・4 シグマ結合とパイ結合	10
1・5 等核二原子分子の分子軌道	12
1・6 エチレンの分子軌道	15
1・7 $2s$ AO と $2p$ AO の混成	18
1・8 Hückel 分子軌道法 (HMO) —— 軌道の混合	22
2. 分子軌道の摂動によるエネルギー変化, 硬い酸と塩基, 軟らかい酸と塩基	44
2・1 最も簡単な取扱い	44
2・2 MO の混合によるエネルギー変化の再論	47
2・3 ΔE と反応速度定数の関係	52
2・4 GP 式の簡単な応用例	55
2・5 硬い酸・軟らかい酸, 硬い塩基・軟らかい塩基	59
3. 溶媒の作用	69
3・1 溶媒効果の分子軌道法的取扱い	69
3・2 溶媒効果の熱力学的取扱い	73
3・3 各種溶媒のもつ溶媒効果の経験的表現	80
3・4 Taft-Kamlet の α, β, π^* 尺度	82

3・5	誘電率による θ 尺度	90
3・6	溶媒効果の例——ラジカル重合にて	93
4.	脂肪族における求核置換反応	98
4・1	S_N2 という機構	98
4・2	S_N2 で立体配置が保持されることがありうるか	103
4・3	S_N2' という機構	106
4・4	S_Ni という反応	110
4・5	S_N1 という反応	111
4・6	S_N1 と S_N2 とはまったく別種の反応なのか	115
4・7	隣接基効果と S_N 反応	123
4・8	ビニル基の炭素における求核置換反応	143
4・9	アセチレン炭素における求核置換反応	152
4・10	S_N の反応速度と基質の構造	154
4・11	S_N の反応速度と求核試薬の構造	166
4・12	基質から出てゆく基の構造の作用	179
4・13	反応箇所の二つある求核性試薬による S_N 反応	182
4・14	S_{RN} というラジカルの求核置換反応	193
5.	脂肪族における求電子置換反応	195
5・1	飽和脂肪族化合物における S_E2 および S_Ei という機構	195
5・2	飽和脂肪族化合物における S_E1 という機構	202
5・3	カルボアニオンの生成のしやすさ	206
5・4	ビニルアニオンと S_E 反応	208
5・5	尿素とホルマリンとの反応	212
6.	CH_5^+ というカルボカチオン——章間のひと休み——	216
6・1	酸性度関数 H_0 と超酸	216
6・2	カルベニウムイオンとカルボニウムイオン	218
6・3	CH_5^+ というカルボニウムイオン	223
6・4	固体超酸による反応例	228
7.	付加反応	230
7・1	求電子付加反応 (Ad_E)	230

7・2 シス付加	251
7・3 求核付加反応 (Ad_N)	257
7・4 CO の付加	267
7・5 $\text{C}=\text{C}$ や $\text{C}\equiv\text{N}$ への加水反応	279
7・6 ケテンとイソシアネートの付加	285
8. 脱離反応	292
8・1 β -脱離の種々の型	293
8・2 分子軌道法による E2 の説明	301
8・3 E2 における <i>syn</i> と <i>anti</i> の脱離の実験と理論	307
8・4 E2, E1cB にて脱離基の作用	318
8・5 反応試薬 B: の強さ, 弱さの影響	324
8・6 熱分解による脱離反応	333
9. 芳香環への求電子置換反応	342
9・1 芳香族性	342
9・2 芳香族化合物の例	356
9・3 芳香核のカチオノイド置換	373
9・4 芳香環の求電子置換についての MO 的な考え方	383
9・5 求電子置換反応における ipso-中間体	397
9・6 オルト-およびパラ-置換の生成比に対する隣接基の作用	406
9・7 Hammett 則	408
9・8 芳香環のカチオノイド置換でのラジカル性	419
10. 芳香環への求核置換反応	423
10・1 Ar S_N 機構と S_N1 機構	423
10・2 ベンザイン機構	430
10・3 電子移動を伴う求核置換反応—— $\text{S}_{\text{RN}}1$ 機構	438
10・4 ふたたび Ar S_N 機構について	446
11. 化学反応性——章間のひと勉強——	450
11・1 化学平衡	450
11・2 遷移状態法	455
11・3 核振動と化学反応	461

12. フリーラジカルの生成と反応	466
12・1 フリーラジカルの特徴	466
12・2 フリーラジカルの生成	473
12・3 フリーラジカルだけの反応	497
12・4 フリーラジカルと一般化合物との反応についての基礎的な考え方	512
12・5 フリーラジカルによる水素の引きぬき反応	523
12・6 フリーラジカルの二重結合への付加	539
12・7 酸素酸化反応	555
12・8 フリーラジカルによる芳香族置換反応	570
12・9 磁場とフリーラジカル反応	579

索引

下 巻 目 次

- 13. カルベンとナイトレンの反応
- 14. Hückel と Möbius の芳香環
- 15. 電子環状反応と協奏付加環化反応とキレトロピー
- 16. 転 位 反 応
- 17. 光 化 学 反 応
- 付録 1: 英日小辞典
- 付録 2: 分子軌道法の計算

1

分子軌道と Hückel 分子軌道法

1.1 $2\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}-\text{H}$

はじめに $\text{H}\cdot$ という水素原子が2個集まって、1個の H_2 という水素分子になることを考える。 $\text{H}\cdot$ は、中心に陽核（プロトン、 H^+ ）があって、そのまわりに電子が存在する。電子は、もし粒子と考えるなら、超高速（光の速さの10%くらい）で走りまわっていて、いつどこに存在するかはとても捕えることができない。どこをもっとも多く通りすぎたかの軌跡から、存在確率として、この辺りに何度も存在したのだなあ、と分かるくらいのことである。しかし一方で波動として考えることもできる。存在確率を波を打つようにと考えなおせばよいのだが、現実には、電子が波として存在している証拠に電子線の干渉の姿が写真にうつし出されている。だから電子の状態を（つまりその存在確率やそのエネルギーなどを）示すのに波動関数 ϕ （ファイ）をもってしようというのは了解できることである。たとえば、陽核を中心として、 r なる座標の場所の点 dr に電子が存在する確率（電子1個だから、たとえば、その何百万分の一、何千万分の一、ということ）は一般に $\phi^*(r)\phi(r)dr$ である。 ϕ^* は ϕ の共役複素関数[†] だが、磁場のかからない系では、波動関数は実関数で表すことが可能であるので、

$$\text{電子の } dr \text{ 点の存在確率は } [\phi(r)]^2 dr$$

で与えられる。

こういう波動関数（wave function） ϕ を軌道（orbital）というのである。いま $\text{H}\cdot$ と書くとき $\cdot$ は電子を示すのだが、一つの原子に属する電子（水素原子のときは1個にすぎないが、ヘリウム原子なら2個である）の状態を示す波動関数を原子軌道（または原子軌道関数 atomic orbital, AO）というわけである。

[†] f, g をともに実数とすれば、複素関数 $\phi = f + ig$ と書け、その共役複素関数 $\phi^* = f - ig$ である。それらの積 $\phi^* \times \phi = (f - ig)(f + ig) = f^2 + g^2 = |\phi|^2$ となり正の実数である。（仲矢）

図 1・1 は AO である ϕ と、電子の存在確率すなわち、電子密度 (electron density) の ϕ^2 との関係である。現実的な意味があるのは ϕ^2 である。電子密度は中心の陽子

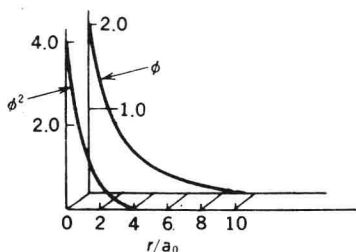


図 1・1(a) H・における ϕ と ϕ^2 との関係
(r は中心点からの距離)



図 1・1(b) ϕ^2 の姿

の付近から ぐんぐん低下して広がってゆく。しかし図 1・2 に見るように、動径分布 (radial distribution) は、 a_0 なる点で最も大きい。つまりこの半径 a_0 のところ

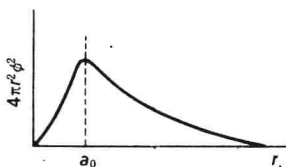


図 1・2 水素原子の動径分布関数の変化

にある (あるいは $a_0 + dr$ という厚さをもつところの 極度に薄い水素原子の球の皮を考えたでもいいだろう) 電子密度の合計が最も大きい。あるいは半径 a_0 のところにあるという電子の割合が最も大きい、というべきか。この距離 a_0 を Bohr の半径というが、水素原子では 53 pm である†。

そこで水素原子は図 1・3 のように書かれる。球のような形で方向性はまったく存在しない。そしてこれを 1s 軌道 という。



図 1・3 水素原子

1s 軌道というのは、主量子数が 1 で、角運動量が零 (軌道角運動量 $l=0$ ということ) である波動関数のことである。図 1・1 から分るが、 ϕ の広がりには 1s に

† pm (ピコメートル) = 10^{-12} m, 1 Å は 10^{-10} m なので 10 Å = 1 nm (ナノメートル) であり、したがって 53 pm = 0.53 Å = 0.053 nm である。

あつては図1・4である。

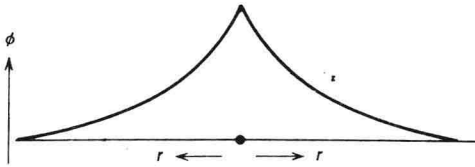


図1・4 H・原子の ϕ の広がり

さて $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}:\text{H}$ (すなわち $\text{H}-\text{H}$, H_2) という変化はこの ϕ が二つ近づくことである。当然, この ϕ が重なり合う (overlap) のである。 H_2 分子の核間距離は 74 pm と実測されているから, ボーア半径 a_0 の内側にまで互いに重なり合わねばならぬ (図1・5)。

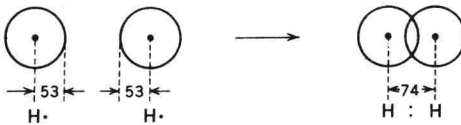


図1・5 $2\text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ (数字の単位は pm)

ここで重要なことは, この重なり合いに二つの仕方があるということである。

1) 1s 軌道が互いに波動を強化するように重なり合う。

図1・6だが, 見ていただくと分かることである。互いに強めあっている。分かりやすく, 符号 + 同士 (符号 - 同士でもいいわけである) としておく。つまり, 同符号同士 (+ +, または - -) 重ね合わせると, 陽核と陽核との間に電子がある確率が大きくなって両方の陽核の引力を受けエネルギーが下がって結合するのである。

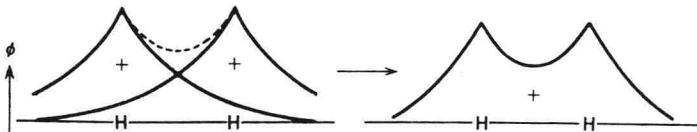


図1・6 同符号の ϕ の重なり合い (で MO の ϕ となる) (ϕ のことはすぐ後に出る)

2) 1s 軌道が互いに波動を弱めるように重なり合う。

それは図1・7のようになるほかはないが, いずれにしても こういう重なり合いは当然のこととして考えられる。

中心点の陽核を結ぶ線より上の ϕ を + とし, 下の ϕ を - とするとよく分かる。

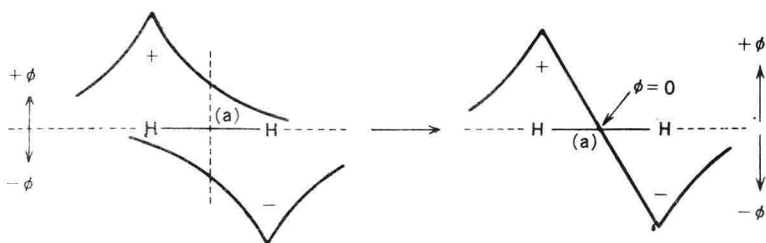


図 1・7 違った符号同士の重なり合い (で MO の ϕ となる)

が、(a) 点では + と - と打消しあって、 $\phi=0$ になってしまう。 $\phi^2 dr$ はその点での電子の存在確率であることを考えてほしい。ここで整理しよう。

a) 図 1・6 では、まさしく図 1・5 のような重なり合いが起こったのである。つまりもう一度書き直すと図 1・8 である。そして二つの電子は図 1・6 に示すように、二つの陽核のまわりに、陽核の間にも存在している。二つの電子には区別はない。ここで分子軌道 (分子軌道関数, molecular orbital, MO) の概念が生まれてくる。



図 1・8 $(+1s) + (+1s)$ (ここで・は陽核を示す)

分子軌道というのは、分子の中にある電子の状態を示す波動関数である。 ϕ (プサイ) で示すことにすると、 H_2 分子の ϕ は図 1・6 の右側のような、 ϕ と距離との関係を持ち、大いに割りきって図 1・8 の右側のような形の広がりをもっていると考えることができる。

そして最も大事なことは

$$\phi_1 = \phi_A(1s) + \phi_B(1s) \quad (1)$$

という関係で示しうるとしよう、ということである。 ϕ_A は一方の H・原子の AO という関数、 ϕ_B は他方の H・原子の AO である。実は同じものに違いないが、同符号の + 同士の重なり合い、ということになる。この (1) 式を立てる、ということとは ϕ をこういう考え方で扱おうとする、ということでもある。ただ加え算するのであるから、つまり一次的に線形に扱うのだから、原子軌道の線形結合法 (linear combination of AO, 略して LCAO 法) というのである。

b) 図 1・7 ではよほど違う。真ん中で電子密度がなくなるのだから、図 1・9 のようになって実際の重なり合い、はなくなってしまう。この分子軌道 ϕ は (2) 式である。1s という AO を + と - で重ねようとしたのだから、

図 1・9 $(+1s) + (-1s)$

$$\psi_2 = \phi_A(1s) - \phi_B(1s) \quad (2)$$

であるに違いない。中間の重なるところは図 1・7 が示すように + と - で消し合っ
て無くなる。負の重なり合い (negative overlapping) などといわれるわけである。

分子の電子構造を知るもう一つの近似法は原子価結合法 (valence bond method, VB 法) である。それはたとえば東¹⁾ が本文の分子軌道 (MO) 法に比べて、VB 法の姿を分かりやすく書いている。つまり、核と電子からできている原子が 2 個あって、互いに近づいてくるとき、電子の行動がどのようなものであれば、同種の + 電荷の反発によって離れようとする 2 個の核をひき留めて、ある平衡位置という近さに保つことができるかを考える方法である。これに対して MO 法は本文に記したように、原子核は初めから、ちゃんと一定の場所に置かれ、その後で価電子を多中心の分子軌道にはめこもうとする。この VB 法についてはやや詳しく章末に仲矢により補注として書いてある (41 ページ参照)。

1・2 共有結合: 結合性 MO と反結合性 MO

水素分子の解離エネルギーは 432 kJ mol^{-1} であることが実測されている。



$1 \text{ eV} = 96.487 \text{ kJ mol}^{-1}$ なので、 4.48 eV に当たる。これは水素原子の二つが図 1・8 のような重なり合いをすることによって 4.48 eV の安定化エネルギーを得た、いいなおすと安定な一つの分子になったことを示している。共有結合 (covalent bond) というのはこういうふうに、二つの電子を二つの原子が共有することによって、一つの結合をつくる結果を示している。同時にこの ψ という MO を結合性分子軌道 (bonding MO) という。一重結合のことをシグマ結合 (σ bond) というが、この結合性 MO の符号を 1σ といえば簡便である。1 は $1s$ の AO からできた MO であることを示す。

図 1・10 はよく見る曲線である。下線は二つの $\text{H} \cdot$ が近づいて (右から左へ)、次第に安定化してゆく姿を示している。74 pm の核間距離が最も安定で、それよりももっと近づくと、こんどは反発力で急激に不安定になってゆく。 ψ_1 という (1) 式の MO のもつエネルギーの核間距離による変化と考えてもよい。

図 1・10 の上の曲線は、 $\text{H} \cdot$ が近よれば近よるほど不安定になる。これは図 1・9

1) 東 健一, 化学教育, 28, 313 (1980).